

Využití pucolánové aktivity historických malt ke zvýšení konsolidačního efektu

Dita Frankeová, Zuzana Slížková

Pucolány jsou látky obsahující oxid křemičitý nebo hlinitý v reaktivní (amorfní) formě, který může reagovat ve vodném prostředí za normální teploty s hydroxidem vápenatým za vzniku hydratovaných křemičitanů (CSH), hlinitokřemičitanů (CASH) a hlinitanů (CAH) vápenatých. V moderním stavitelství se pucolány používají jako přísada do betonu, jejíž funkcí je vázat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vznikající hydratací cementu, a tak měnit mikrostrukturu betonu. Pucolánový beton má v důsledku formování dalších hydraulických fází jemnější póry, a proto vykazuje vyšší pevnosti a větší chemickou odolnost (Siddique a Klaus 2009, Frías a Cambra 2000, 2001). Pucolánově aktivní mohou být kromě přírodních materiálů i různé průmyslové odpady či vedlejší produkty (strusky, popílky atd.), jejichž použití jako částečné náhrady v betonu vede ke snižování negativních dopadů výroby cementu na životní prostředí tím, že snižují množství portlandského slínku a tím i vyprodukované množství CO_2 (Massazza 2002, Hernandez et al. 1998, Sabir et al. 2001).

Použití pucolánově aktivních látek pro zlepšení vlastností vápenných malt je známo již od starověku, kdy staří Římané vyvinuli pokrokovou technologii přípravy malt odolných mořské vodě přidáním sopečného popela z okolí Vesuvu do vápenné malty (Vitruvius 1960, Oleson et al. 2006). Různé formy vápeno-pucolánových pojiv byly používány pro výrobu hydraulického pojiva až do 19. století (Drdáček et al. 2013, Frankeová et al. 2012), kdy byly nahrazeny vysoce hydraulickými pojivy cementového typu. Vlastnosti pucolánových malt a průběh reakce mezi hydroxidem vápenatým a pucolánem jsou v současné době rozsáhle studovány, mezi nejvíce zkoumané materiály patří tepelně aktivované jíly, a to hlavně meta-kaolin (Gameiro et al. 2012, Cabrera a Rojas 2000, Vejmelková et al. 2009, Silva et al. 2014), dále tufy nebo zeolity (Najimi et al. 2012). Výsledky tohoto výzkumu se uplatňují především v moderním stavebnictví, ale vápenné malty s přísadou pucolánů jsou používány i jako kompatibilní materiál pro opravy historických budov.

Nasycený roztok hydroxidu vápenatého, běžně známý jako vápenná voda (Tavares et al. 2008, Slížková et al. 2015, Drdáček a Slížková 2015), nebo disperze nanočástic hydroxidu vápenatého v alkoholu (Dei a Salvadori 2006, Ziegenbalg 2008) jsou prostředky vhodné pro zpevnění degradované historické vápenné omítky. Vápenné kapalné konsolidanty jsou aplikovány na ošetřovaný povrch různými způsoby (náterem, postřikem, poléváním) a musejí proniknout do hloubky celé degradované vrstvy. Základem pro provedení prezentované studie byla otázka, zdali je možné během konzervačního zásahu vápennými konsolidanty obnovit hydraulické složky – hydratované křemičitanů a hlinitanů vápenatých (CSH a CAH) – ve zdegradovaném původně hydraulickém vápenném pojivu historických malt. Kromě degradačních produktů pojiva může do pucolánové

reakce vstoupit také část kameniva s obsahem amorfního oxidu křemičitého či hlinitého, a proto se výzkum zaměřil na studium reakce všech složek malt s dodaným hydroxidem vápenatým. Znalost pucolánové aktivity ošetřovaných materiálů může pomoci při volbě zpevňujícího prostředku a pro navržení technologického postupu konzervace historické omítky.

Metody určení pucolánové aktivity jsou založeny buď na stanovení úbytku hydroxidu vápenatého spotřebovaného pucolánovou reakcí ve směsi s pucolánem (přímé metody), nebo na pozorování změny fyzikálních vlastností (nepřímé metody). Pro přímé stanovení obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jsou nejčastěji využívány titrační metody, rentgenová difrakce a termická analýza (Bakolas et al. 2006, Moropoulou et al. 2004). Fyzikální veličiny sledované pro nepřímé určení pucolánové aktivity jsou především mechanická pevnost, elektrická vodivost či kalorimetrická měření (Donatello et al. 2010, Payá et al. 2001). Většina existujících norem je založena na těchto nepřímých metodách a zabývá se pucolánem jako příměsí do cementu. Postupy jsou poměrně časově i experimentálně náročné (výroba zkušebních těles, konstrukce aparatury izolované od atmosféry okolního prostředí atd.). Metoda určování pucolánové aktivity termickou analýzou se zdá být nejhodnější metodou pro zkoušení vzorků složek malt, protože dokáže postihnout i malé změny, ke kterým dochází při reakci těchto materiálů s vápnem. Další výhodou je, že touto metodou je možné identifikovat a kvantifikovat jak vznikající křemičitany, tak i hlinitany vápenaté, což vede k přesnějším výsledkům než např. vyjádření míry pucolánové aktivity stanovením rozpustného SiO_2 . Oproti metodám založeným na stanovení obsahu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v reakční směsi chemickou titrací je také výhodou i možnost současného sledování obsahu CaCO_3 , který signalizuje, zdali nedošlo k nežádoucímu úbytku hydroxidu vlivem karbonatace.

Obecně je známo, hydraulické fáze pojiva stárnutím malty podléhají karbonataci, jejímž výsledkem je jejich přeměna na uhličitán vápenatý a výše zmiňované oxidy křemíku a hliníku. Poslední dvě sloučeniny, oxid křemičitý a oxid hlinitý, jsou pucolánově aktivní látky.

Testované materiály a použité metody

Příprava vzorků

První zkoumanou skupinou byla pojiva historických malt s velikostí částic menší než 0,125 mm (malta byla malým tlakem podrcena tak, aby došlo k oddělení zrn kameniva od pojiva, poté byla mechanicky rozdrůžená malta přesítována přes síto 0,125 mm). Zrnitostní složka malty obsahující částice menší než 0,125 mm (tzv. podsítné) byla použita pro termickou analýzu, rentgenovou fluorescenci a rentgenovou difrakci (vzorky označené B). Další zkoumanou skupinou byly křemenné písky s různým podílem nekřemenné složky (vzorky A), a poslední skupinou pucolánové materiály, jejichž pucolánová aktivita je vysoce předpokládána nebo již známá (vzorky P) – metakaolin Mefisto K05 (výrobce ČLUZ, Nežerka et al. 2014, Biscontin et al. 2002) a opuka v přírodní formě i tepelně aktivovaná při teplotě 600 °C (lokality Přední Kopanina). Použití opuky jako příměsí při výrobě hydraulického vápna bylo popsáno v literatuře (Příkryl a Štastná 2010). Chemické a mineralogické složení vzorků bylo stanoveno analýzou XRF a XRD – viz **tabulka 8**.

Pro stanovení pucolánové aktivity vybraných materiálů byly připraveny pasty o poměru hmotností pucolán : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (p.a.) 1:1. Množství přidané vody potřebné k vytvoření pasty nebylo u všech vzorků stejné, poměr voda/suchá směs se pohyboval v rozmezí 0,7 až 1,1.

Připravené pasty byly uloženy v uzavřených plastických nádobkách při 30 °C a relativní vlhkosti 90 %. Po 1, 4, 8, 15, 30, 60, 90, 120, 150 a 180 dnech bylo odebráno z nádoby přibližně 200 mg vzorku, který byl vysušen acetonem a dále sušen 2 hod. ve vakuu. Poté byly vzorky podrobeny TG/DSC. U vzorků ve stáří 180 dní byly také naměřeny XRD difraktogramy.

Použité metody

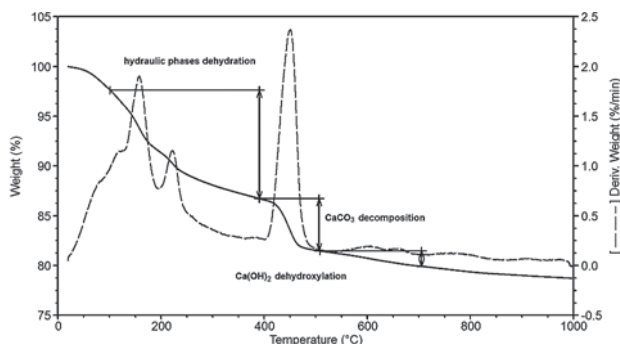
Rentgenová fluorescence (XRF) byla použita pro stanovení prvkového složení testovaných materiálů. Rozetřený vzorek byl po smíchání s kyselinou boritou vylisován do tablety a změřen na analytickém přístroji EDXRF X-Supreme 8000 (Oxford Instruments).

Termická analýza (TG/DTG) poskytuje možnost detekce a kvantifikace hydraulických produktů vznikajících v průběhu reakce vzorků s $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ve výše uvedených časových intervalech bylo odebráno z reakční nádoby přibližně 200 mg pasty, která byla vysušena acetonem, dále sušena 4 hod. ve vakuu a poté analyzována. TG/DSC analýza byla provedena na přístroji SDT Q600 (TA Instruments) v rozmezí teplot 25–1000 °C. Na analýzu bylo naváženo 20–30 mg vzorku do keramického kelímku, spalování probíhalo v N_2 atmosféře rychlostí ohřevu 20 °C za min.

Rentgenová difrakce (XRD) poskytla informace o mineralogickém složení testovaných složek malty i o výsledných produktech jejich reakce s hydroxidem vápenatým. Difrakční linie práškových vzorků byly naměřeny na difraktometru X'Pert PRO (PANalytical) za použití zdroje záření $\text{CuK}\alpha$ (napětí 40 kV, proud 30 mA) v transmisním uspořádání.

TABULKA 8: Chemicko-mineralogické složení vzorků

Č.	Vzorek	Chemická analýza (% hm.) (RTG fluorescence)					Mineralogické složení (RTG difrakce)
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	$\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$	
1	písek křemenný Kema	95,7	1,8	0,1	0,1	0,1	křemen
2	písek křemenný Borek	90,1	4,9	0,7	0,5	1,9	křemen, albit, muskovit, mikroklin
3	písek křemenný Zálezlice	60,0	10,4	7,9	2,9	3,4	křemen, albit, mikroklin, muskovit, kordierit
4	písek směsný Vanov	65,0	17,4	3,5	1,5	5,5	křemen, albit, biotit, mikroklin, kordierit
5	opuka Přední Kopanina	60,7	6,5	1,2	13,4	0,6	křemen, kalcit, kaolinit, illit, anatas
6	opuka tepelně aktivovaná 600 °C	63,2	7,4	1,2	12,3	0,7	křemen, kalcit, illit, anatas
7	metakaolin Mefisto K05	52,5	44,4	0,4	0,1	0,2	křemen, korund, anatas
8	pojivo hydraulické vápenné malty 14. století	33,7	5,6	2	28,3	0,5	křemen, kalcit, albit, mikroklin, tridymit
9	pojivo hydraulické vápenné malty 16. století	38,0	7,8	1,6	19,8	0,9	křemen, kalcit, albit, muskovit, anortit
10	pojivo hliněné malty 11. století	55,6	16,9	4,5	4,1	3,9	křemen, kalcit, albit, muskovit, mikroklin

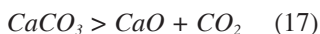


OBRAZEK 170: Rozdělení křivky TGA na dílčí teplotní intervaly (ilustrační vzorek – pasta vápno+metakaolin ve stáří 8 dní)

Výsledky a diskuse

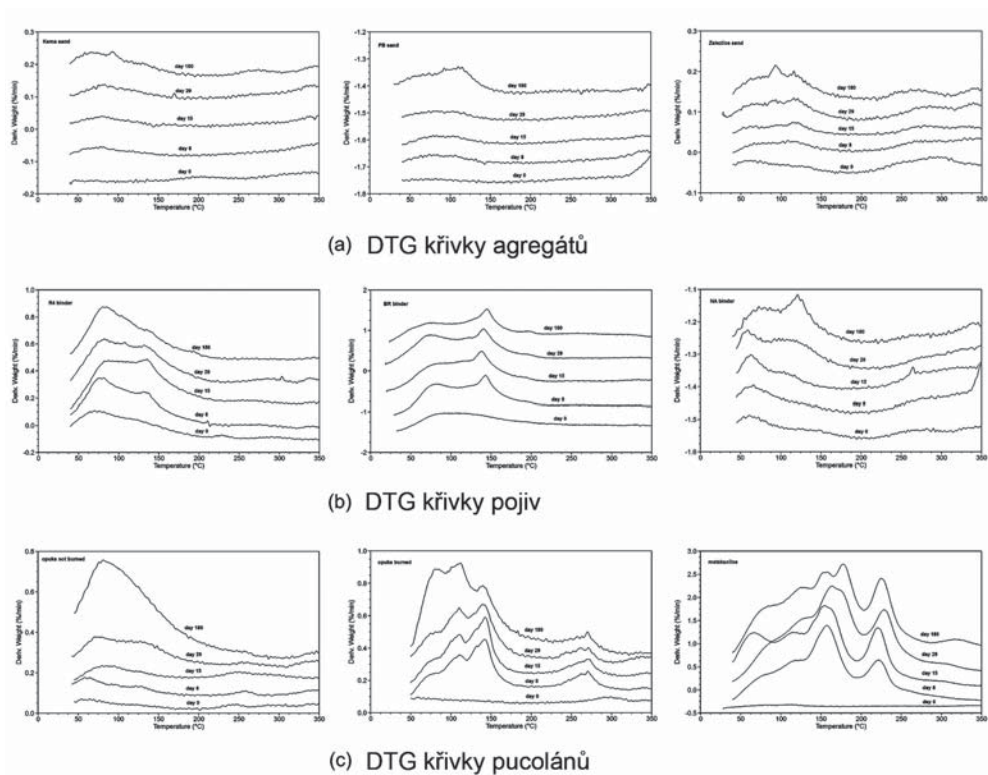
Termická analýza

Při vyhodnocování pucolánové aktivity vzorků ze záznamů termické analýzy byl celkový hmotnostní úbytek vzorku v důsledku zahřátí rozdělen do dílčích úbytků, jak je znázorněno na **obrázku 170**. Úbytek v intervalu teplot 100–350 °C přísluší dehydrataci hydraulických složek, v intervalu 350–520 °C se úbytkem hmotnosti projevuje dehydroxylace hydroxidu vápenatého a konečně oxid uhličitý uvolněný z rozkladu uhličitánů je příčinou poklesu hmotnosti v rozmezí teplot 520–800 °C. Pomocí těchto úbytků na křivce TG je možné vypočítat kvantitativní zastoupení jednotlivých složek dle rovnic (16) a (17). Pásy na derivační křivce DTG upřesňují rozmezí teplot probíhajících dějů. Tato metodika vychází z předpokladu, že během celého experimentu nedochází ke karbonataci hydroxidu vápenatého, a proto veškerý jeho úbytek z reakční směsi souvisí pouze s jeho spotřebováním v pucolánové reakci. Obsah uhličitánu vápenatého v pastách byl sledován v průběhu celého experimentu.



Přítomnost produktů pucolánové reakce se projeví na křivce DTG vznikem nových pásů příslušejících hydratovaným křemičitanům a hlinitanům vápenatým v rozmezí teplot 100–350 °C. Identifikací produktů pucolánové reakce se zabývali autoři některých publikací (Siddique a Klaus 2009; Frías a Cabrera 2000, 2001; Gameiro et al. 2012; Nunes a Slížková 2014), převážně byly zkoumány vápenné malty s přidávkou metakaolinu. Z těchto publikací vyplývá, že hlavními produkty reakce při teplotě 20 °C jsou CSH (hydratovaný křemičitan vápenatý), C₂ASH₈ (stratlingit), C₄AH₁₃ (hydratovaný hlinitan vápenatý) a C₄AcH₁₁ (monokarboaluminát). Všechny uvedené křemičitan, hlinitan či hlinítokřemičitan uvolňují vázanou vodu v intervalu 100–350 °C, proto hmotnostní úbytek v této oblasti můžeme považovat za úměrný stupni hydratace.

Křivky DTG měřené v různém stáří past popisují vývoj hydraulických složek (**obr. 171**). Z grafu nárůstu hydraulických složek i z DTG záznamů jednotlivých vzorků je patrné, že skupina vzorků písků je nejméně reaktivní. Na DTG záznamech písků se v prvních 30 dnech příliš neprojevuje vliv působení hydroxidu vápenatého na zrna písků, v oblasti 100–200 °C dochází



OBRAZEK 171: DTG křivky sledovaných vzorků v různém stáří

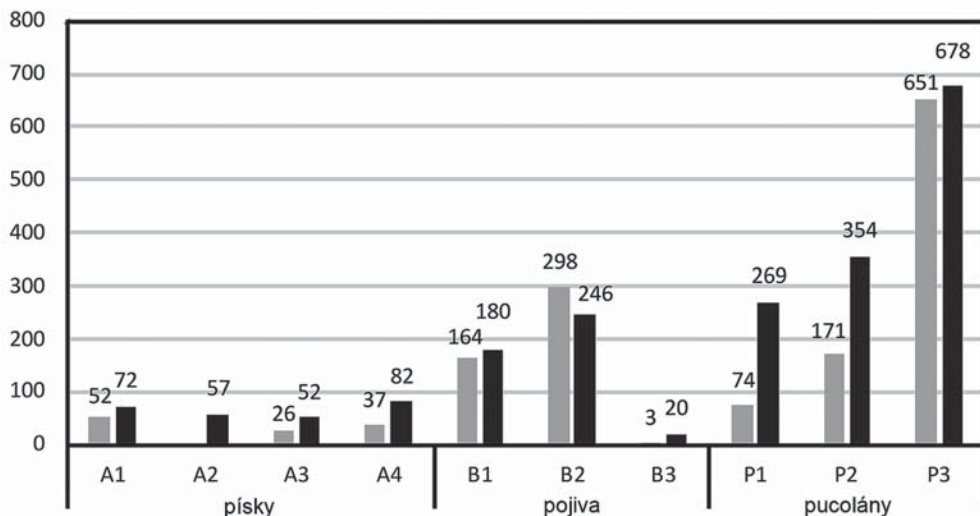
jen k nepatrným změnám. Až na křivkách pořízených po 180 dnech je jasná přítomnost pásů hydraulických fází. Z naměřených hodnot je také patrné, že pojiva reagují s hydroxidem vápenatým již v prvních dnech po přípravě směsi, zatímco písky potřebují k zahájení pucolánové reakce delší kontakt s hydroxidem. Největší pucolánovou aktivitu mají, dle očekávání, metakaolin a opuka. Přepálení opuky mělo vliv na zapojení Al_2O_3 do pucolánové reakce, což se na DTG záznamu projevilo větším počtem pásů v rozmezí teplot 100–200 °C. Oproti tomu v záznamu vzorku nepřepálené opuky je v tomto teplotním intervalu patrný jen jeden široký pás, který pravděpodobně souvisí s dehydratací hydratovaných křemičitanů (CSH) vzniklých reakcí hydroxidu vápenatého s reaktivními (amorfními) formami SiO_2 .

Stanovení pucolánové aktivity

Z hmotnostních úbytků v rozmezí teplot 350–520 °C na křivkách TG byl stanoven obsah portlanditu ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) v jednotlivých pastách ve stanovených časových intervalech (rovnice 18). Odečtením tohoto obsahu od množství portlanditu v pastě na začátku měření bylo vypočteno množství $\text{Ca}(\text{OH})_2$ spotřebované pucolánovou reakcí – pucolánová aktivita (rovnice 19).

$$CH_t = m_{(350-520)} (MM_{CH} / MM_{H_2O}) \quad (18)$$

$$CH_{\text{poz}} = CH_{\text{ini}} - CH_t \quad (19)$$



OBRAZEK 172: Zjištěná pucolánová aktivita vzorků ve stáří 29 a 180 dní [v mg pucolánu/l g Ca(OH)₂]

kde je:

CH_t obsah portlanditu v daném stáří

CH_{ini} počáteční obsah portlanditu

CH_{poz} portlandit spotřebovaný pucolánovou reakcí

MM_{CH} molární hmotnost portlanditu

MM_{H_2O} molární hmotnost vody

Na **obrázku 172** jsou znázorněny hodnoty pucolánové aktivity po 29 a 180 dnech. Získaná data dobře korespondují s hodnotami obsahu hydraulické vody ve vzorcích, potvrzují, že pucolánová aktivita roste v řadě písky – pojiva – příměsi. Zajímavé je zjištění, že vzorky nepřepálené a tepelně aktivované opuky dosahují po 180 dnech srovnatelné hodnoty. Teplota výpalu 600 °C byla zřejmě nízká na úplnou transformaci jílu na amorfni formu, což ukazují i výsledky z RTG difrakce, kterou byla prokázána přítomnost illitu v přepálené opuce. Hodnota pucolánové aktivity pro metakaolin je nižší než hodnota deklarovaná v technickém listu výrobce [1002 mg/l g Ca(OH)₂]. Důvodem je nedostatek přidané vody při přípravě pasty, mezi 15. a 29. dnem byla voda spotřebována pucolánovou reakcí a další přídavek vody již nepomohl k tomu, aby reakce mohla proběhnout v plném rozsahu.

Rentgenová difrakce

Metoda rentgenové difrakce byla použita pro ověření přítomnosti hydraulických složek ve vzorcích past. Tyto produkty pucolánové reakce však mohou mít nízký stupeň krystalinity nebo mít amorfni charakter, proto touto metodou nemusí být detekovány všechny fáze, které jsou patrné na záznamech z termické analýzy. Jak je patrné z **tabulky 9**, ve všech vzorcích (měřeno po 120 dnech) byl nalezen portlandit a kalcit (kromě písku PB). Hydratovaný křemičitan vápenatý (CSH) byl kromě past s přídávkem pucolánových příměsí (opuka, metakaolin) detekován i u vzorků dvou historických malt. Tyto vzorky pravděpodobně obsahovaly oxid křemičitý v reaktivní formě, zřejmě jako

produkt degradace hydraulického pojiva, jehož reakcí s portlanditem vznikl CSH. Přítomnost hydratovaného hliníto-křemičitanu vápenatého (stratlingit) byla prokázána jen v pastě vápno + metakaolin. Monokarboaluminát je v literatuře (Arizzi a Cultrone 2012) popsán jako produkt reakce mezi reaktivním Al_2O_3 a portlanditem v přítomnosti iontů CO_3 . Vzniká v reakční směsi již v prvních dnech. Monokarboaluminát je označován jako nestabilní fáze, která se může s rostoucím časem transformovat na hydratovaný hlinítan nebo hydrokalumit. Toto tvrzení by vysvětlovalo přítomnost hydrokalumitu v pastě vápno-metakaolin. Výskyt této fáze v pastách s historickými pojivy je pravděpodobně způsoben pucolánovou reakcí některé ze složek malt s portlanditem (Biscontin et al. 2002). Poslední hydraulickou fází detekovanou metodou XRD je ettringit, který vznikl reakcí síranu vápenatého, obsaženého v pojivu malty, s hydratovanými hlinítanými.

TABULKA 9: Identifikace reakčních produktů pomocí RTG difrakce

Vzorek		Portlandit	Kalcit	CSH	Stratlingit	Monokarboaluminát	Hydrokalumit	Ettringit
1	písek křemenný Kema	+	+			+		
2	písek křemenný Borek	+				+		
3	písek křemenný Zálezlice	+	+			+		
4	písek směsný Vanov	+	+			+		
5	opuka Přední Kopanina	+	+	+				
6	opuka tepelně aktivovaná 600 °C	+	+	+		+		
7	metakaolin Mefisto K05	+	+	+	+	+	+	
8	pojivo hydraulické vápenné malty 14. století	+	+	+		+		
9	pojivo hydraulické vápenné malty 16. století	+	+	+			+	+
10	pojivo hliněné malty 11. století	+	+				+	

portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
monokarboaluminát	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
kalcit	CaCO_3
hydrokalumit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$
CSH	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$
ettringit	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$
stratlingit	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Závěr

Ze získaných výsledků vyplývá, že termická analýza je metoda vhodná pro zkoumání reaktivity složek historických malt s roztokem hydroxidu vápenatého. Hlavní výhodou této metody je možnost určení kvalitativního i kvantitativního zastoupení vznikajících křemičitanů i hlinítanů vápenatých, a to jak krystalických, tak i RTG amorfních fází. Během analýzy je možné také sledovat obsah uhličitany vápenatého, a tím určit podíl $\text{Ca}(\text{OH})_2$ spotřebovaného karbonatizační reakcí.

RTG difrakční analýza vzorků starých 180 dní potvrdila jedinou vzniklou hydraulickou fází (monokarboaluminát) ve vzorcích písků, zatímco ve vzorcích pojiv byly zjištěny navíc další dvě hydraulické fáze (CSH a hydrokalumit). V souladu s publikovanými údaji byly jako produkty pucolánové reakce metakaolinu s hydroxidem vápenatým prokázány CSH, stratingit a monokarboaluminát.

Termická analýza potvrdila přítomnost fází detekovaných pomocí difrakce.

Současné výsledky ukazují, že pucolánová aktivita jednotlivých složek malty by mohla účinně přispívat ke konsolidačnímu zásahu pomocí vápenných prostředků, a to zejména v případě dlouhodobého ošetřování degradované hydraulické malty. Vápenná malta (připravená ze vzdušného vápna), která se nechá odležet po dobu několika měsíců za nepřístupu vzduchu, může mít lepší mechanické vlastnosti v důsledku přítomnosti hydraulických fází vzniklých reakcí vápenného pojiva s částicemi plniva (písku). Zpevňování historických malt vápennými konsolidanty může vést k obnovení degradovaných hydraulických složek pojiva.

Poděkování

Kapitola využívá výsledků výzkumu podporovaného v rámci projektu GAČR P105/12/G059 „Kumulativní časově závislé procesy ve stavebních materiálech a konstrukcích“.

Použitá literatura

- Arizzi, A. a G. Cultrone. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: a mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Construction and Building Materials*. 2012, 31, 135–143.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.069>
- Bakolas, A., E. Aggelakopoulou, A. Moropoulou a S. Anagnostopoulou. Evaluation of pozzolanic activity and physico-mechanical characteristics in metakaolin–lime pastes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, 84(1), 157–163.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10973-005-7262-y>
- Biscontin, G., M. P. Birelli a E. Zendri. Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *Journal of Cultural Heritage*. 2002, 3(1), 31–37.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074\(02\)01156-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1296-2074(02)01156-1)
- Cabrera, J. a M. Frías. Mechanism of hydration of the metakaolin–lime–water system. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(2), 177–182.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00456-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00456-7)
- Dei, L. a B. Salvadori. Nanotechnology in cultural heritage conservation: nanometric slaked lime saves architectonic and artistic surfaces from decay. *Journal of Cultural Heritage*. 2006, 7(2), 110–115. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2006.02.001>
- Donatello, S., M. Tyrer a C. R. Cheeseman. Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*. 2010, 32(2), 121–127.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008>
- Drdácký, M., F. Fratini, D. Frankeová a Z. Slížková. The Roman mortars used in the construction of the Ponte di Augusto (Narni, Italy) – a comprehensive assessment. *Construction and Building Materials*. 2013, 38, 1117–1128.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.044>

- Drdácký, M. a Z. Slížková. In situ peeling tests for assessing the cohesion and consolidation characteristics of historic plaster and render surfaces. *Studies in Conservation*. 2015, 60(2), 121–130. <http://dx.doi.org/10.1179/2047058413Y.0000000116>
- Frankeová, D., Z. Slížková a M. Drdácký. Characteristics of mortars from ancient bridges. In: Válek, J., J. Hughes a J. Groot. *Historic mortars: Characterisation, assessment and repair*, 7. Dordrecht: Springer, 2012, 165–174. ISBN 978-94-007-4634-3.
- Frías, M. a J. Cabrera. Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20°C. *Cement Concrete Research*. 2001, 31(4), 519–527. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00465-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00465-8)
- Frías, M. a J. Cabrera. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes. *Cement Concrete Research*. 2000, 30(4), 561–569. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00203-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00203-9)
- Gameiro, A., A. S. Silva, R. Veiga a A. Velosa. Hydration products of lime–metakaolin pastes at ambient temperature with ageing. *Thermochimica Acta*. 2012, 535, 36–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2012.02.013>
- Martirena Hernández, J. F., B. Middendorf, M. Gehrke a H. Budelmann. Use of wastes of the sugar industry as pozzolana in lime–pozzolana binders: study of the reaction. *Cement Concrete Research*. 1998, 28(11), 1525–1536. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00130-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00130-6)
- Massazza F. Properties and applications of natural pozzolanas. In: Barnes, P. a J. Bensted. *Structure and Performance of Cements*. CRC Press, 2001, 326–352.
- Moropoulou, A., A. Bakolas a E. Aggelakopoulou. Evaluation of pozzolanic activity of natural and artificial pozzolans by thermal analysis. *Thermochimica Acta*. 2004, 420(1-2), 135–140. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2003.11.059>
- Najimi, M., J. Sobhani, B. Ahmadi a M. Shekarchi. An experimental study on durability properties of concrete containing zeolite as a highly reactive natural pozzolan. *Construction and Building Materials*. 2012, 35, 1023–1033. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.038>
- Nežerka, V., Z. Slížková, P. Tesárek, T. Plachý, D. Frankeová a V. Petrářová. Comprehensive study on mechanical properties of lime-based pastes with additions of metakaolin and brick dust. *Cement and Concrete Research*. 2014, 64, 17–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.06.006>
- Nunes, C. L. a Z. Slížková. Hydrophobic lime based mortars with linseed oil: characterization and durability assessment. *Cement and Concrete Research*. 2014, 61–62, 28–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.03.011>
- Oleson, J. P., L. Bottalico, C. Brandon, R. Cucitore, E. Gotti a R. L. Hohlfelder. Reproducing a Roman maritime structure with Vitruvian pozzolanic concrete. *Journal of Roman Archaeology*. 2006, 19, 29–52. <http://dx.doi.org/10.1017/S1047759400006255>
- Payá, J., M. V. Borrachero, J. Monzó, E. Peris-Mora a F. Amahjour. Enhanced conductivity measurement techniques for evaluation of fly ash pozzolanic activity. *Cement and Concrete Research*. 2001, 31(1), 41–49. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00434-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00434-8)
- Přikryl, R. a A. Šťastná. Contribution of clayey–calcareous silicite to the mechanical properties of structural mortared rubble masonry of the medieval Charles Bridge in Prague (Czech Republic). *Engineering Geology*. 2010, 115(3-4), 257–267. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enggeo.2010.06.009>

- Sabir, B. B., S. Wild a J. Bai. Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement Concrete Composites*. 2001, 23(6), 441–454.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465\(00\)00092-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0958-9465(00)00092-5)
- Siddique, R. a J. Klaus. Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: a review. *Applied Clay Science*. 2009, 43(3-4), 392–400.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.007>
- Silva, A. S., A. Gameiro, J. Grilo, R. Veiga a A. Velosa. Long-term behavior of lime–metakaolin pastes at ambient temperature and humid curing condition. *Applied Clay Science*. 2014, 88-89, 49–55. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.016>
- Slížková, Z., M. Drdácěk a A. Viani. Consolidation of weak lime mortars by means of saturated solution of calcium hydroxide or barium hydroxide. *Journal of Cultural Heritage*. 2015, 16(4), 452–460. <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2014.09.003>
- Tavares, M., R. Veiga a A. Fragata. Conservation of old renderings - the consolidation of rendering with loss of cohesion. In: *Book of Abstracts, HMC08 1st Historical Mortars Conference*, Lisbon: LNEC, 2008. (+ CD ROM full paper).
- Vejmelková, E., R. Pernicová, R. Sovják a R. Černý. Properties of innovative renders on lime basis for the renovation of historical buildings. In: Brebbia, C. A. *Structural Studies, Repairs and Maintenance of Heritage Architecture XI*. 2009, 221–229.
<http://dx.doi.org/10.2495/STR090201>
- Vitruvius. The ten books on architecture. Morgan, M. H. (trans.). New York: Dover, 1960
- Ziegenbalg, G. Colloidal calcium hydroxide – a new material for consolidation and conservation of carbonatic stones. In: Lukaszewicz, J. a P. Niemcewicz (eds.). *Proceedings of the 11th International Congress on deterioration and conservation of stone*. Torun: Nicolaus Copernicus University Press, 2008, 1109-1115.

