

**STAN ZACHOWANIA
WYBRANYCH PIASKOWCÓW BUDOWLANYCH POLSKI
PODDANYCH DZIAŁANIU SIARCZANU SODU
ORAZ DWUTLENKU SIARKI W OBECNOŚCI WILGOCI**

**Preservation of the selected building sandstones of southern Poland
exposed to salt and the sulphur dioxide
in the presence of moisture**

Marek REMBIŚ & Anna SMOLEŃSKA

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Geologii Żyłowej i Górniczej; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: mrembis@geol.agh.edu.pl*

Treść: W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych piaskowców z obszaru Dolnego Śląska oraz północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich w zakresie ich odporności na krystalizację siarczanu sodu według normy PN-EN 12370: 2001 oraz odporności na starzenie spowodowane działaniem SO₂ w obecności wilgoci według normy PN-EN 13919: 2004. Wykazano, że destrukcja tych piaskowców, często stosowanych w budownictwie, zachodzi głównie na skutek krystalizacji thenardytu w porach. Wywołany tym wzrost ciśnienia prowadzi do rozluźnienia struktury i tworzenia się spękań w obrębie spoiwa. Stwierdzono, że najmniej odporne na działanie siarczanu sodu są piaskowce jurajskie (zwłaszcza ze złoża Nietulisko) i większość kredowych, odznaczających się dużą porowatością, oraz laminowane piaskowce triasu (ze złoża Tumlin Gród). W mniejszym stopniu niszczenie odbywa się pod wpływem działania par kwasu siarkowego w wyniku częściowego rozpuszczania skałeni i minerałów ilastych spoiwa. Stąd największą odporność wykazują piaskowce jurajskie ze złoża Nietulisko o niewielkiej ilości skałeni, a najmniejszą – piaskowce ze złoża Długopole o dużej zawartości tego składnika.

Słowa kluczowe: odporność na działanie siarczanu sodu i dwutlenku siarki, piaskowce, Dolny Śląsk, Góry Świętokrzyskie

Abstract: Selected sandstones quarried in Lower Silesia and the northern margin of the Holy Cross Mts have been studied. The study focused on the stone resistance to crystallization of sodium sulphate, according to the standard PN-EN 12370: 2001, and on ageing under the influence of SO₂ in the presence of moisture, according to the standard PN-EN 13919: 2004. It has been revealed that the destruction of the sandstones, often used in civil engineering, is mainly caused by crystallization of thenardite in their pores. As a result, an increasing crystallization pressure loosens the stone rigidity and imparts fracturing of the cement. The lowest resistance to the action of sodium sulphate was manifested by Jurassic sandstones (particularly those from the Nietulisko deposit) and most of the Cretaceous ones, both characterized by high porosity, as well as laminated Triassic sandstones (from the Tumlin Gród deposit). Destruction of the sandstones affected by sulphuric acid vapours is weaker: the changes result from dissolution of the feldspars of the framework and the clay minerals of the cement. The highest respective resistance was shown by Jurassic sandstones from the Nietulisko deposit as they contain low amounts of feldspars, whereas the lowest resistance by the sandstones from the Długopole deposit, which are rich in feldspars.

Key words: resistance to the action of sodium sulphate and sulphur dioxide, sandstones, Lower Silesia, Holy Cross Mts

WPROWADZENIE

Niszczenie kamienia na skutek działania dwutlenku siarki oraz krystalizującego siarczanu sodu stanowi jeden z ważnych problemów budownictwa. Proces ten przejawia się zmniejszeniem zwięzłości skał, a w niektórych przypadkach nawet całkowitym ich rozpadem. Zależy on od wykształcenia petrograficznego skały oraz rodzaju i stopnia zanieczyszczenia powietrza atmosferycznego (Wilczyńska-Michalik 2004). Do budowy wielu obiektów wykorzystuje się między innymi piaskowce. Spośród nich zmienną podatnością na działanie wspomnianych czynników niszczących cechują się zarówno piaskowce karpackie, które scharakteryzowano jedynie w zakresie odporności na ciśnienie krystalizacyjne soli (Rembiś & Smoleńska 2010), jak też pochodzące z obszaru Dolnego Śląska i obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, będące przedmiotem niniejszej pracy.

METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano piaskowce pochodzące z dziesięciu kamieniołomów, którymi udostępnione są złoża występujące w obrębie niecki śródsudeckiej (Bieganów, Długopole i Szczytna Zamek), niecki północnosudeckiej (Wartowice III i Rakowiczki) oraz północnej części mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (Kopulak, Tumlin Gród, Sielec I, Śmiłów II i Nietulisko). Próbkę tych piaskowców zostały scharakteryzowane w zakresie podstawowych cech petrograficznych przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego. Ponadto określono ich porowatość za pomocą porozymetru rtęciowego AutoPore II 9220 firmy Micromeritics.

W celu określenia odporności na krystalizację siarczanu sodu zgodnie z normą PN-EN 12370: 2001 z każdego piaskowca przeznaczono do badań wycięto sześć kostek o wymiarach 40 mm × 40 mm × 40 mm i jednym boku oszlifowanym. Próbkę po wysuszeniu i zważeniu zostały zanurzone w 14-procentowym roztworze siarczanu sodu dziesięciowodnego na 2 godziny. Następnie przez 10 godzin suszono je w warunkach stopniowego zwiększania temperatury do 105°C, zachowując dużą wilgotność względną w początkowym etapie suszenia i ponownie nasączano siarczanem sodu. Omówiony cykl powtarzano 15 razy, po czym próbki zanurzono na 24 godziny w wodzie, a po wyjęciu przemyto je pod bieżącą wodą. Wysuszone próbki zważono, przedstawiając uśrednione wyniki stanowiące względną różnicę masy (strata lub przyrost masy w procentach) wobec początkowej masy suchej próbki lub liczbę cykli, po których się rozpadła, co świadczy o braku odporności piaskowca na ciśnienie krystalizacyjne siarczanu sodu.

Badanie odporności na starzenie spowodowane działaniem SO₂ w obecności wilgoci według normy PN-EN 13919: 2004 wykonano dla każdego piaskowca na siedmiu próbkach o wymiarach 120 mm × 60 mm × 10 mm. Końcowy wynik uśredniono z sześciu próbek, natomiast siódma próbka traktowana była jako kontrolna. Wysuszone do stałej masy próbki zanurzono na 24 godziny w wodzie. Następnie trzy próbki umieszczono w zamkniętym pojemniku ponad roztworem składającym się z 500 ml kwasu siarkowego oraz 150 ml demineralizowanej wody, a kolejne trzy w innym pojemniku zawierającym roztwór składający się ze 150 ml kwasu siarkowego oraz 500 ml demineralizowanej wody. Po 21 dniach próbki usunięto z pojemnika, umyto i wysuszone.

Wynik końcowy podano jako zmianę masy według wzoru:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 [\%],$$

gdzie:

m_0 – masa suchej próbki przed badaniem [g],

m_1 – masa suchej próbki po badaniu [g].

Oporność piaskowców oznaczoną według obu norm odniesiono do uzyskanych wyników badań petrograficznych i porozymetrycznych. Po wykonaniu wymienionych oznaczeń opisano wygląd zewnętrzny próbek oraz mikrostruktury skał w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) typu NOVA NANO SEM firmy FEI Company.

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA PIASKOWCÓW

Piaskowce permskie

Piaskowce permskie zostały opisane w zakresie wykształcenia petrograficznego między innymi przez Dziedzica (1961), Kamińskiego & Kubicza (1962), Milewicza (1965) oraz Wojciechowską (1980). Spośród nich badaniami objęto piaskowce pochodzące z Bieganowa. Są one barwy czerwono-brunatnej, o teksturze drobnoziarnistej i strukturze bezładnej. Ziarna najczęściej mają kontakty proste, rzadziej wklęsło-wypukłe, a sporadycznie zazębające się. W największym udziale (69.3%) reprezentowane są przez monokrystaliczny, a niekiedy polikrystaliczny kwarc, który jest średnio obtoczony, rzadziej ostrokrawędzisty (Tab. 1). Powierzchnie ziarn są w przewadze dobrze zachowane, a zupełnie sporadycznie splekane. Często obserwuje się w ich obrębie zatoki korozyjne. Pozostałe składniki ziarniste występują w następującym udziale: skalenie (10.2%), okruchy skał metamorficznych (7.2%) i łyszczyki (1.1%). Charakteryzują się one różnym stopniem obtoczenia i stanem zachowania. Spoiwo obecne w ilości 12.2% (Tab. 1) jest krzemionkowo-żelazisto-ilaste. Krzemionka występuje głównie w postaci obwódek regeneracyjnych na ziarnach kwarcu, rzadziej w porach jako cement. Składniki żelaziste i ilaste tworzą słabo rozwinięte otoczki wokół ziarn oraz wypełniają pory.

Całkowita porowatość piaskowców, która wynosi 11.25% (Tab. 1), wynika głównie z obecności regularnych porów między składnikami ziarnistymi, rzadziej związana jest z rozpuszczaniem skaleni i mik.

Piaskowce triasowe

Piaskowce triasowe były przedmiotem badań między innymi Kamińskiego & Kubicza (1962), Senkowiczowej & Ślęczki (1962a, b), Senkowiczowej (1970), Peszata (1973) oraz Kuberskiej (1997). Autorzy ci wykazali zróżnicowanie barwne, teksturalne i strukturalne tych skał. Do badań wybrano piaskowce pochodzące z Kopulaka, odznaczające się zabarwieniem czerwonym oraz obecnością nieregularnych, brunatnych smug.

Tabela 1
Skład mineralny i porowatość [%] badanych piaskowców
Mineral composition and porosity [%] of the sandstones tested

Region występowania <i>Localization</i>	Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Wiek <i>Age</i>	Składniki / <i>Components</i>						Porowatość <i>Porosity</i>
			kwarc <i>quartz</i>	skalenie <i>feldspars</i>	łyżczyki <i>micas</i>	okruchy skał <i>rocks fragments</i>	inne <i>others</i>	spoiwo <i>cement</i>	
Niecka śródsudecka <i>Intra-Sudetic Trough</i>	Bieganów	perm <i>Permian</i>	69.3	10.2	1.1	7.2	0.0	12.2	11.25
	Długopole		69.4	12.6	1.0	2.0	0.0	15.0	12.52
Niecka północnosudecka <i>North-Sudetic Trough</i>	Szczytna Zamek	kreda <i>Cretaceous</i>	83.5	3.4	1.1	1.4	0.0	10.6	12.79
	Wartowice II		73.2	9.1	1.5	3.1	0.0	13.1	21.27
	Rakowiczki		74.5	4.6	0.9	3.5	2.1	14.4	21.57
Obrzeżenie mezozoiczne Gór Świętokrzyskich <i>Mesozoic margin of the Holy Cross Mts</i>	Kopulak	trias <i>Triassic</i>	71.4	3.3	0.0	0.0	2.5	21.9	18.14
	Tumlin Gród		77.2	3.6	1.5	5.9	0.0	11.8	10.08
	Sielec I		83.2	1.7	0.6	0.0	0.8	13.7	16.69
	Śmiłów II	jura <i>Jurassic</i>	88.0	2.8	0.4	0.0	0.5	8.3	25.93
	Nietulisko		95.2	0.7	0.0	0.0	0.0	4.1	26.37

Ponadto wytypowano piaskowce z Tumlina Grodu, których barwa związana jest z obecnością ułożonych naprzemianlegle ciemnowiśniowych i jasnoróżowych lamin. Tekstura wszystkich piaskowców jest drobnoziarnista.

Głównym składnikiem piaskowców są ziarna kwarcu w udziale 71.4–77.2% (Tab. 1) o różnym stopniu obtoczenia. Są one splekane z widocznymi zatokami korozyjnymi. Kontakty między ziarnami są w większości proste, mniej jest wklęsło-wypukłych i zazębiających się, a najmniej jest ziarn swobodnych. Podrzędnie (3.3–3.6%) obecne są skalenie będące w różnym stadium rozpuszczania lub kaolinityzacji oraz biotyt i muskowit (0.9–1.5%), a w piaskowcach z Kopulaka także skupienia związków żelaza (2.5%). W ilościach śladowych stwierdzono minerały ciężkie: turmalin i cyrkon. Spoiwo jest krzemionkowo-żelazisto-ilaste typu kontaktowo-porowego i stanowi 11.8% oraz 21.9% (Tab. 1). W piaskowcach z Kopulaka krzemionka występuje w formie obwódek regeneracyjnych słabo rozwiniętych na ziarnach kwarcu. Rzadziej obecne są jej skupienia w przestrzeni porowej. Związki żelaza i minerały ilaste (kaolinit, illit) występują w formie otoczek wokół ziarn kwarcu oraz nieregularnych skupień wypełniających przestrzeń porową. W piaskowcach z Tumlina Grodu niektóre z lamin jasnoróżowych wzbogacone są w cement krzemionkowy i obwódki regeneracyjne na ziarnach kwarcu, a w pozostałych dominują minerały ilaste. W laminach ciemnowiśniowych natomiast związki żelaza przeważają nad pozostałymi składnikami.

Zróżnicowane ilości składników spoiwa piaskowców wpływają na odmienną ich porowatość. W piaskowcach z Kopulaka wynosi ona 18.14% (Tab. 1) i wynika głównie z obecności licznych, drobnych porów występujących w obrębie skupień minerałów ilastych. W piaskowcach z Tumlina Grodu oznaczoną niższą porowatość (10.08%) należy wiązać z występowaniem w nich głównie lamin jasnoróżowych o większej ilości cementu krzemionkowego i obwódek regeneracyjnych na ziarnach kwarcu.

Piaskowce jurajskie

Piaskowce jurajskie zostały omówione w zakresie rozprzestrzenienia i litologii między innymi przez Karaszewskiego (1960, 1962), Teofilak-Maliszewską (1968) oraz Pieńkowskiego (1983). Wybrane do badań piaskowce charakteryzują się barwą jasnopopielatą ze smugami kremowo-żółtymi. Pochodzące z Sielca I i Śmiłowa II są drobnoziarniste, natomiast z Nietuliska – nawet bardzo drobnoziarniste. Głównym składnikiem piaskowców są ziarna kwarcu występujące w ilości 83.2–95.2% (Tab. 1). Są one przeważnie ostrokrawędziste i izometryczne. Nieliczny (0.7–2.8%) jest udział skaleni, głównie potasowych, objętych procesami rozpuszczania i serycytyzacji. Towarzyszą im pojedyncze ziarna biotytu (0.0–0.6%) i związków żelaza oraz minerały ciężkie: cyrkon i turmalin. Udział tych ostatnich zawiera się w przedziale 0.5–0.8% (Tab.1). Ziarna kontaktują ze sobą w sposób punktowy i prosty, rzadziej wklęsło-wypukły. Składniki szkieletu ziarnowego połączone są spoiwem krzemionkowo-ilastym w udziale od 4.1% (Nietulisko) do 13.7% (Sielec I) (Tab. 1). Krzemionka tworzy przeważnie obwódki regeneracyjne o grubości zazwyczaj około 0.01 mm, które obejmują fragmentarycznie ziarna kwarcu. Rzadziej występuje ona w skupieniach wraz z minerałami ilastymi.

Zróżnicowany udział spoiwa w piaskowcach wpływa na ich odmienną porowatość, która zawiera się w przedziale 16.69–26.37% (Tab. 1). Duża porowatość piaskowców ze

Śmiłowa II i Nietuliska wynika głównie z punktowego kontaktowania się ziarn, a dodatkowo z niewielkiej ilości spoiwa. Nieco mniejsza porowatość w piaskowcach z Sielca I wiąże się z większą ilością spoiwa.

Piaskowce kredowe

Piaskowce kredowe zostały obszernie scharakteryzowane między innymi przez Pachuckiego (1959), Kamińskiego & Kubicza (1962), Jerzykiewicza (1968), Milewicza (1971, 1997) oraz Wojciechowską (1980). Badane piaskowce mają barwę od jasnoszarej do szarokremowej. Charakteryzują się strukturą bezładną oraz teksturą bardzo drobnoziarnistą (Rakowiczki), drobnoziarnistą (Długopole) i średnioziarnistą (Szczytna Zamek i Wartowice III). Ziarna mają różny stopień obtoczenia, występują zarówno ostrokrawędziste, jak też półobtoczone oraz zaokrąglone. Kontakty międzyziarnowe są zarówno zazębające się i wkłęsło-wypukłe, zwłaszcza w piaskowcach z Długopola i Rakowiczek, jak również proste i punktowe, przeważające w piaskowcach ze Szczytnej Zamku oraz Wartowic III.

W składzie piaskowców dominują ziarna kwarcu w udziale od 69.4% do 83.5% (Tab. 1). Skalenie (3.4–12.6%) występujące głównie w odmianie potasowej wykazują ślady rozpuszczania i serycytyzacji. Podrzednie (1.4–3.5%) obecne są okruchy skał krzemionkowych i łuszczyki w ilości 0.9–1.5% (Tab. 1). Te ostatnie tworzą przeważnie bardzo drobne skupienia i reprezentowane są przez muskowit oraz zwietrzały biotyt. Jedynie w piaskowcach z Rakowiczek stwierdzono obecność minerałów ciężkich w udziale 2.1% (Tab. 1). Spoiwo w piaskowcach z Długopola oraz Szczytnej Zamku jest krzemionkowe stanowiąc odpowiednio, 15.0% i 10.6% (Tab. 1). Ma ono charakter głównie cementu krzemionkowego, rzadziej obecne są autigeniczne obwódki regeneracyjne rozwinięte na ziarnach kwarcu. W piaskowcach z Wartowic III i Rakowiczek spoiwo w ilości 13.1–14.4% (Tab. 1) jest ilasto-krzemionkowe z domieszką związków żelaza. Składniki te wypełniają pory, a krzemionka dodatkowo tworzy obwódki regeneracyjne.

Piaskowce charakteryzują się wartościami porowatości w zakresie 12.52–21.57% (Tab. 1). O porowatości piaskowców decydują zarówno małe pory (około 1 μm) występujące w obrębie skupień minerałów ilastych lub krzemionki, jak też większe (150 μm) pomiędzy składnikami ziarnistymi.

MIKROSTRUKTURY PIASKOWCÓW

Wykonane badania wykazały, że kryształy utworzone na powierzchni skały mają postać skupień o pierzastym ułożeniu. W jej wnętrzu natomiast posiadają kształty izometryczne i zaokrąglone, a połączone w agregaty tworzą formy nieznacznie wydłużone (Fig. 1). W próbkach omawianych piaskowców, poddanych przemywaniu wodą kończącemu cykl badań, są one częściowo rozpuszczone i wypłukane, stąd zachowują się jedynie fragmentarycznie. Efektem ich krystalizacji jest wzrost ciśnienia powodujący rozluźnienie struktury, co wyraża się obecnością spękań powstających na granicy ziarn w obrębie spoiwa (Fig. 2). Podobne zjawiska obserwowano w piaskowcach karpackich (Rembiś & Smoleńska 2010).

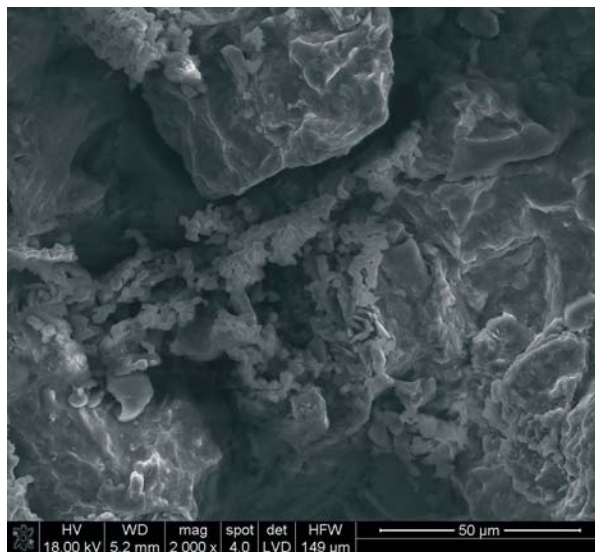


Fig. 1. Piaskowiec triasowy z Tumlina Grodu po nasycaniu siarczanem sodu. W centralnej części widoczne są wydłużone skupienia zaokrąglonych kryształów thenardytu. Mikrofotografia SEM

Fig. 1. Triassic sandstone from the Tumlin Gród deposit. Elongated accumulations of ovalized thenardite crystals are visible in its central part. SEM image

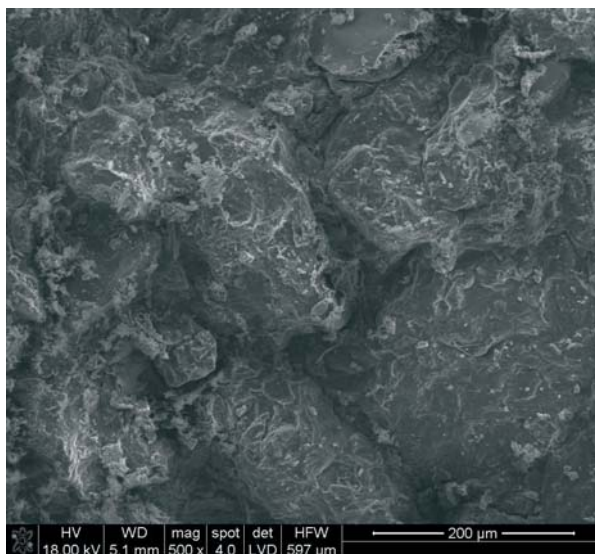


Fig. 2. Piaskowiec triasowy z Tumlina Grodu po nasycaniu siarczanem sodu. W obrębie spoiwa występują pojedyncze spękania powodujące osłabienie zwięzłości skały. Mikrofotografia SEM

Fig. 2. Triassic sandstone from the Tumlin Gród deposit. Fractures occurring within the cement decrease rock cohesion SEM image

Rodriguez-Navarro *et al.* (2000) wykazali, że w skałach poddanych nasyceniu siarczanem sodu według normy PN-EN 12370: 2001 tworzy się faza stała, która może występować w pięciu odmianach polimorficznych (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000). Spośród nich w zakresie temperatur 20–105°C, określonym normą, powstają jedynie kryształy thenardytu niskotemperaturowych faz: III i IV (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000). Na tej podstawie można zatem wnioskować, że formy utworzone w omawianych piaskowcach reprezentują thenardyt wykształcony w tych dwóch fazach.

Odmienne od przedstawionego niszczącego działania krystalizującej soli na piaskowce wpływają pary kwasu siarkowego, którymi je traktowano zgodnie z zaleceniami normy PN-EN 13919: 2004. Niszczenie dokonuje się przez rozpuszczanie niektórych, mniej odpornych składników mineralnych, głównie skaleni oraz minerałów ilastych. Proces rozpuszczania potwierdziły obserwacje SEM, wykonane na próbkach przemytych wodą które wykazały powszechność występowania skorodowanych skaleni (Fig. 3) oraz obecność licznych regularnych porów stanowiących pozostałość po skupieniach minerałów ilastych (Fig. 4). Zjawiska tego o tak dużym nasileniu nie obserwowano w piaskowcach przed wykonaniem tego badania. Rozpuszczanie zachodziło także w obrębie minerałów ilastych stanowiących otoczki na ziarnach detrytycznych, jednak w obrazach SEM jest to nieco trudniej dostrzegalne. Wcześniej, na tego typu zjawisko rozpuszczania niektórych składników piaskowców zwrócili uwagę Kamieński & Kubicz (1962). Autorzy ci badali kwasoodporność piaskowców z Gór Świętokrzyskich i Dolnego Śląska poddanych działaniu roztworów tego kwasu o różnym stężeniu zarówno według wskazań normy PN-59/C-60020, jak też po wprowadzeniu ich modyfikacji.



Fig. 3. Piaskowiec kredowy z Długopola po działaniu par kwasu siarkowego. Silnie rozpuszczone ziarno skalenia. Mikrofotografia SEM

Fig. 3. Cretaceous sandstone from the Długopole deposit. A strongly decomposed detrital feldspar grain. SEM image

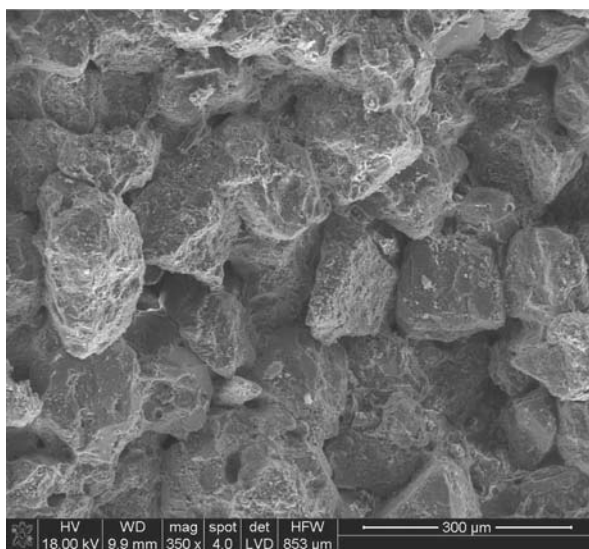


Fig. 4. Piaskowiec kredowy z Rakowiczek po działaniu par kwasu siarkowego. Ovalne pory po usuniętych minerałach ilastych. Mikrofotografia SEM

Fig. 4. Cretaceous sandstone from the Rakowiczki deposit. Ovalized pores after dissolved clay minerals of cement. SEM image

ZMIANA MASY I WYGLĄDU ZEWNĘTRZNEGO PIASKOWCÓW

Badania wykonane zgodnie z normą PN-EN 12370: 2001 wykazały, że największą odpornością na krystalizację siarczanu sodu charakteryzuje się piaskowiec kredowy z Długopola. Wyraża się ona nieznacznym ubytkiem masy próbek wynoszącym średnio 2.35% (Tab. 2) i niewielką ilością wykruszonych ziarn, co należy wiązać z dużą zwięzłością tego piaskowca. Wynika ona z obecności cementu krzemionkowego, wypełniającego częściowo pory i silnie wiążącego poszczególne ziarna oraz nieznacznego oddziaływania krystalizującego thenardytu w pozostałej części porów, stanowiących 12.52% (Tab. 2). Mniejszą odpornością odznaczają się piaskowce z Bieganowa i z Kopulaka, których próbki po wykonaniu badania charakteryzują się nieznacznie zaokrąglonymi narożami na skutek odspojenia słabiej związanych ziarn. Ubytki te wyrażają się w piaskowcu z Bieganowa zmniejszeniem masy próbek średnio o 4.57% (Tab. 2), co wynika z większego udziału krzemionkowego cementu i obwódek regeneracyjnych.

W piaskowcu z Kopulaka charakteryzującym się większą porowatością (18.14%) i znaczną ilością związków żelaza oraz minerałów ilastych dość luźno zabudowujących przestrzeń porową ubytek masy próbek jest większy i wynosi średnio 8.24% (Tab. 2).

W odróżnieniu od opisywanych wyżej skał brak odporności na ciśnienie krystalizacyjne siarczanu sodu wykazują pozostałe piaskowce kredowe ze Szczytnej Zamku, Wartowic III i Rakowiczek oraz piaskowce triasowe z Tumlina Grodu i jurajskie z Sielca I. Po 15 cyklach badania ulegają one całkowitemu rozpadowi na nieregularne fragmenty we wszystkich

próbkach z wyjątkiem pochodzących z Tumlina Grodu. W tych ostatnich niszczenie zachodzi wzdłuż powierzchni warstwowania, zwłaszcza w obrębie lamin jasnoróżowych o szczególnie dużym udziale minerałów ilastych w spoiwie i podwyższonej porowatości. Brak odporności omawianych piaskowców może wynikać ze słabszego sposobu wiązania ich składników ziarnistych, a w próbkach pochodzących z Wartowic III i Rakowiczek dodatkowo ze znacznej porowatości (21.27% i 21.57%) (Tab. 2).

Tabela 2

Ubytek masy w stosunku do próbki wyjściowej lub liczba cykli, po których nastąpił rozpad próbki

The loss of mass (in%) due to dissolution of the initial sample or the number of crystallization cycles resulting in disintegration of the sample

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Ubytek masy [%] lub liczba cykli <i>Loss of mass [%] or number of cycles</i>	
	po nasyceniu siarczanem sodu <i>after saturation with sodium sulfate</i>	po działaniu SO ₂ w obecności wilgoci <i>after SO₂ action in the presence of moisture</i>
Bieganów	4.57	2.6
Długopole	2.35	2.8
Szczytna Zamek	15 cykli / <i>cycles</i>	1.7
Wartowice III	15 cykli / <i>cycles</i>	2.3
Rakowiczki	15 cykli / <i>cycles</i>	2.1
Kopulak	8.24	1.8
Tumlin Gród	15 cykli / <i>cycles</i>	1.7
Sielec I	15 cykli / <i>cycles</i>	1.5
Śmiłów II	14 cykli / <i>cycles</i>	2.0
Bietulisko	12 cykli / <i>cycles</i>	1.0

Piaskowce ze Śmiłowa II ulegają rozpadowi po 14 cyklach badania, a pochodzące z Nietuliska po 12 cyklach, wykazując, podobnie jak wcześniej omówione, całkowity brak odporności na ciśnienie krystalizacyjne siarczanu sodu. Wynika to z najmniejszej ilości spoiwa (8.3% i 4.1%) i największej porowatości (25.93% i 26.37%) spośród wszystkich badanych piaskowców (Tab. 2).

Na podstawie badań wykonanych zgodnie z normą PN-EN 13919:2004 stwierdzono, że piaskowce wykazują zróżnicowaną odporność na działanie SO₂ w obecności wilgoci, wyrażającą się ubytkiem masy w zakresie 1.0–2.8% (Tab. 2). Wynika on z rozpuszczania mniej odpornych składników skały przez pary kwasu siarkowego. Wielkość ubytku wzrasta wraz z zawartością skaleni, mniej wyraźnie związana jest natomiast z ilością spoiwa, a na istnienie tej zależności wskazuje głównie przebieg linii trendu (Fig. 5).

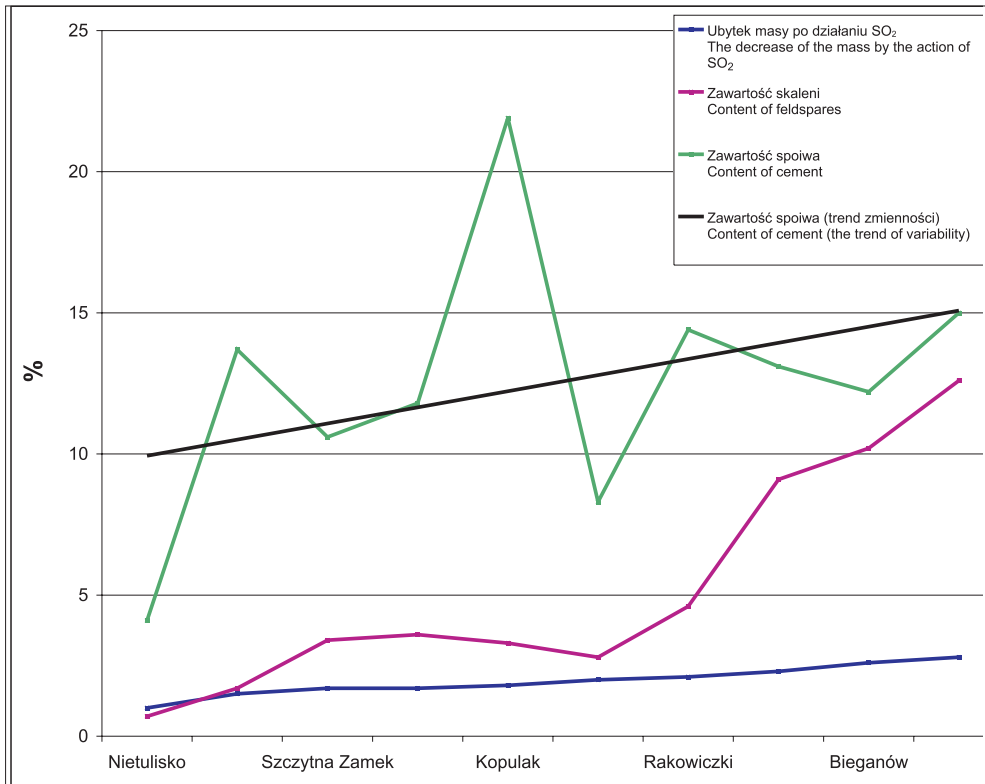


Fig. 5. Wykres zawartości skaleni i spoiwa w piaskowcach oraz ubytek ich masy wywołany działaniem SO₂

Fig. 5. The contents of feldspars and cement and the loss of mass due to the action of SO₂ in the sandstones studied

Brak istotnego związku między wielkością ubytku a udziałem spoiwa należy wiązać ze zróżnicowaniem mineralnym składników w jego obrębie. Stwierdzono, że wśród badanych skał najmniejszy ubytek masy występuje w piaskowcach z Nietuliska, zawierających najmniej skaleni i spoiwa, które dodatkowo jest krzemionkowe z domieszką ilastego. Natomiast największy wykazują piaskowce z Długopola, w których budowie duży udział mają skaleni, pomimo obecności spoiwa krzemionkowego. W pozostałych piaskowcach ubytek masy jest zróżnicowany (Tab. 2, Fig. 5) i zwykle większy w przypadku znacznej ilości skaleni oraz związków żelaza w spoiwie. Uzyskane w niniejszej pracy wyniki badań wykazały, że wśród różnych czynników wpływ na destrukcję kamienia ma zarówno oddziaływanie krystalizującego w przestrzeni porowej siarczanu sodu, jak i korozja składników zachodząca na skutek działania par kwasu siarkowego.

Obserwowany powszechny rozpad próbek wywołany mechanizmem krystalizacji wskazuje, że jest on istotnym czynnikiem niszczącym, podczas gdy proces rozpuszczania doprowadzający jedynie do tworzenia się ubytków w kamieniu ma mniejsze znaczenie (Tab. 2). Stwierdzono również, że w warunkach określonych wymienionymi normami

w piaskowcach, które bardziej ulegają niszczeniu wskutek krystalizacji, słabiej zaznacza się proces rozpuszczania. Tendencję tę wyraża przebieg linii trendu (Fig. 6). Zależność ta najbardziej wyraźnie widoczna jest w piaskowcach z Nietuliska i Długopola. Pierwsze z nich wykazują najmniejszy ubytek masy pod wpływem działania SO_2 , natomiast najszybciej ulegają niszczeniu po nasyceniu siarczanem sodu. Na ciśnienie krystalizującej soli najbardziej odporne są piaskowce z Długopola (ubytek masy wynosi 2.35%), które z kolei najłatwiej podlegają deterioracji w wyniku działania SO_2 .

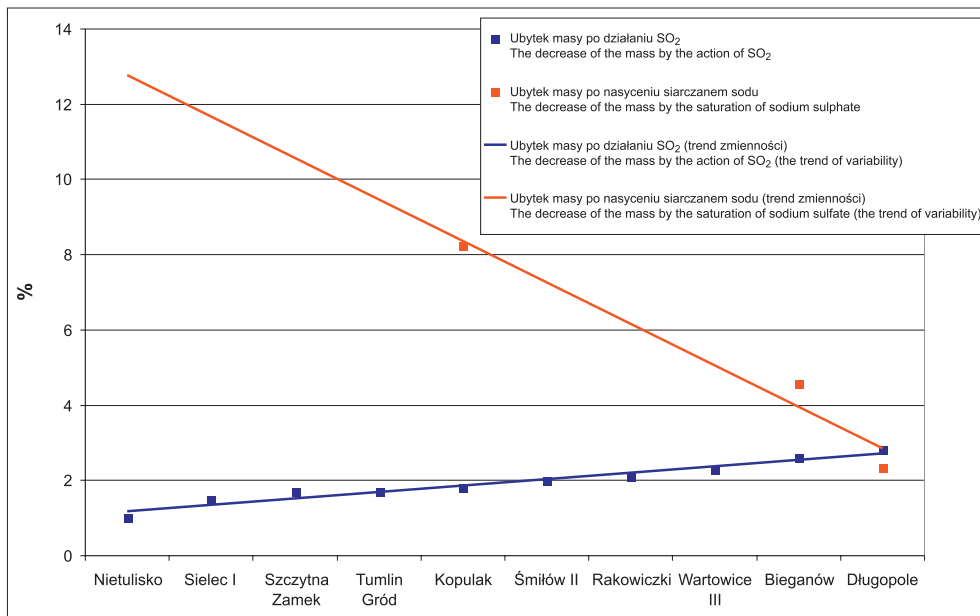


Fig. 6. Zależność pomiędzy wielkościami ubytku masy piaskowców po nasyceniu siarczanem sodu i po działaniu SO_2

Fig. 6. Relation between the mass losses of sandstone samples saturated with sodium sulphate and exposed to SO_2 vapours

Pomimo zastosowania odmiennej metodyki obserwacje te są analogiczne do wyników badań Kamińskiego & Kubicza (1962), którzy stwierdzili, że najsilniejszemu rozpuszczeniu w wyniku działania SO_2 ulegają piaskowce o dużym udziale skaleni, bez względu na ilość spoiwa krzemionkowego.

WNIOSKI

Badania laboratoryjne piaskowców prowadzone zgodnie z normami PN-EN 12370: 2001 i PN-EN 13919: 2004 uwzględniają dwa spośród wielu czynników oddziałujących niszcząco na kamień zastosowany w budowlach. Stwierdzono, że badane piaskowce narażone są w większym stopniu na destrukcję pod wpływem krystalizującej soli aniżeli na skutek

częściowego rozpuszczania składników, głównie skaleni, parami kwasu siarkowego. Ponadto w piaskowcach wykazano odwrotną zależność pomiędzy wielkościami ubytków ich masy, powstałych na skutek działania obu tych czynników. Wyniki badań wskazują, że najmniej odporne na działanie siarczanu sodu są piaskowce jurajskie i większość kredowych, charakteryzujące się dużą porowatością oraz piaskowce tumlińskie odznaczające się strukturą laminowaną. Cechy te są szczególnie istotne w kamieniu występującym w obiektach poddanych oddziaływaniu czynników antropogenicznych. W takich przypadkach krystalizująca sól może doprowadzać do rozsadzania porów lub rozszerzania wąskich szczelin, a także do rozpadu skały wzdłuż powierzchni lamin.

Badania wykazały, że porowatość nie ma większego znaczenia w procesie niszczenia kamienia wywołanego działaniem dwutlenku siarki w obecności wilgoci. Istotny jest natomiast udział skaleni, które powszechnie ulegają korozji. Stwierdzono, że najmniejszą odporność na rozpuszczanie, wyrażoną ubytkiem masy, wykazuje piaskowiec z Długopola o dużej ilości skaleni, a największą – piaskowiec z Nietuliska o niewielkiej zawartości tego składnika. Zależność tę we wszystkich piaskowcach wyraża wysoka wartość współczynnika korelacji wynosząca $r = 0.93$.

Wyniki prowadzonych obecnie badań wskazują, że zwiększenie odporności kamienia na oddziaływanie przedstawionych czynników niszczących można uzyskać poprzez jego *impregnację* odpowiednimi preparatami, na przykład krzemooorganicznymi. Mogą one *wzmocnić* wiązania między składnikami skały, jak też wytworzyć na jej powierzchni ochronną powłokę, zwykle o cechach hydrofobowych.

Praca zrealizowana została na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, w ramach prac statutowych Katedry Geologii Żyłowej i Górniczej AGH (nr 11.11.140.562), finansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

- Dziedzic K., 1961. Utwory dolnopermskie w niecce śródsudeckiej. *Studia Geologica Polonica*, 6, 1–121.
- Jerzykiewicz T., 1968. Sedymentacja górnych piaskowców ciosowych niecki śródsudeckiej (górna kreda). *Geologia Sudetica*, 4, 409–462.
- Kamiński M. & Kubicz A., 1962. Kwasoodporność piaskowców Gór Świętokrzyskich i Dolnego Śląska na tle ich własności petrograficznych. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 178, 1–115.
- Karaszewski W., 1960. Nowy podział liasu świętokrzyskiego. *Kwartalnik Geologiczny*, 4, 899–920.
- Karaszewski W., 1962. Stratygrafia liasu w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 333–416.
- Kuberska M., 1997. Trias dolny (pstry piaskowiec). Charakterystyka petrograficzna. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 153, 117–121.

- Milewicz J., 1965. Czerwony spągowiec okolicy Lwówka Śląskiego. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 185, 195–228.
- Milewicz J., 1971. Kreda północnosudecka a wschodniobrandenburska. *Kwartalnik Geologiczny*, 15, 122–135.
- Milewicz J., 1997. Górna kreda depresji północnosudeckiej. *Prace Geologiczno-Mineralogiczne*, 61, 1–58.
- Pachucki C., 1959. O stratygrafii i litologii kredy w rowie Nysy Kłodzkiej. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, B IV, 12, 1–55.
- Peszat C., 1973. Własności techniczne piaskowców Gór Świętokrzyskich. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 378 (18), 2–59.
- Pieńkowski G., 1983. Środowiska sedymentacyjne dolnego liasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 4, 223–231.
- PN-59/C-60020. *Kamionkowe wyroby kwasoodporne. Wspólne wymagania i badania*. Polski Komitet Normalizacyjny.
- PN-EN 12370: 2001. *Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie odporności na krystalizację soli*. Polski Komitet Normalizacyjny.
- PN-EN 13919: 2004. *Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie odporności na starzenie spowodowane działaniem SO₂ w obecności wilgoci*. Polski Komitet Normalizacyjny.
- Rembiś M. & Smoleńska A. 2010. Odporność wybranych piaskowców karpaccich na krystalizację soli i zmiany ich mikrostruktur. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 26 (1), 37–59.
- Rodriguez-Navarro C., Doehne E & Sebastian E., 2000. How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research*, 30, 1527–1534.
- Senkowiczowa H., 1970. Trias. W: Rühle W. (red.), *Stratygrafia mezozoiku obrzeżenia Gór Świętokrzyskich*, *Prace Instytutu Geologicznego*, 56, 7–48.
- Senkowiczowa H. & Ślącza A., 1962a. O wieku piaskowców z Wąchocka. *Kwartalnik Geologiczny*, 6, 35–49.
- Senkowiczowa H. & Ślącza A., 1962b. Pstry piaskowiec na północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 32, 313–337.
- Teofilak-Maliszewska A., 1968. Petrografia osadów liasu w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 216, 107–192.
- Wilczyńska-Michalik W., 2004. Influence of atmospheric pollution on the weathering of stones in Cracow monuments and rock outcrops in Cracow, Cracow-Częstochowa Upland and the Carpathians, *Prace Monograficzne 377*, Wydawnictwa Naukowe Akademii Pedagogicznej, Kraków, 1–247.
- Wojciechowska I., 1980. Charakterystyka surowcowa skał okruchowych zwięzłych Dolnego Śląska. W: *Gospodarka surowcami skał litych na Dolnym Śląsku*, Polska Akademia Nauk, Oddział we Wrocławiu, 139–155.

Summary

Mineral composition and porosity of the sandstones quarried in Lower Silesia and the northern margin of the Holy Cross Mts that are often used in civil engineering have been studied (Tab. 1). Next, two parameters of the sandstones were tested: their resistance to salt crystallization according to the standard PN-EN 12370: 2001, and the resistance to ageing under the influence of SO₂ in the presence of moisture according to the standard PN-EN 13919: 2004; the results are presented in table 2. It has been revealed that the stone destruction is faster due to the first of the factors mentioned because of crystallization of mirabilite and thenardite. In the scanning microscope, the crystals of thenardite observed on the stone surface form feathery accumulations, whereas in the pore spaces the crystals are isometric, rounded and form slightly elongated aggregates (Fig. 1). An increase of pressure of the crystallizing grains loosens the stone texture and imparts fracturing of the cement (Fig. 2). Low cohesive sandstones studied: Liassic from Sielec I, Śmiłów II and Nietulisko, Triassic from Tumlin Gród and Cretaceous from the Szczytna-Zamek, Wartowice III and Rakowiczki deposits results in their low resistance to crystallization of salts: the rocks disintegrate after 12–15 cycles of the test (Tab. 2). More resistant are Permian sandstones from Bieganów, the Cretaceous ones from Długopole and the Triassic ones from Kopulak, which results from the type and amount of their cements and diversified porosities. After the test, the samples of the sandstones were only slightly rounded due to disaggregating of weakly bound grains.

Destruction of sandstones affected by sulphuric acid vapours is caused by dissolution of feldspar grains of the framework (Fig. 3) and clay minerals of cement, which is a chemical process different from the mechanical action of crystallizing salts. Dissolution has been manifested by the presence of regular pores in the sandstone samples washed with water after completing the tests (Fig. 4). The loss of mass of the samples studied depends on the content of feldspars, the effects of the cement being of minor importance (Fig. 5). The lowest resistance to dissolving, expressed as loss of mass the initial samples, has been established in the sandstones from Długopole that contain high feldspar content, whereas the parameter is highest in the sandstones from Nietulisko that contain minor amounts of these minerals (Tab. 2).

In the sandstones studied, the mass loss due to crystallization of sodium sulphate and rock dissolution by the action of SO₂ are reversely dependent (Fig. 6).

The resistance of the sandstones in question may be increased by impregnation with adequate hydrophobing or consolidating chemicals.