

## Zmiany wytrzymałości w warunkach krystalizacji soli oraz oddziaływania dwutlenku siarki w wybranych makroporowatych skałach węglanowych

Alicja Bobrowska<sup>1</sup>



Changes in the strength of salt crystallization conditions and the effect of sulphur dioxide on some macroporous carbonate rocks. *Prz. Geol.*, 61: 311–314.

*Abstract.* The article presents the changes in long-term endurance of macroporous carbonate rocks by modeling the process of crystallization of salt (sodium sulphate) from the solution and the impact of sulphur dioxide in the presence of humidity. The characteristics of travertine endurance were determined based on the uniaxial compression test of endurance. Tests were conducted in laboratory conditions on monoliths from Poland and Turkey. Rock material from Poland was the so-called "Polish travertine" collected from an active quarry in Raciszyn (RA) and represented by Upper Jurassic limestones. The material from Turkey was a reed-type travertine rock, one of the leading lithotypes from the Denizli region, taken from an active quarry in Hierapolis (HO), and weathered material collected from the ancient opening in Hierapolis (HA). Research shows that the rock materials, regardless of the degree of weathering and location, have an increased susceptibility to lower endurance to uniaxial compression as a result of the impact of SO<sub>2</sub> in the presence of humidity, rather than as a result of the crystallization of salt from the solution. This observation demonstrates that the travertine is characterised by relatively high resistance to salt solutions. Within porous material, the salt crystals can freely crystallize in the gaps without damaging the structure.

**Keywords:** uniaxial compressive strength, macroporous carbonate rocks, sodium sulphate, sulphur dioxide



Starzenie się kamiennych elementów konstrukcyjnych i dekoracyjnych budowli jest procesem naturalnym, wywołanym długotrwałym oddziaływaniem otaczającego środowiska. Proces ten czę-

sto jest pobudzany przez czynniki antropogeniczne wskutek zanieczyszczenia środowiska, przyczyn jego rozwoju należy dopatrywać się w nowych, agresywnych składnikach atmosfery, intensywnie korodujących skałę (Pinińska i in., 2009, 2010; Bobrowska, 2011). Na przebieg i intensywność procesów deterioracji skał istotny wpływ mają migrujące w nich wodne roztwory soli. Mechanizm korozyjnego działania tych roztworów opiera się na procesach fizycznych i chemicznych, w których podstawową rolę odgrywa woda. Powoduje ona rozpuszczanie soli, ich migrację oraz w niektórych przypadkach ich hydrolizę. Krystalizacja soli prowadzi do obniżenia zwięzłości materiału skalnego oraz do utraty wytrzymałości mechanicznej w wyniku rozkładu składników mineralnych (Pinińska & Dziedzic, 2006; Pinińska, 2008; Marini & Bellopede, 2010). Zawarte w powietrzu agresywne gazy i pyły wywołują znaczne zniszczenia zabytkowych i współczesnych kamiennych elementów konstrukcyjnych budowli, szczególnie w słabo przewietrzanej zabudowie miejskiej. Wyjątkowo niebezpieczne są pod tym względem dwutlenek siarki (SO<sub>2</sub>) i tlenki azotu (NO<sub>x</sub>), które w połączeniu z parą wodną przechodzą w bardzo agresywne kwasy, a w reakcji z niektórymi minerałami skał porowatych zmieniają ich skład chemiczny, parametry techniczne i wygląd zewnętrzny.

Oznaczenie odporności makroporowatych skał węglanowych na agresywne środowisko aglomeracji miejskiej przeprowadzono na niezwiędłym materiale skalnym

w warunkach laboratoryjnych, modelując krystalizację soli oraz oddziaływania dwutlenku siarki w obecności wilgoci. Oceny zmiany właściwości geomechanicznych dokonano pod kątem utraty długotrwałej wytrzymałości, wyznaczonej na podstawie badań wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie. Analizy przeprowadzono na monolitach pobranych z czynnych kamieniołomów z Raciszyna (RA) w Polsce i Hierapolis (HO) w Turcji. Polski materiał skalny to górnourajskie wapienie skaliste, zaliczane do zespołu wapieni skalistych zalesiackich (Wierzbowski i in., 1983). Ze względu na brak uławicenia, a przede wszystkim z powodu nieregularnej kawernistości (pory osiągają wymiary do kilku centymetrów) noszą techniczną nazwę „polskich trawertynow” (Pinińska, 1999). Materiał turecki to trawertyn typu reed, jeden z głównych litotypów w rejonie Zagłębia Denizli (Yagiz, 2009, 2010).

Sztukę wykorzystania materiału kamiennego zarówno w zakresie doskonalenia konstrukcji wznoszonych budowli, jak i użycia dekoracyjnych odmian skał w rzeźbie i zdobnictwie rozwinęli starożytni Grecy i Rzymianie. Głównym stosowanym przez nich materiałem skalnym był trawertyn pozyskiwany z łatwo dostępnych złóż lokalnych (ryc. 1 i 2) (Skoczyła & Żyromski, 2005; Kryza, 2011). Tworzone z niego pojedyncze konstrukcje i zespoły miejskie to monumentalne przykłady architektury kamiennej. Współcześnie trawertyn jest bardzo powszechnie stosowany w budownictwie jako materiał elewacyjny.

„Polski trawertyn”, dzięki wysokim walorom dekoracyjnym w fakturze wypolerowanej oraz dużej porowatości efektywnej, świetnie spisuje się jako materiał okładzin zewnętrznych i wewnętrznych (np. budynki Biblioteki Narodowej, Teatru Powszechnego w Warszawie, Dworca Śródmieście w Warszawie, Kieleckiego Teatru Tańca oraz Muzeum Początków Państwa Polskiego w Gnieźnie.

<sup>1</sup>Zakład Geomechaniki, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; a.bobrowska@uw.edu.pl.



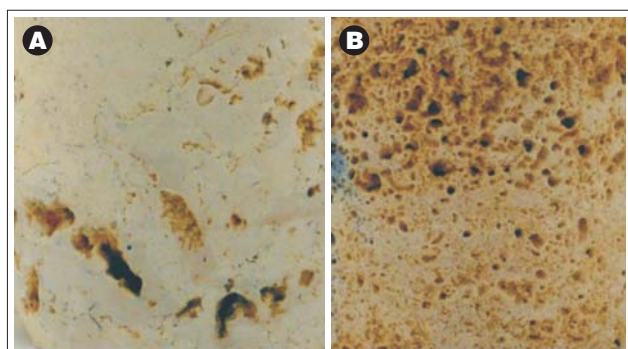
**Ryc. 1.** Starożytne miasto Hierapolis (Turcja), ul. Fortiniusa, główna ulica miasta. Fot. A. Bobrowska

**Fig. 1.** The ancient city of Hierapolis (Turkey), Fortiniusa Street, main street of the city. Photo by A. Bobrowska



**Ryc. 2.** Teraźniejsze i starożytne elementy trawertynowe mostu w Belkis (Turcja). Fot. J. Pinińska

**Fig. 2.** Current and ancient travertine components of the bridge at Belkis (Turkey). Photo by J. Pinińska



**Ryc. 3.** Makropory w materiale skalnym: A – z Raciszyna (RA), B – z Hierapolis (HO)

**Fig. 3.** Macropores in rock material: A – from Raciszyn (RA), B – from Hierapolis (HO)

## METODYKA BADAŃ

### Analiza makroskopowa i mikroskopowa materiału skalnego

Makroskopowo wszystkie badane skały charakteryzują się drobnokrystaliczną budową szkieletu skalnego z wyraźnymi porami i kawernami o lokalnych obwódkach kalcytowych. Barwa materiału świeżego jest zróżnicowana, od kremowej po żółtawą. Petrograficznie są to wapienie mikrytowe o strukturze biomorficznej, makroporowej, o tle skalnym zbudowanym z fragmentów organicznych (pseudo-oolitów) zespolonych drobnoziarnistym kalcytem. Analizowane odmiany makroskopowo różnią się porowatością – od mniej porowatych skał z Raciszyna (ryc. 3A) do średnioporowatych z Hierapolis (HO) (ryc. 3B) – co potwierdzają laboratoryjne badania porowatości ( $n$ ), z których wynika, że w materiale polskim porowatość wynosi 5,19–17,59% (średnio 9,89%), zaś w materiale tureckim waha się w granicach 14,48–37,40% (średnio 23,70%).

Z analiz mikroskopowych wykonanych w laboratorium przedsiębiorstwa PetroGeo w Wołominie wynika, że w materiale z Raciszyna dominują owalne ooidy o rozmiarach od 0,10 mm do ponad 1,5 mm. Kortex ooidów jest na ogół gruby, zbudowany z mikrytu kalcytowego i ma często widoczną koncentryczną strukturę. W skałe występują

również bioklasty – silnie wydłużone, sparytowe fragmenty muszli małżów (także brachiopodów), fragmenty kolonii mszywiołów, cząstki szkarłupni oraz wielokomorowe otwornice. Równocześnie obecne są ooidy o zrekrystalizowanym (sparytowym), a czasem wtórnie spirytyzowanym wnętrzu. Mineralem diagenetycznym budującym całą skałę jest kalcyt wykształcony jako różnokrystaliczny sparyt. W obrębie sparytowej masy są obecne nieforemne pory międzyziarnowe i międzykryształowe. Część ooidów uległa rozpuszczeniu i w ten sposób powstała wtórna porowatość wewnątrzziarnowa, która dodatkowo polepsza i tak dobrą porowatość skały (ryc. 4A).

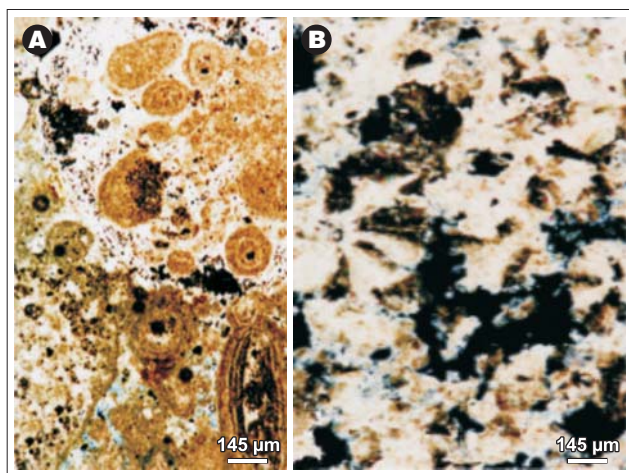
Materiał z Hierapolis jest zbudowany ze słabo zdiagenezowanego osadu węglanowego, składającego się z różnokrystalicznych, ząbwiących się kryształów kalcytu o zróżnicowanej wielkości (0,10–0,50 mm). Większość kryształów charakteryzuje się wydłużonym, grubolistewkowym pokrojem i ułożeniem kierunkowym. Występują także formy naciekowe, rozetkowe oraz stożkowe, jest to związane ze specyficznym sposobem krystalizacji z wód źródłanych. W skałe są widoczne również ślady po składnikach ziarnistych – bioklastach i drobnych fragmentach roślin. Sposób powstawania tego osadu węglanowego miał bezpośredni wpływ na bardzo wysoką porowatość skały. Liczne pory występujące pomiędzy ząbwiącymi się kryształami kalcytu są rozległe, nieforemne i mają rozmiary kilku milimetrów (ryc. 4B).

### Laboratoryjne badania odporności na deteriorację

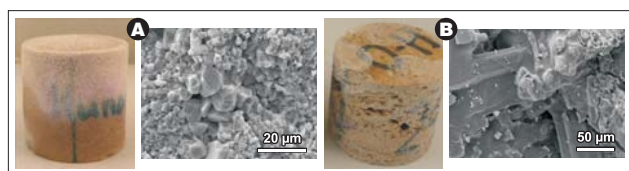
Podatność skał węglanowych na procesy deterioracji określono na podstawie badań wytrzymałościowych próbek sezonowanych w różnych warunkach środowiskowych oraz mikroskopowych obserwacji zmian ich struktury podczas sezonowania. Próbkę skalną z Raciszyna i Hierapolis o znanych parametrach początkowych sezonowano w warunkach cyklicznego działania roztworu soli, zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 12370:2001. Oznaczenie polega na cyklicznym (15-krotnym) umieszczeniu wysuszonych w temperaturze 105°C próbek skalnych w 14-procentowym dziesięciowodnym roztworze siarczanu sodu.

Oznaczenie odporności na starzenie spowodowane działaniem  $SO_2$  w obecności wilgoci wykonano zgodnie z normą PN-EN 13919:2004 na pięciu próbkach materiału z Raciszyna i pięciu próbkach z Hierapolis. Badanie polegało na

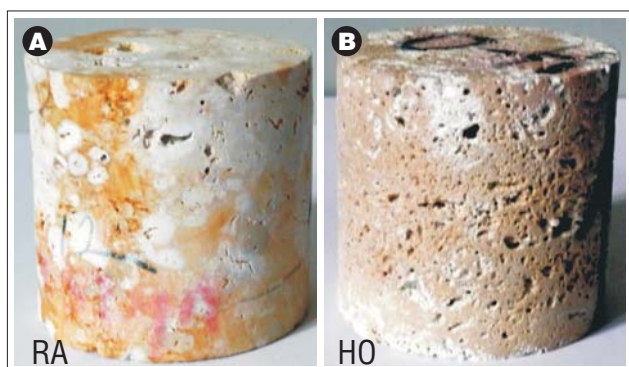




**Ryc. 4.** Obrazy mikroskopowe płytek cienkich materiału skalnego: **A** – z Raciszyna (RA), **B** – z Hierapolis (HO) (Pinińska i in., 2010)  
**Fig. 4.** Microscopic images of thin sections of material: **A** – from Raciszyn (RA), **B** – from Hierapolis (HO) (Pinińska et al., 2010)



**Ryc. 5.** Zdjęcia makroskopowe i skaningowe (SEM) ośrodków skalnych po cyklach krystalizacji soli: **A** – z Raciszyna (RA), **B** – z Hierapolis (HO) (Pinińska i in., 2010)  
**Fig. 5.** Macroscopic and SEM images of rock material after salt crystallisation: **A** – from Raciszyn (RA), **B** – from Hierapolis (HO) (Pinińska et al., 2010)



**Ryc. 6.** Zmiany wizualne próbek skalnych po badaniu działania SO<sub>2</sub> w obecności wilgoci. **A** – materiał skalny z Raciszyna (RA), **B** – materiał skalny z Hierapolis (HO)  
**Fig. 6.** Changes in rock samples due to laboratory tests of the SO<sub>2</sub> action. **A** – material from Raciszyn (RA), **B** – material from Hierapolis (HO)

wysuszeniu próbek skalnych w temperaturze 70°C, a następnie umieszczeniu zawilgoconych próbek w szczelnym pojemniku z roztworem dwutlenku siarki na 21 dni.

Po zakończeniu modelowania zanieczyszczonej atmosfery próbki skalne poddano badaniu wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie, zgodnie z procedurą stosowaną w testach wytrzymałościowo-odkształceniowych skał (Pinińska, 2003) oraz z normą PN-B-04110:1984.

Stan zaawansowania procesu deterioracji skały można ilościowo określić na podstawie wskaźnika zwięzłości  $I$  (*integrity*). Definiuje on stan dezintegracji materiału skal-

nego na danym poziomie sezonowania, czyli po danym cyklu badawczym, w stosunku do wartości początkowej. Określenie wskaźnika zwięzłości z zastosowaniem badań wytrzymałościowych wyznaczono z formuły:

$$(I_{R_c}) = \left( \frac{R_{cn}}{R_{co}} \right)$$

gdzie:  
 $I_{R_c}$  – wskaźnik zwięzłości (przy parametrze pomiarowym  $R_c$ ),  
 $R_{co}$  – początkowa wytrzymałość materiału skalnego,  
 $R_{cn}$  – wytrzymałość materiału skalnego po zakończeniu sezonowania.

## WYNIKI BADAŃ

### Odporność na krystalizację soli

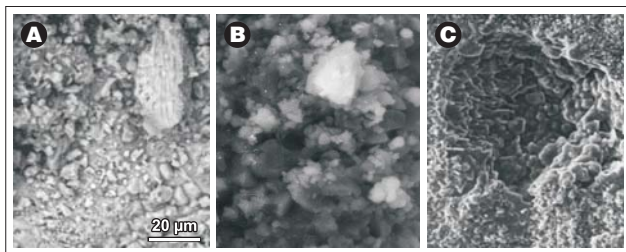
Wyniki badań wskazują, że mechaniczne oddziaływanie krystalizujących soli jest ważnym czynnikiem powodującym destrukcję skał o dużej porowatości. Zewnętrznymi przejawami oddziaływania tego procesu na materiał skalny są wykwyty solne, naskorupienia wtórnych minerałów, odbarwienia czy złuszczenie się skały. Krystalizujące w trawertynach sole początkowo w niewielkim stopniu i w mało widoczny sposób uszkadzają porowatą strukturę materiału (Pinińska & Hemdan, 2008; Pinińska i in., 2010; Bobrowska, 2011; Yagiz, 2011). W wyniku krystalizacji soli z roztworu w trakcie powtarzającej się hydratacji i dehydratacji siarczanów (mirabilit–tenardyt–mirabilit) dochodzi jednak do znacznego osłabienia struktury na skutek mikropekania, co można zaobserwować w obrazie mikrostrukturalnym i skaningowym (ryc. 5A, B). Wzrost naprężeń w mikroszczelinach w efekcie generowania kryształów soli zwiększa destrukcję materiału skalnego.

Wstępne wyniki badań wskazują, że w skałach z Raciszyna, charakteryzujących się w stanie powietrzno-suchym wytrzymałością wynoszącą 38–65 MPa (średnio 44 MPa), proces krystalizacji soli z roztworu doprowadził do spadku wytrzymałości do wartości 34–39,7 MPa (średnio 37,5 MPa). W przypadku tureckich trawertynow wytrzymałość w stanie powietrzno-suchym waha się w granicach 9,5–18 MPa (średnio 13 MPa), podczas gdy zmiany strukturalne determinowane krystalizacją siarczanów obniżyły wytrzymałość do wartości 8,9–10,95 MPa (średnio 9,2 MPa).

W materiale badawczym z obu lokalizacji obserwuje się zmniejszenie wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie w wyniku modelowania krystalizacji soli z roztworu. Trawertyn z Hierapolis, ze względu na wyższą porowatość, charakteryzuje się jednak większą podatnością na zmiany wytrzymałościowe niż materiał skalny z Raciszyna. Świadczy o tym wskaźnik zwięzłości ( $I_{R_c}$ ), który po testach krystalizacji soli wynosi dla trawertynu tureckiego 0,71, a dla „polskiego trawertynu” – 0,84.

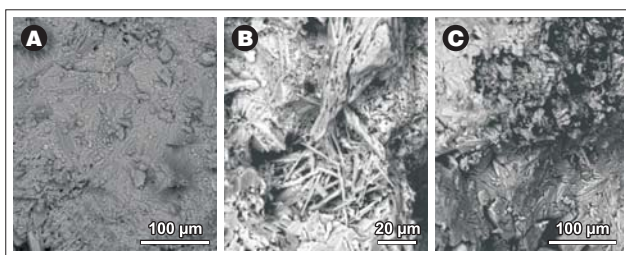
### Odporność na starzenie spowodowane działaniem SO<sub>2</sub> w obecności wilgoci

Wyniki badań wpływu atmosfery zanieczyszczonej związkami SO<sub>2</sub>, modelowanej w warunkach laboratoryjnych, wykazały znaczne przeobrażenie wewnętrznej struktury makroporowatych skał węglanowych. Wyraźnej zmianie uległa barwa powierzchni próbek zarówno z Raciszyna, jak i z Hierapolis (ryc. 6A, B).



**Ryc. 7.** Nadżeranie ziaren kalcytu w „polskich trawertynach” z Raciszyna – zdjęcia skaningowe (SEM) (ryc. 7B–C – Pinińska i in., 2010)

**Fig. 7.** Calcite grains affected by corrosion in "Polish travertines" from Raciszyn – SEM images (Figs. 7B–C – Pinińska et al., 2010)



**Ryc. 8.** Nadżeranie ziaren kalcytu w trawertynach z Hierapolis – zdjęcia skaningowe (SEM)

**Fig. 8.** Calcite grains affected by corrosion in travertines from Hierapolis – SEM images

W wyniku działania roztworu  $\text{SO}_2$  na próbki materiału skalnego z Raciszyna i Hierapolis na powierzchni partii pelitowych pojawiły się ślady intensywnego rozpuszczania  $\text{CaCO}_3$ . Ziarna pokryły się charakterystycznymi zagłębieniami i wżerami, ich granice stały się mniej wyraźne (ryc. 7A, 8A). W wielu miejscach na powierzchni ziaren pelitowych doszło również do krystalizacji faz potomnych, wykształconych w postaci gipsu, związanych z reagowaniem  $\text{SO}_2$  z  $\text{CaCO}_3$ . Gips wypełnia drobne pory, a pory o większych rozmiarach ulegają powiększeniu na skutek rozpuszczania kalcytu (ryc. 7B, 8B). W przypadku dużych porów w trawertynach kwas doprowadził do rozpuszczenia drobnych kryształów kalcytu. Na zaokrąglonych powierzchniach kryształów pojawia się warstewka gipsu, wyściełająca ściany kawern (ryc. 7C, 8C).

Wstępne wyniki badań oddziaływania  $\text{SO}_2$  w obecności wilgoci dowodzą, że wytrzymałość analizowanych utworów z Raciszyna i Hierapolis zmniejsza się w stosunku do stanu powietrzno-suchego. Przyczyną obniżenia wytrzymałości mechanicznej skał należy upatrywać w zwiększającej się porowatości i osłabieniu struktury materiału skalnego wskutek wymywania składników. W „polskich trawertynach” z Raciszyna wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie po oddziaływaniu  $\text{SO}_2$  waha się w zakresie 27,4–29,22 MPa (średnio 28,3 MPa), zaś w trawertynach z Hierapolis w granicach 8,25–9,7 MPa (średnio 8,8 MPa). Opisuje to wskaźnik zwięzłości ( $I_R$ ) wyznaczony po oddziaływaniu  $\text{SO}_2$ , który dla materiału tureckiego wynosi 0,68, a dla polskiego – 0,64.

## PODSUMOWANIE

Symulacje laboratoryjne procesów deterioracji pozwalają na wyróżnienie tendencji zachowania się badanych

skał węglanowych pod wpływem wybranych zewnętrznych czynników niszczących. Wyniki badań laboratoryjnych materiału skalnego z Raciszyna (Polska) i Hierapolis (Turcja) wskazują, że niezależnie od wieku, odmienności strukturalnej i cech fizyko-mechanicznych skały główną przyczyną utraty wytrzymałości i pierwotnych walorów materiału jest ługowanie substancji węglanowej przez agresywne roztwory  $\text{SO}_2$ , co powoduje rozluźnienie struktury i obniża odporność mechaniczną na działanie sił zewnętrznych. Należy podkreślić, że przeanalizowane ośrodki skalne są relatywnie (w stosunku do innych skał) mniej podatne na działanie roztworów soli, ponieważ może ona swobodnie krystalizować w bardzo porowatej strukturze, co początkowo zwiększa cementację tych utworów. Wynika z tego zatem, że wytrzymałość badanych skał ulega wyraźniejszemu obniżeniu raczej wskutek oddziaływania  $\text{SO}_2$  w obecności wilgoci, niż w wyniku krystalizacji siarczanów.

## LITERATURA

- BOBROWSKA A. 2011 – Zastosowanie prostych technik komputerowej analizy obrazu do oceny deterioracji trawertynow z Hierapolis (Turcja). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 446: 111–116.
- KRYZA R. 2011 – Kamień w architekturze i sztuce: od Asuanu do Żagania. [W:] Żelaźniewicz A. i in. (red.) *Mezozoik i kenozoik Dolnego Śląska*. WIND, Wrocław: 195–209.
- MARINI P. & BELLOPEDE R. 2010 – The mechanical resistance of saturated stones. [W:] *Proceedings of Global Stone Congress 2010*. Alicante, Spain, 2–5 marzo 2010. AIDICO, Spain: 1–5.
- PINIŃSKA J. 1999 – Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Jura Krakowsko-Częstochowska. *Katalog. Cz. 3, t. 5*. ZG IHiGI Wydz. Geol. UW, Warszawa: 1–79.
- PINIŃSKA J. 2003 – Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Karpaty Fliszowe. *Katalog. Cz. 4, t. 7*. ZG IHiGI Wydz. Geol. UW, Warszawa: 1–110.
- PINIŃSKA J. 2008 – The Lublin siliceous carbonate rocks – a medieval building material, its geological setting, specific properties and deterioration processes. [W:] Niemcewicz P. & Łukaszewicz W.J. (red.) *11<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Toruń, Poland, 15–20 september 2008. *Proceedings*, vol. 1. Wyd. Nauk. UMK, Toruń: 725–732.
- PINIŃSKA J., BOBROWSKA A. & PAMUKCU C. 2009 – Badania ultradźwiękowe w ocenie deterioracji skał. *Kwart. AGH Geologia*, 35: 633–639.
- PINIŃSKA J., BOBROWSKA A. & PAMUKCU C. 2010 – Laboratoryjne badania procesu deterioracji trawertynowych elementów konstrukcyjnych. *Prz. Geol.*, 58: 879–885.
- PINIŃSKA J. & DZIEDZIC A. 2006 – Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Region lubelski. *Katalog. Cz. 5, t. 9*. ZG IHiGI Wydz. Geol. UW, Warszawa: 1–97.
- PINIŃSKA J. & HEMDAN E.-M. 2008 – Geomechanical study of building materials of the Hawara pyramid (Fayoum, Egypt). *Geologija*, 50, Supplement: S126–130.
- PN-B-04110:1984 – Materiały kamienne. Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie. PKN, Warszawa.
- PN-EN 12370:2001 – Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczenie odporności na krystalizację soli. PKN, Warszawa.
- PN-EN 13919:2004 – Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczenie odporności na starzenie spowodowane działaniem  $\text{SO}_2$  w obecności wilgoci. PKN, Warszawa.
- SKÓCZYLAŚ J. & ŻYROMSKI M. 2005 – Symbolika kamienia jako element procesu legitymizacji władzy w cywilizacji europejskiej. *Wyd. Nauk. UAM, Poznań*, s. 178.
- WIERZBOWSKI A., MATYJA B. & ŚLUSARCZYK-RADWAN D. 1983 – Nowe dane o górnej jurze Wyżyny Wieluńskiej i okolic Burzenina oraz jej znaczeniu surowcowym. *Kwart. Geol.*, 27: 517–523.
- YAGIZ S. 2009 – Predicting uniaxial compressive strength, modulus of elasticity and index properties of rocks using the Schmidt hammer. *Bull. Eng. Geol. Environ.*, 68: 55–63.
- YAGIZ S. 2010 – Geomechanical properties of construction stones quarried in South-western Turkey. *Sci. Res. Essays*, 5: 750–757.
- YAGIZ S. 2011 – P-wave velocity test for assessment of geotechnical properties of some rock materials. *Bull. Mater. Sci.*, 34: 947–953.

Praca wpłynęła do redakcji 23.07.2012 r.  
Po recenzji akceptowano do druku 9.10.2012 r.