

ANDRZEJ DUBINIEWICZ¹⁾

STATE OF PRESERVATION OF CARBONATE AGGREGATES IN ALKALINE ENVIRONMENT

STAN ZACHOWANIA KRUSZYW WĘGLANOWYCH W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

STRESZCZENIE. W artykule przedstawiono ocenę stanu zachowania kruszyw budowlanych uzyskiwanych ze zróżnicowanych litologicznie skał węglanowych po 100 dniach ich zanurzenia w roztworze 1M NaOH w temperaturze pokojowej. W badanych kruszywach nie zaobserwowano przejawów reakcji alkalicznej w postaci dedolomityzacji ani śladów rozpuszczania krzemionki, uległy one natomiast spękanom. W płaszczyznach bliźniaczych dolomitu znajdującego się w kruszywach dolosparytowych doszło do utlenienia minerałów nieprzezroczystych. Ustalono, że kruszywa pochodzące z kambryjskich zdolomityzowanych wapieni sparytowych, dewońskich dolomikrytów, dolosparytów, biomikrytów, zdolomityzowanych wapieni mikrytowych, karbońskich pelbiosparytów i jurajskich biomikrytów są chemicznie stabilne w środowisku alkalicznym.

SŁOWA KLUCZOWE: chemiczna stabilność kruszywa, kruszywo budowlane, reakcja alkalia-kruszywo (AAR), reaktywność alkaliczna, skały węglanowe.

ABSTRACT. The article presents assessment of construction aggregates obtained from lithologically varied carbonate rocks in terms of their preservation after 100 days of immersion in 1M NaOH solution at room temperature. Aggregates showed no indication of alkali reaction in the form of dedolomitization or silica dissolution. However, it was observed that the aggregate grains had cracked. Oxidation of opaque minerals occurred in the twinning planes of dolomite found in dolosparite aggregates. It was determined that aggregates obtained from Cambrian dolomitized sparites, Devonian dolomicroites, dolosparites, biomicrites, dolomitized micrites, Carboniferous pelbiosparites and Jurassic biomicrites are chemically stable in alkaline environment.

KEYWORDS: alkali-aggregate reaction (AAR), alkali reactivity, carbonate rocks, chemical stability of aggregates, construction aggregate.

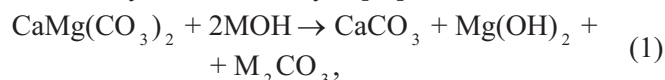
DOI: 10.7409/rabdim.021.024

¹⁾ Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Adama Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; dubiniewicz@agh.edu.pl

1. WSTĘP

Beton jest najczęściej wykorzystywanym materiałem budowlanym na świecie. Projektowana trwałość niektórych wykonywanych z niego konstrukcji budowlanych wynosi ponad 100 lat [1-3]. Do zjawisk wpływających na pogorszenie trwałości betonu należy m.in. reakcja alkalia-kruszywo (AAR), uznawana za jedną z głównych przyczyn deterioracji betonu [4]. Zachodzi ona pomiędzy niektórymi składnikami mineralnymi kruszyw i alkaliami pochodzącymi z cieczy porowej betonu. W kruszywach zawierających reaktywne formy krzemionki (np. opal, chalcedon, kwarc w stanie naprężen, krystobaliti i trydymit) dochodzi do reakcji alkalia-krzemionka (ASR). Kruszywa węglanowe narażone są dodatkowo na reakcję alkalia-węglany (ACR). Pierwszy typ reakcji alkalia-kruszywo, w związku z powszechną obecnością minerałów z grupy krzemionki we wszystkich rodzajach skał, występuje w betonach znacznie częściej niż alkaliczna reakcja węglanowa. Od 1957 r., kiedy to reakcja alkalia-węglany została po raz pierwszy opisana przez Swensona [5], jej szkodliwe skutki zostały zidentyfikowane w kilku miejscach na świecie [6]. W świetle najnowszych badań [7, 8] reakcja alkalia-węglany jest w rzeczywistości odmianą reakcji alkalia-krzemionka, a przyczyną jej występowania jest znajdująca się w kruszywach węglanowych reaktywna krzemionka. Za podatne na nią uznaje się kruszywa uzyskiwane z wapieni zdolomityzowanych o teksturze porfirotopowej, w których euhedralne romboedry dolomitu (25-50 μm) rozproszone są w matrycy mikrytowej, zawierające od 40% do 90% dolomitu oraz od 5% do 25% składników nierozpuszczalnych, zwłaszcza niestabilne przy kontakcie z alkaliimi formy krzemionki i minerały ilaste [6, 9-13], które, jak podaje López-Buendía i in. [14], także reagują z alkaliimi. W przeciwieństwie do reakcji alkalia-krzemionka, reakcji alkalia-węglany nie da się ograniczyć przez zastosowanie niskoalkalicznego cementu, dodatków i domieszek do betonu. Ilość powstającego żelu alkaliczno-krzemionkowego jest mniejsza niż przy typowej reakcji alkalia-krzemionka, co nie tłumaczy szybkiego tempa zachodzenia alkalicznej reakcji węglanowej i jej szkodliwych skutków [6, 15].

W środowisku alkalicznym w kruszywach węglanowych zawierających dolomit dochodzi do jego dedolomityzacji i powstania nowych faz mineralnych [16]:



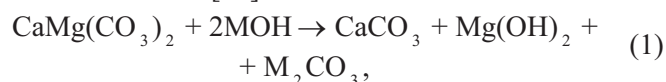
gdzie: M to jony Na^+ i K^+ pochodzące z cieczy porowej betonu

(dolomit + roztwór wodorotlenku alkalicznego → kalcyt + brucyt + węglan alkaliczny).

1. INTRODUCTION

Concrete is the most widely used building material in the world. Design service life of some concrete structures exceeds 100 years [1-3]. Alkali-aggregate reaction (AAR) is a phenomenon that affects concrete durability and is considered one of the primary causes of concrete deterioration [4]. The reaction occurs between certain mineral components of aggregates and alkaline concrete pore solution. Aggregates that contain reactive forms of silica (opal, chalcedony, strained quartz, cristobalite, tridymite) are prone to alkali-silica reaction (ASR). Carbonate aggregates are additionally susceptible to alkali-carbonate reaction (ACR). Due to the fact that silica minerals are widespread in all types of rocks, the former of the alkali-aggregate reaction types is considerably more frequent than the alkali-carbonate reaction. The alkali-carbonate reaction was first described in 1957 by Swenson [5]. Since then, its damaging effects have been identified in several locations around the world [6]. In the light of recent research [7, 8], the alkali-carbonate reaction is actually a variant of alkali-silica reaction, since it is caused by reactive silica found in carbonate aggregates. Aggregates that are considered susceptible to alkali-carbonate reaction include aggregates obtained from dolomitic limestones with porphyrotopic texture, in which euhedral dolomite rhombs (25-50 μm) are dispersed in micrite matrix, containing 40% to 90% of dolomite and 5% to 25% of insoluble contents, especially containing forms of silica that are unstable at contact with alkalis, or containing clay minerals [6, 9-13], which are also alkali-reactive, as stated by López-Buendía et al. [14]. In contrast to alkali-silica reaction, the alkali-carbonate reaction in concrete may not be limited through the use of low-alkali cement, additives or admixtures. The quantity of created alkali-silica gel is lower than in the case of typical alkali-silica reaction, which does not explain the high rate of alkali-carbonate reaction and its damaging consequences [6, 15].

In an alkaline environment, carbonate aggregates containing dolomite undergo dedolomitization and new mineral phases are formed [16]:



where: M signifies Na^+ and K^+ ions from concrete pore solution

(dolomite + alkali hydroxide solution → calcite + brucite + alkali carbonate).

W dalszej kolejności węglan alkaliczny ulega rozpuszczeniu i reakcji z portlandytem Ca(OH)_2 , co prowadzi do regeneracji alkaliów w betonie [17]:



Obie reakcje trwają aż do całkowitego rozpadu dolomitu. Dedolomityzacja przyczynia się do wzrostu porowatości kruszyw, ponieważ objętość powstałych faz mineralnych jest mniejsza niż objętość substratów reakcji [17]. Rozpad dolomitu nie powoduje zatem ekspansji betonu [17-19]. Sprzyja on jednak łatwiejszemu dostępowi roztworów porowych do znajdującej się wewnątrz ziaren kruszyw krzemionki i minerałów ilastych, inicjując, głównie wskutek rozpuszczania reaktywnej krzemionki, wystąpienie węglanowej reakcji alkalicznej.

Pomimo że kruszywa uzyskiwane ze skał węglanowych charakteryzują się dobrymi właściwościami fizyczno-mechanicznymi i stanowią wysokiej klasy surowiec do produkcji betonu [20, 21], w Polsce istnieją obawy dotyczące przydatności tych kruszyw związane między innymi z ich potencjalnie małą odpornością na działanie alkaliów [22]. Celem niniejszej pracy jest ocena stanu zachowania krajowych kruszyw pochodzących ze zróżnicowanych litologicznie skał węglanowych w środowisku alkalicznym. Do ustalenia odmian analizowanych kruszyw oraz identyfikacji ich reaktywnych składników mineralnych wykorzystane zostały badania petrograficzne. Analizę zmian mikrostrukturalnych wykonano na próbkach kruszyw po ich zanurzeniu w roztworze alkalicznym.

2. MATERIAŁY I METODYKA

Do badań wytypowano 8 rodzajów kruszyw budowlanych o uziarnieniu 8-16 mm, produkowanych ze skał węglanowych kambryjskich, dewońskich, karbońskich oraz jurajskich, których złoża znajdują się w południowej i środkowej Polsce. Badania petrograficzne analizowanych kruszyw zostały wykonane na płytkach cienkich odkrytych przy użyciu mikroskopu do światła przechodzącego JENAPOL (Carl Zeiss Jena) z kamerą cyfrową Nikon DS-Fi1. Badanie stanu ich zachowania w środowisku alkalicznym przeprowadzono w warunkach laboratoryjnych określonych w normie ASTM C586-05 [23]. Kruszywa zostały zanurzone w roztworze 1M NaOH w temperaturze pokojowej na 100 dni, a następnie wykorzystane do analizy zmian mikrostrukturalnych wywołanych działaniem alkaliów na płytkach cienkich odkrytych.

3. WYNIKI

3.1. OPIS PETROGRAFICZNY KRUSZYW

Obserwacje petrograficzne wykorzystywane są do wstępnej oceny reaktywności alkalicznej kruszyw. Procedury tych badań przedstawione zostały w normie ASTM C295/C295M-19 [24]

Subsequently, alkali carbonate dissolves and reacts with portlandite Ca(OH)_2 , leading to regeneration of alkalis in concrete [17]:



Both reactions progress to the point of complete decomposition of dolomite. Dedolomitization increases porosity of aggregates, as the volume of newly formed phases is lower than the volume of reaction substrates [17]. Therefore, dedolomitization is not responsible for concrete expansion [17-19]. However, it facilitates access of pore solutions to silica and clay minerals found within aggregate grains, thus initiating alkali-carbonate reaction, mainly due to dissolution of reactive silica.

While aggregates obtained from carbonate rocks are generally characterized by good physical and mechanical properties and serve as quality material for concrete production [20, 21], in Polish conditions there are certain concerns regarding their usability, related to – among other factors – their potentially low resistance to alkali-aggregate reactions [22]. The aim of this work is to assess Polish aggregates obtained from lithologically varied carbonate rocks in terms of their preservation in alkaline environment. The types of aggregates used and their reactive mineral components were identified by means of petrographic analysis. Microstructural changes were analyzed in aggregate samples after their immersion in alkaline solution.

2. MATERIALS AND METHODOLOGY

The research encompassed 8 selected aggregates (of grading 8-16 mm) produced from Cambrian, Devonian, Carboniferous and Jurassic carbonate rocks, whose deposits are located in Southern and Central Poland. Petrographic analysis of the aggregates was conducted on uncovered thin sections using a polarized transmitted light microscope JENAPOL (Carl Zeiss Jena) with digital camera Nikon DS-Fi1. Assessment of alkali reactivity of aggregates was performed under laboratory conditions specified in the ASTM C586-05 standard [23]. The aggregates remained immersed in 1M NaOH solution at room temperature for 100 days. Subsequently, uncovered thin sections of such aggregate grains were used for analysis of microstructural changes caused by alkaline environment.

3. RESULTS

3.1. PETROGRAPHIC DESCRIPTION OF AGGREGATES

Petrographic observations are used for preliminary assessment of alkali reactivity of aggregates. Their procedures

oraz dokumencie RILEM AAR-1.1 [25]. Dotyczą one przede wszystkim identyfikacji reaktywnych składników mineralnych. W kruszywach będących przedmiotem badań ich udział określono metodą punktowej analizy ilościowej. Ustalono, że skały węglanowe, z których są one pozyskiwane, charakteryzują się zróżnicowanym wykształceniem litologicznym i zgodnie z klasyfikacją Folka [26] są to zdolomityzowane wapienie sparytowe, dolomikryty, dolosparyty, biomikryty (3 rodzaje), zdolomityzowane wapienie mikrytowe oraz pelbiosparyty.

W kruszywach z kambryjskich zdolomityzowanych wapieni sparytowych (Rys. 1) masę podstawową stanowią kryształy anhedralnego kalcytu (0,03-1,30 mm) i dolomitu (0,03-0,17 mm), pomiędzy którymi obecny jest autigeniczny kwarc (0,02-0,21 mm) i minerały nieprzezroczyste (0,02-0,18 mm). Kruszywa z dewońskich dolomikrytów (Rys. 2) zbudowane są z dolomitowej masy mikrytovej, w której znajdują się subhedralne romboedry dolomitu (0,08-0,35 mm), detrytyczny kwarc (0,005-0,08 mm), minerały nieprzezroczyste (0,005-0,09 mm) oraz ziarna mikroklinu (do 0,07 mm). Zaobserwowano w nich także mogące reagować z alkaliarnymi minerały ilaste (0,01-0,11 mm), które stanowią około 0,20% obj. Tło skalne przecinają bimineralne żyłki wypełnione wewnątrz kwarcem, a od zewnątrz kalcytem. Mają one do 0,15 mm szerokości, przy grubości kwarcowego wypełnienia w zakresie 0,04-0,08 mm.

are specified in the ASTM C295/C295M-19 standard [24] and the RILEM AAR-1.1 document [25]. They primarily pertain to identification of reactive minerals. Content of reactive minerals in the aggregates analyzed in the research was determined by means of point-counting method. It was established that carbonate rocks from which the aggregates were produced were characterized by various lithological formation and, according to the Folk classification [26], they included: dolomitized sparites, dolomicrites, dolosparites, biomicrites (3 types), dolomitized micrites and pelbiosparites.

In the Cambrian aggregates of dolomitized sparites, the rock matrix is composed of anhedral calcite (0.03-1.30 mm) and dolomite (0.03-0.17 mm) – Fig. 1. Authigenic quartz (0.02-0.21 mm) and opaque minerals (0.02-0.18 mm) are also found. Aggregates of Devonian dolomicrites (Fig. 2) are made up of dolomicrite matrix with embedded subhedral dolomite rhombs (0.08-0.35 mm), detrital quartz (0.005-0.08 mm), opaque minerals (0.005-0.09 mm) and microcline grains (up to 0.07 mm). Potentially alkali-reactive clay minerals (0.01-0.11 mm) were also observed, constituting approx. 0.20% of volume. Rock matrix is cut by veins filled with quartz in the middle and calcite on the sides. Their width is up to 0.15 mm, while the width of the quartz filling varies from 0.04 to 0.08 mm.

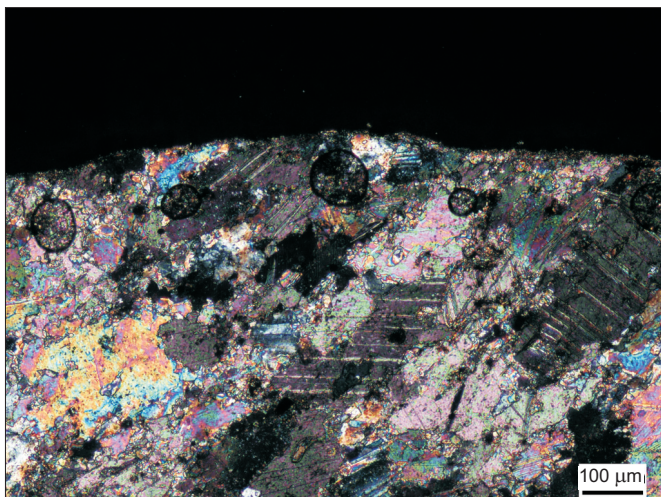


Fig. 1. Microphotograph of the dolomitized sparite. Transmitted light, crossed polars

Rys. 1. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym zdolomityzowanego wapienia sparytowego. Polaryzatory skrzyżowane

Kruszywa z dewońskich dolosparytów (Rys. 3) składają się z subhedralnych romboedrów dolomitu osiągających rozmiary od 0,02 mm do 0,53 mm i reliktywnego dolomikrytu, w którym

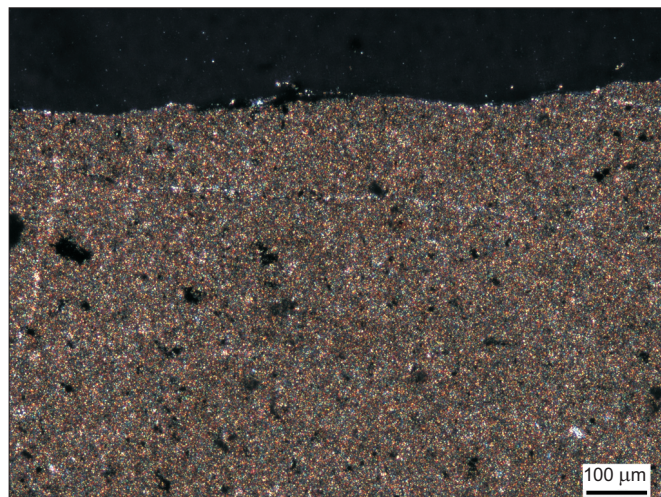


Fig. 2. Microphotograph of the dolomicrite. Transmitted light, crossed polars

Rys. 2. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym dolomikrytu. Polaryzatory skrzyżowane

Aggregates of Devonian dolosparites (Fig. 3) are constituted by subhedral rhombs of dolomite in sizes ranging from 0.02 mm to 0.53 mm and relict dolomicrite, in which

obecne są minerały nieprzezroczyste (0,005-0,09 mm) i detrytyczny kwarc (0,02-0,06 mm). W masie mikrytovej dewońskich kruszyw biomikrytowych I (Rys. 4) występują skalfikowane bioklasty (0,05-2,40 mm), peloidy (0,04-0,40 mm), detrytyczny kwarc (0,01-0,05 mm), a także minerały nieprzezroczyste (0,07-0,73 mm). Reaktywnym alkalicznie składnikiem tych kruszyw jest chalcedon (0,07-0,13 mm) obecny w udziale około 2,20% obj., który tworzy kongrecje w tle skalnym. Skały uległy selektywnej dolomityzacji i poprzecinane są wypełnionymi krystalicznym kalcytem spękaniem i kawernami o zmiennej szerokości pomiędzy 0,03 mm a 0,73 mm.

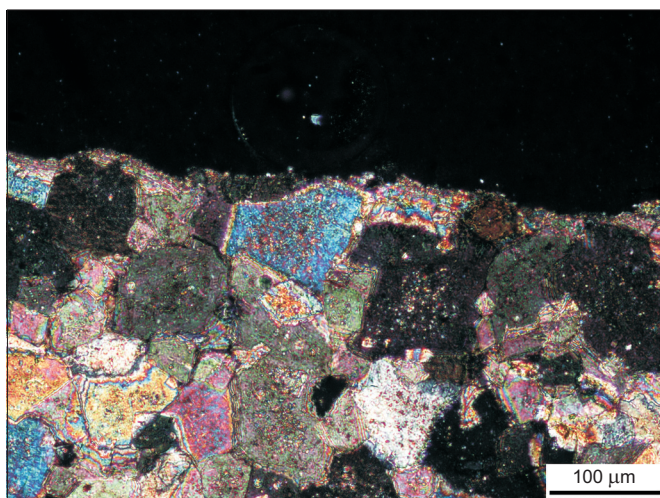


Fig. 3. Microphotograph of the dolosparite. Transmitted light, crossed polars

Rys. 3. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym dolosparytu. Polaryzatory skrzyżowane

W drugiej odmianie dewońskich kruszyw biomikrytowych (Rys. 5) bioklasty, które także uległy kalcyfikacji, znajdują się w mikrytovej, podrzędnie mikrosparytovej masie podstawowej, a ich wielkość waha się od 0,04 mm do 4,77 mm. W tle skalnym poza tym obecne są subhedralne romboedry dolomitu (0,03-0,18 mm) oraz detrytyczny kwarc (0,03-0,07 mm) i minerały nieprzezroczyste (0,01-0,06 mm). W masie mikrytovej kruszyw z jurajskich wapieni biomikrytowych III (Rys. 6) występują skalfikowane bioklasty, których wielkość waha się od 0,04 mm do 0,85 mm, minerały nieprzezroczyste (0,04-0,13 mm) i autigeniczny kwarc (0,02-0,14 mm). Ponadto stwierdzono w nich obecność składników mogących powodować reakcję alkaliczną, przede wszystkim tworzącego kongrecje chalcedonu (0,08-0,15 mm) oraz minerałów ilastych (0,005-0,03 mm), które stanowią odpowiednio około 1,10% obj. i 0,10% obj.

W kruszywach z dewońskich zdolomityzowanych wapieni mikrytowych euhedralne romboedry dolomitu (0,03-0,40 mm)

opaque minerals (0.005-0.09 mm) and detrital quartz (0.02-0.06 mm) are observable. The micrite matrix of Devonian biomicrites I (Fig. 4) is composed of calcified bioclasts (0.05-2.40 mm), peloids (0.04-0.40 mm), detrital quartz (0.01-0.05 mm) and opaque minerals (0.07-0.73 mm). The alkali-reactive component of these aggregates is chalcedony (0.07-0.13 mm), making up nodules in the rock matrix. Content of chalcedony is approx. 2.20% of volume. Rocks are partially dolomitized. Rock matrix is cut by fractures and caverns filled with sparry calcite. Their width ranges from 0.03 mm to 0.73 mm.

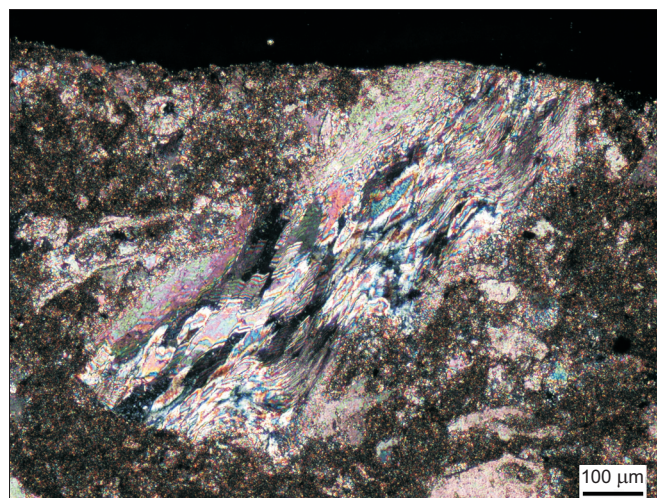


Fig. 4. Microphotograph of the biomicroite I. Transmitted light, crossed polars

Rys. 4. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu I. Polaryzatory skrzyżowane

In biomicroite II, the second type of Devonian biomicroite aggregate (Fig. 5), calcified bioclasts occur in micrite, subordinately microsparite matrix. Their size ranges from 0.04 mm to 4.77 mm. Moreover, there are also subhedral dolomite rhombs (0.03-0.18 mm), detrital quartz (0.03-0.07 mm) and opaque minerals (0.01-0.06 mm) observable in the rock matrix. The micrite matrix of Jurassic biomicroitic limestone aggregates (biomicroites III) (Fig. 6) contains calcified bioclasts – whose size ranges from 0.04 mm to 0.85 mm – opaque minerals (0.04-0.13 mm) and authigenic quartz (0.02-0.14 mm). Moreover, components that may cause alkaline reactions were observed: nodules of chalcedony (0.08-0.15 mm) and clay minerals (0.005-0.03 mm), which constitute approx. 1.10% and 0.10% of volume, respectively.

In aggregates produced from Devonian dolomitized micrites (Fig. 7), euhedral dolomite rhombs (0.03-0.40 mm) are dispersed in micrite matrix. Moreover, opaque minerals

rozproszone są w masie mikrytowej (Rys. 7). Obecne są w niej także minerały nieprzezroczyste (0,01-0,07 mm), detrytyczny kwarc (0,02-0,07 mm) oraz bioklasty (0,06-2,94 mm). Tło skalne przecinają wypełnione krystalicznym kalcytem spękania o szerokości 0,01-0,08 mm. W karbońskich kruszywach z pelbiosparytów (Rys. 8) peloidy i bioklasty, które mają rozmiary od 0,02 mm do 2,13 mm i od 0,07 mm do 2,17 mm, znajdują się w kalcytowo-dolomitowym cemencie sparytowym. Ponadto obecny jest w nim detrytyczny kwarc (0,02-0,14 mm), minerały nieprzezroczyste (0,02-0,06 mm) oraz alkalicznie reaktywne kongrecje chalcedonu (0,06-1,00 mm) w udziale około 1,30% obj.

(0.01-0.07 mm), detrital quartz (0.02-0.07 mm) and bioclasts (0.06-2.94 mm) are present. Rock matrix is cut by fractures (0.01-0.08 mm in width) filled with sparry calcite. In aggregates of Carboniferous pelbiosparites (Fig. 8), peloids and bioclasts – in sizes from 0.02 mm to 2.13 mm and from 0.07 mm to 2.17 mm, respectively – are embedded in calcite-dolomite sparite cement. Moreover, detrital quartz (0.02-0.14 mm), opaque minerals (0.02-0.06 mm) and alkali-reactive nodules of chalcedony (0.06-1.00 mm, making up approx. 1.30% of volume) are observable.

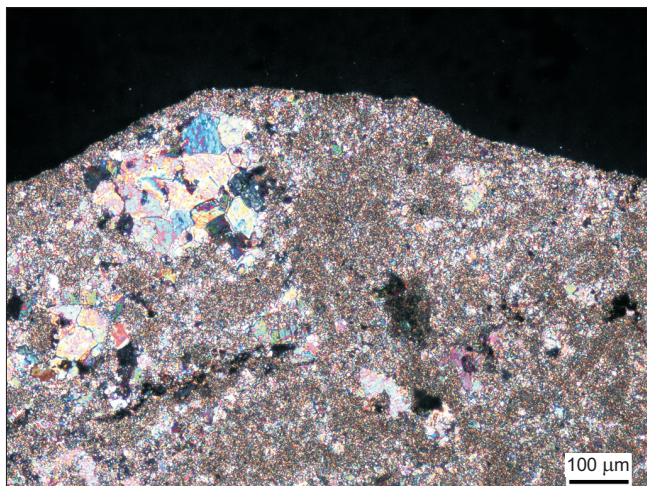


Fig. 5. Microphotograph of the biomicrite II. Transmitted light, crossed polars

Rys. 5. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu II. Polaryzatory skrzyżowane

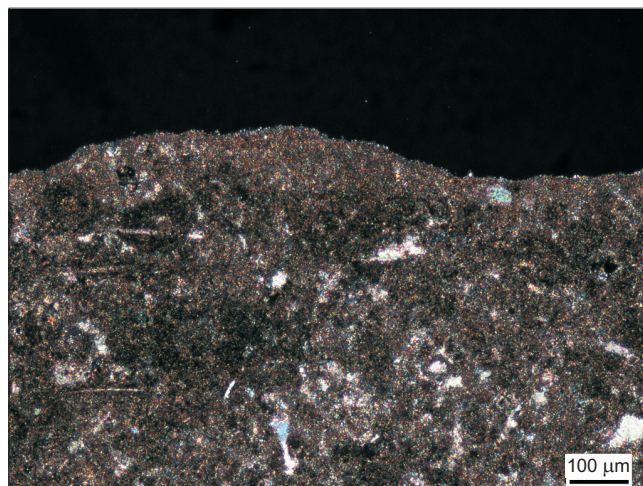


Fig. 6. Microphotograph of the biomicrite III. Transmitted light, crossed polars

Rys. 6. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu III. Polaryzatory skrzyżowane

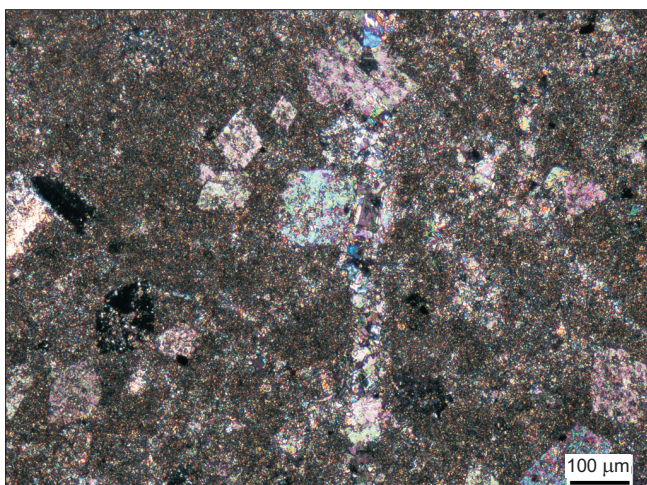


Fig. 7. Microphotograph of the dolomitized micrite. Transmitted light, crossed polars

Rys. 7. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym zdolomityzowanego wapienia mikrytowego. Polaryzatory skrzyżowane

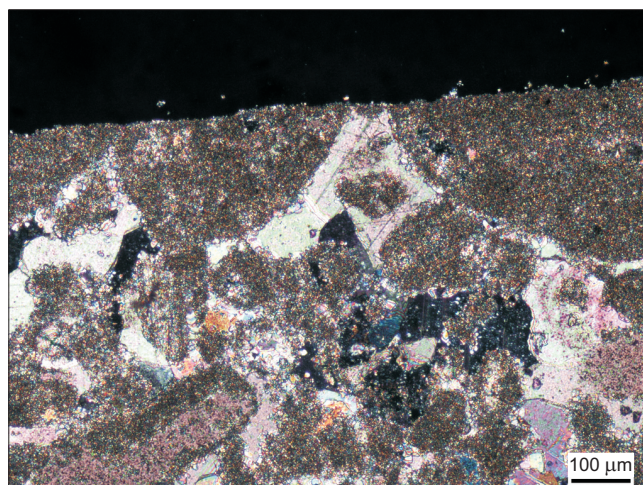


Fig. 8. Microphotograph of the pelbiosparite. Transmitted light, crossed polars

Rys. 8. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym pelbiosparytu. Polaryzatory skrzyżowane

3.2. ZMIANY MIKROSTRUKTURALNE W KRUSZYWACH

Przykłady zmian mikrostrukturalnych w kruszywach zostały przedstawione na Rys. 9-16. Pod wpływem ekspozycji na działanie 1M NaOH ziarna kruszyw uległy spękanom.

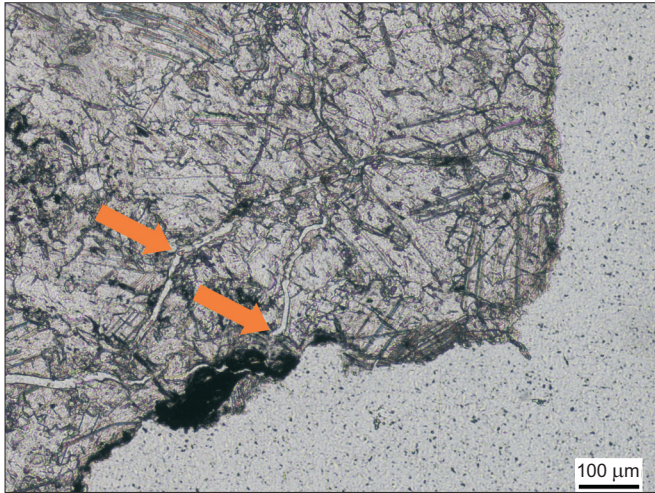


Fig. 9. Microphotograph of the dolomitized sparite. The cracks (indicated by arrows) run in the outer part of grain. Transmitted light, one polarizer

Rys. 9. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym zdolomityzowanego wapienia sparytowego. Spękania (strzałki) biegnące w zewnętrznej części ziarna. Jeden polaryzator

3.2. MICROSTRUCTURAL CHANGES IN AGGREGATES

Examples of microstructural changes in aggregates are shown in Figs 9-16. Due to immersion in 1M NaOH, cracking of aggregate grains occurred.

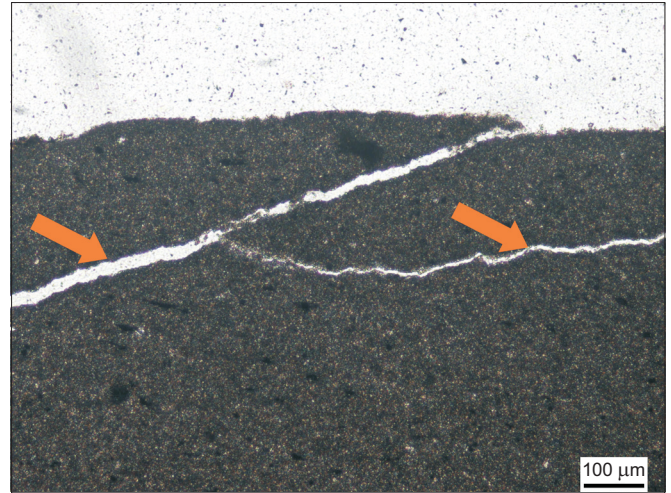


Fig. 10. Microphotograph of the dolomicrite. The cracks (indicated by arrows) run in the outer part of grain. Transmitted light, one polarizer

Rys. 10. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym dolomikrytu. Spękania (strzałki) biegnące w zewnętrznej części ziarna. Jeden polaryzator

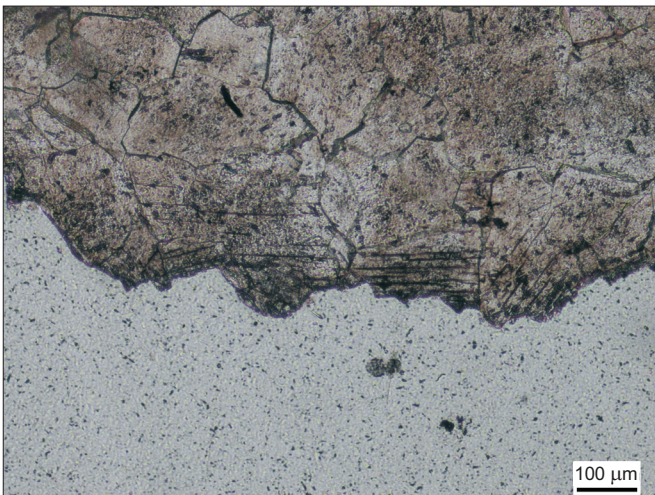


Fig. 11. Microphotograph of the dolosparite. The oxidized opaque minerals in the twinning planes in dolomite. Transmitted light, one polarizer

Rys. 11. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym dolosparytu. Utlonione minerały nieprzezroczyste w płaszczyznach bliźniaczych dolomitu. Jeden polaryzator

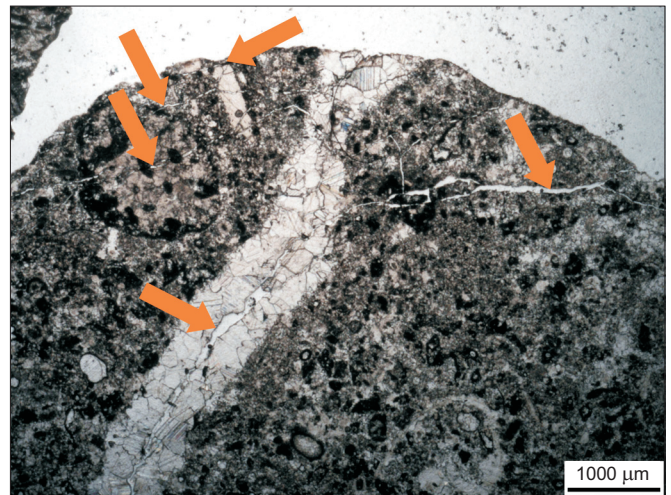


Fig. 12. Microphotograph of the biomicroite I. The cracks (indicated by arrows) run in the outer part of grain and within calcite vein. Transmitted light, one polarizer

Rys. 12. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu I. Spękania (strzałki) biegnące w zewnętrznej części ziarna i wzdłuż kalcytowej żyłki. Jeden polaryzator

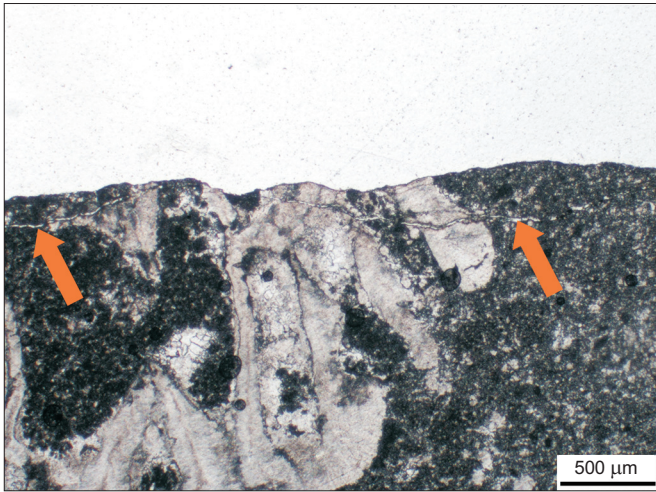


Fig. 13. Microphotograph of the biomicrite II. The cracks (indicated by arrows) run parallel to the grain edge. Transmitted light, one polarizer

Rys. 13. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu II. Spękania (strzałki) biegnące równoległe do krawędzi ziarna. Jeden polaryzator

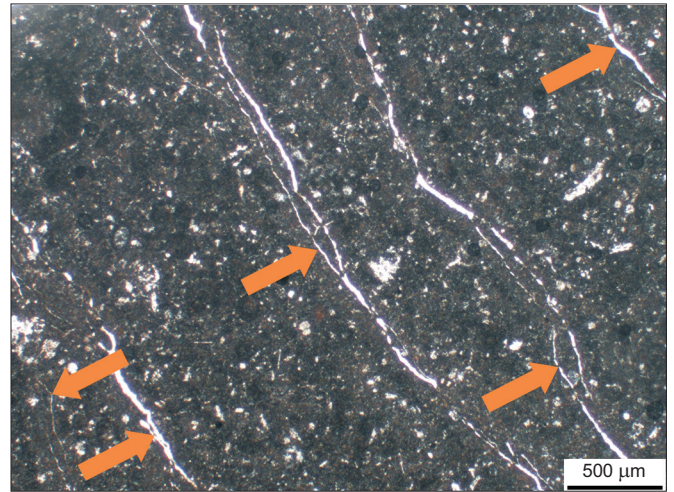


Fig. 14. Microphotograph of the biomicrite III. The cracks (indicated by arrows) run in the inner part of grain. Transmitted light, one polarizer

Rys. 14. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym biomikrytu III. Spękania (strzałki) biegnące wewnątrz ziarna. Jeden polaryzator

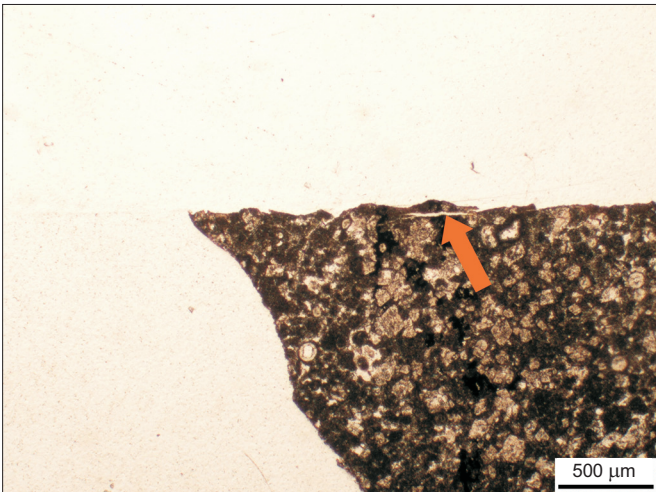


Fig. 15. Microphotograph of the dolomitized micrite. The crack (indicated by arrow) runs parallel to the grain edge. Transmitted light, one polarizer

Rys. 15. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym zdolomityzowanego wapienia mikrytowego. Spękanie (strzałka) biegnące równoległe do krawędzi ziarna. Jeden polaryzator

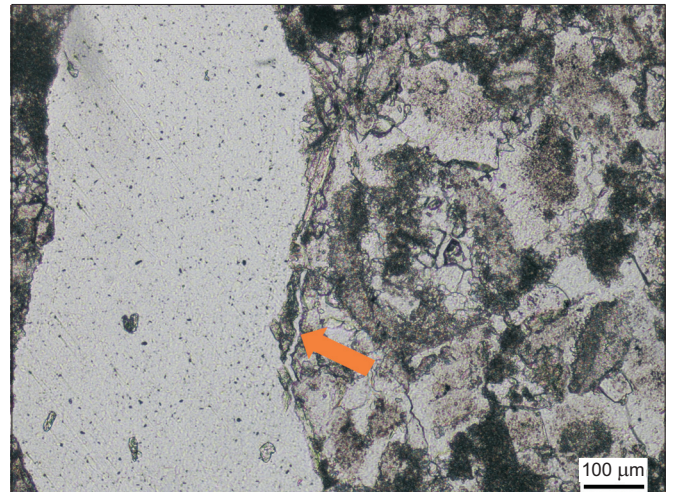


Fig. 16. Microphotograph of the pelbiosparite. The crack (indicated by arrow) runs parallel to the grain edge. Transmitted light, one polarizer

Rys. 16. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym pelbiosparytu. Spękanie (strzałka) biegnące równoległe do krawędzi ziarna. Jeden polaryzator

W kruszywach biomikrytowych III występuje do 10 spękań na ziarno. Mają one od 0,005 mm do 0,06 mm szerokości i znajdują się głównie w brzeżnej części ziarna – rzadziej natomiast w wewnętrznej – biegnąc niemal równoległe do jego krawędzi. Pozostałe kruszywa biomikrytowe są mniej spękane. W ziarnach kruszyw biomikrytowych I zaobserwowano do 6 spękań (0,005-0,03 mm szerokości), natomiast kruszyw biomikrytowych II – do 4 spękań (0,01-0,03 mm szerokości).

In biomicrite III aggregates, up to 10 cracks per grain are observable. Their width is between 0.005 and 0.06 mm. They appear mainly in the outer part – less often in the inner part – of grain, running parallel to its edge. Other biomicrite aggregates are cracked to a lesser extent. Up to 6 cracks (0.005-0.03 mm in width), were observed per grain of biomicrite aggregate I, while up to 4 cracks (0.01-0.03 mm in width) were observed per grain of

W obu kruszywach występują one w zewnętrznej części ziaren, jednak w kruszywach biomikrytowych I, poza spękaniami o kierunku zbliżonym do równoległego, znajdują się także spękania prawie prostopadłe do brzegu ziarna. W kruszywach dolomikrytowych stwierdzono do 3 spękań na ziarno. W porównaniu do spękań w innych kruszywach są mniej liczne, ale charakteryzują się największą szerokością, która waha się pomiędzy 0,005 mm a 0,12 mm. Najszersze z nich mają szerokość co najmniej dwukrotnie większą od najszerszych spękań w pozostałych kruszywach. Występują one w zewnętrznej części ziarna i biegną niemal równolegle do jego krawędzi. W ziarnach kruszyw ze zdolomityzowanych wapieni sparytowych stwierdzono taką samą ilość spękań (0,005-0,02 mm szerokości) jak w kruszywach dolomikrytowych. Mają zbliżony kierunek biegu, jednak są obecne również wewnątrz ziarna. W kruszywach dolosparytowych w brzeżnej części ziarna znajduje się do 5 spękań o szerokości w zakresie 0,01-0,06 mm, które biegną prawie równolegle do jego krawędzi. Poza tym w płaszczyznach bliźniaczych romboedrów dolomitu zaobserwowano ślady utlenienia minerałów nieprzezroczystych. W ziarnach kruszyw ze zdolomityzowanych wapieni mikrytowych występuje do 2 spękań (0,005-0,01 mm szerokości), natomiast w ziarnach kruszyw pelbiosparytowych obecnych jest do 8 spękań (0,005-0,03 mm szerokości). Są one niemal równoległe względem krawędzi ziarna i znajdują się w jego zewnętrznej części.

4. DYSKUSJA

Wyniki badań petrograficznych kruszyw węglanowych oraz analiza powstałych w nich zmian mikrostrukturalnych zostały wykorzystane do oceny stanu ich zachowania w środowisku alkalicznym. Obserwacje zmian mikrostrukturalnych wykazały, że po ekspozycji na działanie 1M NaOH w temperaturze pokojowej w kruszywach nie doszło do zachodzącej przy reakcji alkalia-kruszywo dedolomityzacji ani do rozpuszczania krzemionki, uległy one jednak spękanom. W kruszywach dolomikrytowych, zawierających dolomit i domieszkę minerałów ilastych oraz pozbawionych reaktywnej krzemionki, doszło do powstania najszerszych spękań spośród badanych kruszyw węglanowych. Spękania te mają mniejszą szerokość w kruszywach ze zdolomityzowanych wapieni sparytowych, dolosparytów, biomikrytów II i zdolomityzowanych wapieni mikrytowych – w których poza dolomitem nie występują składniki mineralne podatne na działanie alkaliów – a także w kruszywach biomikrytowych I i pelbiosparytowych oraz w kruszywach biomikrytowych III, w których stwierdzono obecność chalcedonu i dolomitu oraz chalcedonu i minerałów ilastych. Wydaje się, że kruszywa zawierające dolomit i minerały ilaste są bardziej podatne na powstawanie spękań

biomicrite aggregate II. In both cases the cracks run in the outer part of the grain, but in biomicrites I, apart from cracks running parallel to the edge of the grain, there are also some cracks running almost perpendicularly to the edge of the grain. In dolomicrite aggregates there are up to 3 cracks per grain. Their number is lower than in other aggregates, but they are characterized by the greatest width, which ranges from 0.005 mm to 0.12 mm. The widest cracks in dolomicrites are at least twice as wide as the widest cracks in other aggregates. The cracks occur in the outer part of the grain and run almost parallel to its edge. In aggregates of dolomitized sparites the same number of cracks per grain was noted. The cracks have similar direction (width of 0.005-0.02 mm) as in dolomicrite aggregates, but, in contrast, they also appear in the inner part of the grain. In dolosparite aggregates there are up to 5 cracks per grain (width from 0.01 mm to 0.06 mm), running in the outer part of the grain, almost parallel to its edge. Moreover, traces of oxidation of opaque minerals were observed in the twinning planes in dolomite rhombs. In aggregates of dolomitized micrites there are up to 2 cracks (width of 0.005-0.01 mm) per grain, while in pelbiosparites there are up to 8 cracks (width of 0.005-0.03 mm) per grain. They are nearly parallel to grain edge and run in its outer part.

4. DISCUSSION

Results of petrographic analysis of carbonate aggregates and their microstructural changes were used for evaluation of the state of aggregate preservation in alkaline environment. Observations of microstructural changes showed that after immersion in 1M NaOH solution at room temperature the aggregates did not display traces of dedolomitization or silica dissolution that are characteristic of alkali-aggregate reaction. However, the aggregates had cracked. The widest cracks in all the analyzed carbonate aggregates were observed in dolomicrite aggregates, which contained no reactive silica, but contained dolomite and small amount of clay minerals. The width of the cracks was smaller in aggregates of dolomitized sparites, dolosparites, biomicrites II and dolomitized micrites – all of which contained no mineral components susceptible to alkali reaction other than dolomite – as well as in biomicrites I, pelbiosparites and biomicrites III, in which chalcedony and dolomite or chalcedony and clay minerals were noted. It seems that aggregates containing dolomite and clay minerals are susceptible to cracking of greater width. At the same time, lack of other microstructural changes indicates that any elongation of specimens observed according to the ASTM C586-05 method [23] was

o większej grubości. Brak innych zmian mikrostrukturalnych wskazuje jednocześnie, że za ewentualne wydłużenie próbek skał stwierdzone według metody ASTM C586-05 [23] odpowiedzialne są prawdopodobnie spękania powstające w trakcie badania.

W trakcie badań petrograficznych w kruszywach dolosparytowych stwierdzono także przejawy utlenienia minerałów nieprzezroczystych. Znajdują się one w płaszczyznach zbliźniczenia romboedrów dolomitu na powierzchni ziaren kruszywa. Obecność przeobrażonych minerałów nieprzezroczystych w tych miejscach wskazuje, że wzdłuż płaszczyzn wzrostu następowała migracja alkaliów do wnętrza ziarna. Zjawisko korozji minerałów nieprzezroczystych w kruszywach w środowisku alkalicznym zostało omówione między innymi przez Choquette'a i in. [27] oraz Midgleya [28]. Prowadzi ona do powstania tlenków i wodorotlenków żelaza, które krystalizując, zwiększają objętość. Procesowi utlenienia łatwo ulegają zwłaszcza siarczki żelaza [29].

Ocena reaktywności alkalicznej krajowych kruszyw węglanowych była przedmiotem badań między innymi Góralczyka [30], Góralczyka i Filipczyka [31, 32] oraz Glinickiego i in. [33]. Góralczyk [30] wykazał, że jurajskie kruszywa ze zdolomityzowanych wapieni i dolomitów z obszaru kujawsko-pomorskiego są podatne na reakcję alkaliczną, natomiast dewońskie kruszywa wapienne i dolomitowe pochodzące z obszaru małopolskiego, świętokrzyskiego, podkarpackiego i śląskiego są niereaktywne. Takie zachowanie kruszyw z wapieni dewońskich i dolomitu potwierdzają badania przeprowadzone przez Glinickiego i in. [33]. Góralczyk i Filipczyk wskazują na możliwość wystąpienia reakcji alkalicznej w kruszywie wapiennym z obszaru świętokrzyskiego [31] oraz na brak reaktywności kruszywa dolomitowego z obszaru dolnośląskiego [32]. W obu przypadkach nie ma jednak informacji o ich wieku.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że kruszywa ze skał węglanowych są chemicznie stabilne w środowisku alkalicznym. Sposób przechowywania próbek w trakcie badania nie oddaje jednak rzeczywistych warunków, w jakich znajdują się kruszywa w betonie [34], w związku z tym analizowane kruszywa zostaną poddane dalszym badaniom reaktywności alkalicznej metodą beleczek z zaprawy i mikrobeleczek betonowych według procedur RILEM AAR-2 i AAR-5 [25].

5. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

1. Kruszywa produkowane z kambryjskich zdolomityzowanych wapieni sparytowych, dewońskich dolomikrytów, dolosparytów, biomikrytów, zdolomityzowanych wapieni

presumably related to cracking that developed during the test.

Traces of oxidation of opaque minerals in dolosparite aggregates were also noted during the petrographic analysis. They were found in the twinning planes in dolomite rhombs on the surfaces of aggregate grains. Occurrence of changed opaque minerals at these locations indicates that it was along the twinning planes that the alkalis migrated into the grains. The phenomenon of corrosion of opaque minerals in aggregates in alkaline environment was described by Choquette et al. [27] and Midgley [28]. It leads to creation of iron oxides and hydroxides, which increase their volume as they form crystals. Iron sulfides are especially prone to oxidation [29].

Authors that evaluated alkali reactivity of Polish carbonate aggregates in their research works include Góralczyk [30], Góralczyk and Filipczyk [31, 32] and Glinicki et al. [33]. Góralczyk [30] demonstrated that aggregates of Jurassic dolomitized limestones and dolomites from the Kujawy-Pomerania area are susceptible to alkali reaction, while aggregates of Devonian limestones and dolomites from Lesser Poland, Świętokrzyskie, Subcarpathian and Silesian regions are not reactive. Such behavior of dolomite and Devonian limestone aggregates is confirmed by the research of Glinicki et al. [33]. Góralczyk and Filipczyk point out the possibility of occurrence of alkali reaction in limestone aggregate from the Świętokrzyskie region [31] and lack of reactivity of dolomitic aggregate from Lower Silesia [32]. In both cases no information was given regarding the age of the analyzed material.

Results of the presented research have shown that carbonate rock aggregates are chemically stable in alkaline environment. However, the manner in which the samples were stored during the tests does not precisely represent the actual conditions to which the aggregates are subjected to in concrete [34]. Therefore, the alkali reactivity of the analyzed aggregates will be further tested using the mortar-bar and concrete-bar methods, according to RILEM AAR-2 and AAR-5 procedures [25].

5. CONCLUSIONS

Based on the conducted research, the following conclusions may be formulated:

1. Aggregates obtained from Cambrian dolomitized sparites, Devonian dolomicrites, dolosparites, biomicrocrites, dolomitized micrites, Carboniferous pelbiosparites and Jurassic biomicrites are chemically stable in alkaline environment.

- mikrytowych, karbońskich pelbiosparytów i jurajskich biomikrytów są chemicznie stabilne w środowisku alkalicznym.
2. W kruszywach węglanowych po 100 dniach zanurzenia w roztworze 1M NaOH w temperaturze pokojowej nie ma przejawów dedolomityzacji ani śladów rozpuszczania znajdującej się w nich krzemionki, uległy one jednak spękanom.
 3. W płaszczyznach bliźniaczych dolomitu w kruszywach dolosparytowych po 100 dniach zanurzenia w roztworze 1M NaOH w temperaturze pokojowej doszło do utlenienia minerałów nieprzezroczystych.

BIBLIOGRAFIA / REFERENCES

- [1] *Koh H.M., Park W., Choo J.F.*: Lifetime design of long-span bridges. *Structure and Infrastructure Engineering*, **10**, 4, 2014, 521-533, DOI: 10.1080/15732479.2013.769013
- [2] *Wieland M.*: Life-span of storage dams. *International Water Power & Dam Construction*, **62**, 2010, 32-35
- [3] *Freyermuth C.*: Service life and sustainability of concrete bridges. *Aspire - The Concrete Bridge Magazine*, Fall, 2009, 12-15
- [4] *Thomas M.D.A., Folliard K.J.*: Concrete Aggregates and the Durability of Concrete. In: Page C., Page M. (eds). *Durability of Concrete and Cement Composites*. Woodhead Publishing, 2007, 247-281
- [5] *Swenson E.G.*: A reactive aggregates undetected by ASTM test. *ASTM Bulletin*, **226**, 1957, 48-51
- [6] *Jensen V.*: The controversy of alkali carbonate reaction: state of art on the reaction mechanisms and behaviour in concrete. In: Drimalas T., Ideker J.H., Fournier B. (eds). *Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete*, Austin, Texas, USA, 2012
- [7] *Katayama T., Jensen V., Rogers C.A.*: The enigma of the 'so-called' alkali-carbonate reaction. *Construction Materials*, **169**, 4, 2016, 223-232, DOI: 10.1680/jcoma.15.00071
- [8] *Beyene M.A., Meininger R.C.*: Alkali Reactive Carbonate Rocks: Is it Alkali Silica Reaction (ASR) or Alkali Carbonate Reaction (ACR)? *Sixth International Conference on Durability of Concrete Structures (ICDCS)*, Leeds, United Kingdom, 2019, 281-289
- [9] *Gillot J.E.*: Petrology of dolomitic limestones, Kingston, Ontario, Canada. *Bulletin of the Geological Society of America*, **74**, 6, 1963, 759-778
- [10] *Rogers C.A.*: Evaluation of potential for expansion and cracking of concrete caused by the Alkali-Carbonate Reaction. *Cement, Concrete and Aggregates*, **8**, 1, 1986, 13-23, DOI: 10.1520/CCA10049J
- [11] *Qian G., Deng M., Lan X., Xu Z., Tang M.*: Alkali carbonate reaction expansion of dolomitic limestone aggregates with porphyrotopic texture. *Engineering Geology*, **63**, 1-2, 2002, 17-29, DOI: 10.1016/S0013-7952(01)00065-5
- [12] *Farny J.A., Kerkhoff B.*: Diagnosis and control of alkali-aggregate reaction in concrete. *Portland Cement Association*, 2007
- [13] *Naeem M., Zafar T., Touseef Bilal M., Oyebamiji A.*: Physical characterization and alkali carbonate reactivity (ACR) potential of the rocks from Bauhti Pind and Bajar area Hassan Abdal, Pakistan. *SN Applied Sciences*, **1**, 7, 2019, 696, DOI: 10.1007/s42452-019-0736-5
- [14] *López-Buendía A.M., Climent V., Verdú P.*: Lithological influence of aggregate in the alkali-carbonate reaction. *Cement and Concrete Research*, **36**, 8, 2006, 1490-1500, DOI: 10.1016/j.cemconres.2006.05.032
- [15] *Owsiak Z.*: Korozja wewnętrzna betonu. *Monografie, Studia, Rozprawy nr M66*, Politechnika Świętokrzyska, Kielce, 2015
- [16] *Hadley D.W.*: Alkali Reactivity of Carbonate Rocks-Expansion and Dedolomitization. *Research Department Bulletin RX139*, Portland Cement Association, **40**, 1961, 462-474
- [17] *Katayama T.*: The so-called alkali-carbonate reaction (ACR) - Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR. *Cement and Concrete Research*, **40**, 4, 2010, 643-675, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.020
- [18] *Katayama T.*: How to identify carbonate rock reaction in concrete. *Materials Characterization*. **53**, 2, 2004, 85-104, DOI: 10.1016/j.matchar.2004.07.002

- [19] *Grattan-Bellew P.E., Mitchell L.D., Margeson J., Min D.*: Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR=ASR? *Cement and Concrete Research*, **40**, 4, 2010, 556-562, DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.09.002
- [20] *Kovler K., Roussel N.*: Properties of fresh and hardened concrete. *Cement and Concrete Research*, **41**, 7, 2011, 775-792, DOI: 10.1016/j.cemconres.2011.03.009
- [21] *Aquino C., Inoue M., Miura H., Mizuta M., Okamoto T.*: The effects of limestone aggregate on concrete properties. *Construction and Building Materials*, **24**, 12, 2010, 2363-2368, DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.05.008
- [22] *Babińska J.*: Trwałość kruszyw dolomitowych w aspekcie ich zastosowania do betonu. Konferencja Dni Betonu: Tradycja i Nowoczesność. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków, 2010
- [23] ASTM C586-05 Standard Test Method for Potential Alkali Reactivity of Carbonate Rocks as Concrete Aggregates (Rock-Cylinder Method)
- [24] ASTM C295/C295M-19 Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete
- [25] *Nixon P.J., Sims I.* (eds): RILEM Recommendations for the Prevention of Damage by Alkali-Aggregate Reactions in New Concrete Structures. State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 219-ACS, RILEM State-of-the-Art Reports 17, Springer Netherlands, 2016, DOI: 10.1007/978-94-017-7252-5
- [26] *Folk R.L.*: Practical petrographic classification of limestones. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **43**, 1, 1959, 1-38
- [27] *Choquette M., Bérubé M., Locat J.*: Behavior of common rock-forming minerals in a strongly basic NaOH solution. *Canadian Mineralogist*, **29**, 1, 1991, 163-173
- [28] *Midgley H.G.*: The Staining of Concrete by Pyrite. *Magazine of Concrete Research*, **10**, 29, 1958, 75-78
- [29] *Mielenz R.C.*: Reactions of Aggregate Involving Solubility, Oxidation, Sulfates, or Sulfides. *Highway Research Record*, **43**, 1963, 8-18
- [30] *Góralczyk S.*: Alkali-carbonate reaction of aggregates. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **28**, 1, 2012, 45-62, DOI: 10.2478/v10269-012-0003-5
- [31] *Góralczyk S., Filipczyk M.*: Aktualne badania reaktywności alkalicznej polskich kruszyw. *Kruszywa Mineralne t.1.*, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2017, 31-41
- [32] *Góralczyk S., Filipczyk M.*: Aktualne badania reaktywności alkalicznej polskich kruszyw – część II. *Kruszywa Mineralne t.2.*, Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 2018, 37-48
- [33] *Glinicki M.A., Józwiak-Niedźwiedzka D., Antolik A., Dziędzic K., Gibas K.*: Podatność wybranych kruszyw ze skał osadowych na reakcję alkalia-kruszywo. *Roads and Bridges - Drogi i Mosty*, **18**, 1, 2019, 5-24, DOI: 10.7409/rabdim.019.001
- [34] *Grattan-Bellew P.E., Katayama T.*: So-Called Alkali-Carbonate Reaction (ACR). In: *Sims I., Poole A.* (eds). *Alkali-Aggregate Reaction in Concrete: A World Review*. CRC Press/Balkema, Leiden, 2017, 63-88