

**PIASKOWCE MODYFIKOWANE
ZWIĄZKAMI KRZEMOORGANICZNYMI
ORAZ ZMIANY ICH POROWATOŚCI I WYTRZYMAŁOŚCI
NA ZGINANIE POD DZIAŁANIEM SIŁY SKUPIONEJ**

**Sandstones modified with silico-organic compounds and changes
of their porosity and flexural strength under concentrated load**

MAREK REMBIŚ

*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: Piaskowce pochodzące z 24 złóż usytuowanych w różnych regionach geologicznych Polski zaimpregnowano przy użyciu stosowanych w praktyce konserwatorskiej płynnych preparatów polimerowych do wzmacniania kamienia, w których substancją czynną są estry etylowe kwasu ortokrzemowego. Produkty ich kondensacji, utworzone w trakcie sezonowania zaimpregnowanych próbek piaskowców, charakteryzują się zróżnicowanym wykształceniem mikrostrukturalnym. Ograniczyły one porowatość piaskowców oraz zmieniły strukturę ich przestrzeni porowej. W znacznym stopniu zdeterminowało to efekt wzmocnienia, wyrażony wielkością ich wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej. Wyraźną zmianę wartości tego parametru należy wiązać z przekroczeniem w piaskowcach, głównie liasowych, ciosowych i istebniańskich, progowej wielkości stężenia oligomerów tetraetoksylanu (progu perkolacji). Zachodzi ono w przypadku zmniejszenia ich porowatości o 41–66%. Próg perkolacji nie został natomiast osiągnięty w części zaimpregnowanych piaskowców magurskich, krośnieńskich i godulskich, w których porowatość zmniejszyła się o wartość nieprzekraczającą 10%. W takich przypadkach wielkość wytrzymałości na zginanie pozostaje na takim samym poziomie jak przed impregnacją.

Słowa kluczowe: piaskowce, strukturalne wzmacnianie, porowatość, wytrzymałość na zginanie

Abstract: The sandstone samples representing 24 deposits localized in various geological regions of Poland were impregnated with liquid polymers, in which esters of the orthosilicic acid are active agents. Such preparations are commonly applied as stone strengtheners in conservation practices. The products of condensation of these polymers formed in the course of seasoning of the impregnated stone samples for 4 weeks have developed diversified microstructures. Their presence has lowered the porosity of the sandstones and changed the structure of the rock pore spaces. As a result, the sandstones have been strengthened as indicated by their values of the flexural strength under concentrated load. A distinct change of this parameter should be linked to exceeding of the threshold value of tetraetoxysilan oligomers concentration (percolation threshold) in the sandstones in question, mainly in their Liassic, Cretaceous and Istebna varieties. It has taken place in the samples with the porosity lowered at 41–66%. The percolation threshold has not been achieved in this part of the impregnated Magura, Krosno and Godula sandstones, in which their porosity has decreased at the value not exceeding 10%. In these cases, the value of the flexural strength under concentrated load remains at the same level as it was measured prior to impregnation.

Key words: sandstones, structural strengthening, porosity, flexural strength

WSTĘP

Kamień występujący w budowlach niejednokrotnie pomimo korzystnych parametrów fizyczno-mechanicznych ulega na przestrzeni lat postępującej degradacji, głównie wskutek uszkodzeń mechanicznych, zmian wilgotności i temperatury oraz czynników chemicznych i biologicznych. Jego niszczenie często wyraża się zmniejszaniem zwięzłości, prowadzącym stopniowo do rozpadu. Wśród metod stosowanych w pracach konserwatorskich, a także budowlanych, zapobiegających temu procesowi, istotną rolę odgrywa impregnacja wzmacniająca strukturę kamieni, wykonywana przy użyciu odpowiednich preparatów. W opinii specjalistów (Płuska 2005) stanowi ona najważniejszą czynność wpływającą na dalszy, dobry stan zachowania zabytków kamiennych. Jednocześnie wzbudza w środowisku konserwatorów dużo kontrowersji, zarówno pod względem techniki wykonywania, jak i rodzaju stosowanych preparatów.

Obecnie za jedne z lepszych produktów handlowych, przeznaczonych do odtwarzania połączeń między składnikami zniszczonego kamienia, uważa się wysoko stężone roztwory częściowo skondensowanych związków krzemooorganicznych: alkoksylanów, a zwłaszcza tetraetoksylanu i jego oligomerów (Wheeler *et al.* 1992, Zielecka 2000, Wheeler 2005). Preparaty te ulegając polimeryzacji w kontakcie z wilgocią zawartą w powietrzu i w przestrzeni porowej kamienia, przekształcają się w zwięzłe i stabilne konsolidanty – kwas meta-krzemowy i krzemionkę (Peace *et al.* 1973). W literaturze niejednokrotnie podkreśla się podobieństwo wykształcenia powstałych form do naturalnych składników spoiwa (Wheeler 2005), chociaż należy zaznaczyć, że charakteryzują się one wyraźną różnorodnością w zależności od rodzaju preparatu. Zróżnicowana i niejednorodna budowa wewnętrzna kamienia może zasadniczo zmieniać wzajemne oddziaływanie kamienia i impregnatu, istotnie wpływając na skuteczność zabiegu (Smoleńska & Rembiś 2003, Rembiś 2009). Dodatkowo sam efekt odparowywania rozpuszczalnika i dojrzewania polimeru w obrębie kamienia jest długotrwały (około kilku tygodni), a mechanizmy jego wiązania ze składnikami skały nie są wciąż do końca wyjaśnione. Zatem sprawą istotną jest, aby dobór impregnatu był dokonywany na podstawie znajomości skutków jego reakcji ze składnikami skały. Jak wskazuje Łukaszewicz (2002), w praktyce trudno jest dobrać właściwy preparat bez znajomości charakteru przestrzeni porowej kamienia, zwłaszcza gdy stosuje się preparaty zawierające duże cząsteczki o wysokim stopniu polikondensacji. Dlatego też ważne są wstępne badania laboratoryjne, które oceniają przydatność określonych impregnatów do poszczególnych typów skał. Istnieje szereg standardowych metod dla wyboru odpowiedniego impregnatu (Clifton 1980, Witte *et al.* 1985). Zasadniczo, aby ocenić skuteczność konsolidacji, przeprowadza się po jej wykonaniu obserwacje wyglądu kamienia, pomiary jego parametrów mechanicznych oraz określa się jego porowatość. Wychodząc z założenia, że porowata struktura kamieni gra kluczową rolę w procesie ich niszczenia, można stwierdzić, że charakterystyka zmian w systemie porów pod wpływem impregnacji jest szczególnie istotna dla poprawnego wyboru impregnatu (Mosquera *et al.* 2002a, b). Wyniki badań porozymetrycznych dotyczące zmiany charakteru porowatości kamieni budowlanych po ich konsolidacji są dość zróżnicowane. Wskazują one na zmniejszenie wielkości mikroporowatości, przy jednoczesnym powiększeniu udziału większych porów (Moropoulou *et al.* 1997), ale także na względne powiększenie zarówno mniejszych, jak i większych porów (Moropoulou & Theoulakis 1992).

W przypadku kamieni budowlanych pochodzących z polskich złóż brak jest wyników badań obrazujących zmiany w charakterze przestrzeni porowej na skutek impregnacji polimerami, z tego też względu niniejsza praca poświęcona jest tym zagadnieniom.

MATERIAŁ BADAWCZY

Do badań wytypowano zróżnicowane petrograficznie piaskowce, pochodzące z różnych regionów geologicznych Polski oraz różnych jednostek litostratygraficznych i w większości przypadków dość powszechnie stosowane w budownictwie (Tab. 1). O wyborze piaskowców jako materiału badawczego zadecydowała ich charakterystyczna budowa wewnętrzna, implikująca zazwyczaj dość dużą podatność tych skał na deteriorację, zachodzącą często na skutek zmniejszenia ich zwięzłości (Wilczyńska-Michalik 2004).

Tabela (Table) 1

Zestawienie piaskowców stanowiących przedmiot badań.

The list of the sandstones tested

Region występowania <i>Localization</i>	Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Nazwa piaskowca, wiek <i>Name of the sandstone, age</i>
Niecka śródsudecka <i>Intra-Sudetic Trough</i>	Bieganów	–, perm (czerwony spągowiec) <i>Permian (Rotliegendes)</i>
	Długopole	ciosowy, poziom środkowy (turon środkowy) <i>Cretaceous sandstone, Middle horizon (Middle Turonian)</i>
	Radków	
	Szczytna Zamek	ciosowy, poziom górny (turon górny) <i>Cretaceous sandstone, Upper horizon (Upper Turonian)</i>
Niecka północnosudecka <i>North-Sudetic Trough</i>	Wartowice III	ciosowy, poziom dolny (cenoman) <i>Cretaceous sandstone, Lower horizon (Cenomanian)</i>
	Rakowiczki	ciosowy, poziom górny (koniak) <i>Cretaceous sandstone, Upper horizon (Coniacian)</i>
	Żerkowice	
Obrzeżenie mezozoiczne Gór Świętokrzyskich <i>Mesozoic margin of the Holy Cross Mts.</i>	Baranów	suchedniowski (ret górny) <i>Suchedniów Sandstone (Upper Roet)</i>
	Kopulak	suchedniowski (ret dolny) <i>Suchedniów Sandstone (Lower Roet)</i>
	Tumlin Gród	tumliński (środkowy pstry piaskowiec) <i>Tumlin Sandstone (Middle Buntsandstein)</i>
	Dąbie II	żarnowiecki (lias dolny) <i>Żarnowiec Sandstone (Lower Liassic)</i>
	Sielec I	
	Szydłowiec	szydłowiecki (lias środkowy) <i>Szydłowiec Sandstone (Middle Liassic)</i>
	Śmiłów II	
Nietulisko	kunowski (lias środkowy) <i>Kunów Sandstone (Middle Liassic)</i>	

Tabela (Table) 1 cd.

Region występowania <i>Localization</i>	Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Nazwa piaskowca, wiek <i>Name of the sandstone, age</i>
Karpaty <i>the Carpathians</i>	Głębiec	godulski, poziom środkowy (turon) <i>Godula sandstone, Middle horizon (Turonian)</i>
	Tokarzędka	
	Sobolów	istebniański, poziom dolny (kampan-mastrycht) <i>Istebna Sandstone, Lower horizon (Campanian-Maastrichtian)</i>
	Czasław	
	Wola Komborska I	
	Barcice I	magurski (eocen) <i>Magura Sandstone (Eocene)</i>
	Tenczyn-Lubień	
	Górka-Mucharz	krośnieński (oligocen) <i>Krosno Sandstone (Oligocene)</i>
Barwałd		

Impregnację piaskowców wykonano przy użyciu stosowanych powszechnie w praktyce konserwatorskiej płynnych, hydrofilowych preparatów krzemooorganicznych do wzmacniania kamienia, w których substancją czynną są estry etylowe kwasu ortokrzemowego o różnym stopniu polikondensacji. W badaniach wykorzystano następujące impregnaty: Sarsil OH-100, Sarsil OH-300, Sarsil OH-500 (Zakład Chemiczny „Silikony Polskie”), Asolin OH-30 (Schomburg Polska Sp. z o.o.), Funcosil-Steinfestiger 100, Funcosil KSE 300 E, Funcosil KSE 500 E (Remmers Polska Sp. z o.o.).

METODYKA BADAŃ

Próbki piaskowców przeznaczone do badań pobierane były z ławic reprezentujących różne fragmenty profilu kamieniołomów, którymi udostępnione są złoża, wymienione w tabeli 1. W każdym z tych kamieniołomów pobrano trzy zestawy próbek. Z każdego zestawu wykonano: jeden preparat mikroskopowy do światła przechodzącego, osiem foremnych kostek o wymiarach 50 mm × 50 mm × 50 mm oraz szesnaście kostek o wymiarach 300 mm × 50 mm × 50 mm. Zbliżone dwa wymiary (wysokość i szerokość) wszystkich próbek zapewniły porównywalne warunki przebiegu ich impregnacji. Próbki nasycano poszczególnymi impregnatami w odrębnych grupach, z wyjątkiem jednej, w której stanowiły one materiał porównawczy i nie zostały poddane impregnacji.

Każdy z wymienionych impregnatów, wprowadzono w przestrzeń porową piaskowca poprzez jego stopniowe zalewanie początkowo do 1/4 ich wysokości, po 15 minutach dolano impregnat do połowy, po kolejnych 15 minutach zwiększono poziom impregnatu do 3/4 wysokości próbki, a następnie próbki zalano całkowicie impregnatem (2 cm powyżej górnej powierzchni próbki) i pozostawiono na godzinę. W celu uzyskania pełnego efektu wzmocnienia (Domasłowski & Łukaszewicz 1988) próbki były następnie sezonowane przez cztery tygodnie w warunkach wilgotności względnej 75% i temperatury 20°C. W tym czasie pod wpływem katalizatorów wchodzących w skład poszczególnych preparatów zaszła hydrolytyczna polikondensacja estrów etylowych kwasu ortokrzemowego, przy współ-

udziale wody zawartej w kapilarach kamienia oraz w parze wodnej występującej w powietrzu (Kuchanov *et al.* 2004). Po upływie czterech tygodni od impregnacji kostki sześcienne rozłupano, a z ich części centralnej pobrano próbki do badań porozymetrycznych oraz mikroskopowych w skaningowym mikroskopie elektronowym.

Pomiary parametrów przestrzeni porowej próbek skał wykonano przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore II 9220 firmy Micromeritics. W urządzeniu tym zastosowano komputerowe sterowanie procesem włączania rtęci, poczynając od ciśnienia 0.5 psi (0.003 MPa) do wartości $6 \cdot 10^4$ psi (413.4 MPa). Stwarza to warunki do wnikięcia rtęci w pory lub szczeliny o średnicach lub rozwartości od 0.003 μm do 360 μm . Z równania Washburna, opisującego zależność między średnicą porów i zastosowanym ciśnieniem określa się średnice i objętości porów (Bachlela-Curus & Semyrka 1997, Such 2002). Oznaczono następujące parametry każdej próbki: całkowitą objętość porów [ml/g], powierzchnię właściwą przestrzeni porowej [m^2/g] będącą sumą powierzchni porów występujących w jednostce masy skały, przeciętną średnicę porów [μm] stanowiącą średnią ważoną z wagą ilości porów dla całego zakresu ich średnic, a także gęstość objętościową skały [g/cm^3]. Otrzymane wielkości całkowitej objętości porów oraz gęstości objętościowej pozwoliły na obliczenie wielkości porowatości [%]. Na podstawie analizy krzywych kumulacyjnych opisano wartość efektu histerezy będącą liczbowym określeniem stopnia oddalenia od siebie krzywych nasiąkania i osuszania, zarejestrowanych przy rosnących i malejących ciśnieniach. Im bliżej obie krzywe leżą względem siebie, tym bardziej przestrzeń porowa spełnia założenia modelu walcowego, czyli tym większe są możliwości transportu płynów przez skałę (Such 2002).

Badania porozymetryczne uzupełniono obserwacjami w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) typu NOVA NANO SEM firmy FEI Company wraz z przystawką EDAX. Obserwacje SEM obejmujące morfologię składników oraz wzajemne relacje pomiędzy nimi prowadzono na przełamach naturalnych próbek pokrytych warstwą węgla.

Zgodnie z przyjętą teorią perkolacji założono, że po przekroczeniu progu perkolacji utworzenie przez sieć polimerową połączeń pomiędzy składnikami skały powinno się wyrażać zmianą jej cech mechanicznych. W tym celu w próbkach zarówno nieimpregnowanych, jak też poddanych impregnacji określono według normy PN-EN 12372: 2001 zmiany wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej. Badanie wykonano na próbkach o wymiarach 300 mm \times 50 mm \times 50 mm umieszczanych centralnie na rolkach podporowych, oddalonych od siebie o 250 mm. Każdą próbkę obciążano za pośrednictwem rolki położonej na środku jej górnej powierzchni, w sposób ciągły z szybkością 0.25 MPa/s, aż do momentu jej zniszczenia.

Wytrzymałość na zginanie obliczano zgodnie ze wzorem

$$R_{gf} = \frac{3FI}{2bh^2} \text{ [MPa]}$$

gdzie:

- F – obciążenie niszczące [N],
- l – odległość między osiami rolek podporowych [mm],
- b – szerokość przekroju poprzecznego próbki w miejscu zniszczenia [mm],
- h – wysokość przekroju poprzecznego próbki w miejscu zniszczenia [mm].

WYNIKI BADAŃ

Piaskowce permskie i kredowe niecki śródsudeckiej

Piaskowce permskie zostały opisane w zakresie wykształcenia petrograficznego między innymi przez Dziedzica (1961), Kamińskiego & Kubicza (1962), Milewicza (1965) oraz Wojciechowską (1980). Próbkę piaskowców pobrane do badań w kamieniołomie złoża Bieganów mają strukturę bezładną. Są drobnoziarniste o średniej średnicy ziarna (GSS) od 2.14ϕ do 2.76ϕ , a ich składniki są dobrze wysortowane, o czym świadczą wartości graficznego standardowego odchylenia (GSO) w zakresie 0.49–0.55. W składzie mineralnym dominuje kwarc stanowiący od 69.2% do 73.8%. Pozostałe składniki mineralne to: skalenie, okruchy skał metamorficznych i łyszczyki, które występują łącznie w udziale od 14.3% do 20.4%. Spoiwo obecne w udziale od 10.4% do 14.2% jest ilasto-krzemionkowe z domieszką związków żelaza. Całkowita porowatość piaskowców (określona porozymetrycznie) mieści się w zakresie 11.12–12.41% (średnio 11.59%) (Tab. 2). Po impregnacji uległa ona zmniejszeniu i jej średnie wielkości dla poszczególnych impregnatów wynoszą 5.64–9.40%, a więc uległy obniżeniu o 19–51% w stosunku do stanu przed tym zabiegiem (Tab. 2). Przeciętna średnica porów zawiera się w granicach 1.39–3.14 μm (średnio 2.20 μm), przy całkowitej ich powierzchni w przedziale 0.09–0.22 m^2/g (średnio 0.15 m^2/g). Wartości pierwszego z tych parametrów uległy zwiększeniu po zastosowaniu prawie wszystkich impregnatów i wynoszą 2.60–5.17 μm . Jedynie użycie Funcosilu KSE 500 E dało przeciwny efekt w postaci zmniejszenia tej wielkości w stosunku do stanu przed impregnacją (wynosi ona 1.17 μm). Odwrotną zależność stwierdzono w przypadku wielkości całkowitej powierzchni porów, która uległa wzrostowi o 20% w próbkach impregnowanych Funcosilem KSE 500 E, natomiast w piaskowcach nasyconych pozostałymi środkami zmniejszyła się i stanowi od 20% do 73% wielkości tego parametru przed impregnacją, w zakresie 0.03–0.11 m^2/g . Piaskowce niepoddane impregnacji charakteryzują się stosunkowo niską wielkością histerezy równą 8%. Po impregnacji Funcosilem KSE 500 E wielkość tego parametru pozostała bez zmian, natomiast zastosowanie pozostałych impregnatów spowodowało jego wyraźne zmniejszenie nawet do wartości 2% po użyciu Funcosilu KSE 300 E i Sarsilu OH-300.

Wielkość wytrzymałości na zginanie, która w piaskowcach przed impregnacją wynosiła średnio 8.3 MPa, po ich modyfikacji polimerami uległa zwiększeniu, średnio o 2% po zastosowaniu Funcosilu Steinfestiger 100 i aż o 64% po użyciu Sarsilu OH-300 (Tab. 3).

Piaskowce kredowe (ciosowe) zostały obszernie scharakteryzowane między innymi przez Pachuckiego (1959), Kamińskiego & Kubicza (1962), Jerzykiewicza (1968) oraz Wojciechowską (1980).

Badane piaskowce należące do poziomu środkowego piaskowców ciosowych charakteryzują się bezładną strukturą. Piaskowce pochodzące z kamieniołomu w Radkowie są średnioziarniste o GSS w zakresie 1.43–1.66 ϕ , o umiarkowanym wysortowaniu składników (GSO od 1.19 do 1.38). Piaskowce pochodzące z Długopola są drobnoziarniste (GSS: 2.20–2.28 ϕ), a ich składniki są umiarkowanie dobrze wysortowane (GSO: 0.48–0.55). Skały te składają się głównie z kwarcu w udziale 63.1–69.2%. W mniejszej ilości zawierają: skalenie, okruchy skał i łyszczyki, które w próbkach piaskowców z Radkowa występują w łącznym udziale od 25.2% do 27.1%, natomiast z Długopola od 13.6% do 18.1%.

Tabela (Table) 2

Zmienność całkowitej porowatości piaskowców z niecki śródsudeckiej i północnosudeckiej, poddanych impregnacji związkami krzemoorganicznymi

Variability of the total porosity of the sandstones from the Intra-Sudetic Trough and the North-Sudetic Trough impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Porowatość / Porosity														
	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>		Po zastosowaniu impregnatu / After impregnating with												
	Funcosil Steinfestiger 100		Sarsil OH-100		Funcosil KSE 300 E		Sarsil OH-300		Asolin OH-30		Funcosil KSE 500 E		Sarsil OH-500		
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	
Bieganów	11.59	8.42	73	7.82	67	9.40	81	5.64	49	8.48	73	9.12	79	8.60	74
Długopole	13.16	8.26	63	8.25	63	10.05	76	6.10	46	8.78	67	9.52	72	9.43	72
Radków	15.47	9.34	60	8.52	55	11.81	76	5.62	36	9.95	64	10.83	70	10.00	65
Szczytna Zamek	12.87	7.99	62	7.77	60	10.55	82	4.90	38	8.49	66	9.73	76	9.63	75
Wartowice III	21.20	13.81	65	12.11	57	16.60	78	9.17	43	14.20	67	15.13	71	15.00	71
Rakowiczki	20.35	11.02	54	10.15	50	14.60	72	7.15	35	12.85	63	13.40	66	13.10	64
Żerkowice	23.42	13.50	58	13.10	56	18.00	77	8.44	36	15.01	64	16.49	70	15.92	68

A, B – Całkowita porowatość (średnia z pomiarów wykonanych dla trzech próbek) [%]

A, B – Total porosity (average of the measurements on three samples) [%]

C – Stosunek wielkości porowatości po impregnacji i przed impregnacją (B/A × 100) [%]

C – The ratio of the porosity values prior and after the impregnation (B/A × 100) [%]

Tabela (Table) 3

Zmienność wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej piaskowców z niecki śródsudeckiej i północnosudeckiej poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi
Variability of the flexural strength under concentrated load of the sandstones from the Intra-Sudetic Trough and the North-Sudetic Trough impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Wytrzymałość na zginanie pod działaniem siły skupionej <i>Flexural strength under concentrated load</i>														
	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>			Po zastosowaniu impregnatu / <i>After impregnating with</i>											
	Funcosil Steinfestiger 100	Sarsil OH-100	Funcosil KSE 300 E	Sarsil OH-300	Asolin OH-30	Funcosil KSE 500 E	Sarsil OH-500	Funcosil KSE 500 E	Sarsil OH-500						
	A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C		
Bieganów	8.3	8.5	102	9.3	112	8.7	105	13.6	164	10.5	127	12.7	153	12.6	152
Długopole	7.7	8.0	104	9.6	125	8.2	106	12.2	158	11.4	148	11.6	151	11.8	153
Radków	5.3	5.9	111	7.1	134	5.6	106	9.9	187	9.2	174	8.9	168	8.2	155
Szczytna Zamek	6.5	6.8	105	8.2	126	7.0	108	12.4	191	11.0	169	11.7	180	11.9	183
Wartowice III	6.1	6.3	103	8.5	139	7.1	116	10.3	169	9.9	162	10.0	164	10.0	164
Rakowiczki	7.2	7.4	103	9.4	131	8.0	111	11.1	154	10.2	142	10.2	142	10.4	144
Żerkowice	5.0	5.4	108	6.7	134	5.5	110	9.3	186	8.8	176	8.0	160	7.7	154

A, B – Wytrzymałość na zginanie (średnia z pomiarów wykonanych dla sześciu próbek) [MPa]
 A, B – *Flexural strength under concentrated load (average of the measurements on six samples) [MPa]*
 C – Stosunek wielkości wytrzymałości na zginanie po impregnacji i przed impregnacją (B/A × 100) [%]
 C – *The ratio of the flexural strength values prior and after the impregnation (B/A × 100) [%]*

W pierwszym z wymienionych piaskowców spoiwo jest ilasto-krzemionkowe, obecne w ilości od 9.7–11.5%, natomiast w drugim z nich – krzemionkowe, w udziale 12.7–22.2%.

Piaskowce kredowe z poziomu górnego piaskowców ciosowych (Szczytna Zamek) są średnioziarniste (GSS: 1.58–1.82 ϕ) oraz źle i umiarkowanie wysortowane (GSO: 0.88–1.14). Zawierają dużo kwarcu (75.6–83.3%) przy niewielkim (6.2–9.2%) udziale pozostałych składników, takich jak: skalenie, okruchy skał i łyszczki. Spoiwo jest krzemionkowe, obecne w ilości 10.5–15.2%. Badane piaskowce charakteryzują się zbliżonymi do siebie wartościami całkowitej porowatości, które wynoszą średnio 12.87% dla próbek ze Szczytnej Zamku, 13.16% dla próbek z Długopola oraz 15.47% dla próbek z Radkowa (Tab. 2), przy wartościach granicznych dla wszystkich próbek 11.11–17.58%. Po impregnacji piaskowców większością preparatów ich porowatość uległa zmniejszeniu, stanowiąc 60–82% pierwotnej wielkości, i zawiera się w zakresie 7.77–10.55%. Zastosowanie Sarsilu OH-30 spowodowało jeszcze wyraźniejsze zmniejszenie porowatości piaskowców, której średnie wielkości po tym zabiegu wynoszą 4.90–6.10% (Tab. 2).

Rozmiary przeciętnej średnicy porów są w piaskowcach z Długopola dość niewielkie i zawierają się w zakresie 0.48–0.81 μm , średnio 0.67 μm . Jednocześnie skały te mają dość dużą całkowitą powierzchnię porów wynoszącą od 0.19 m^2/g do 0.85 m^2/g , średnio 0.57 m^2/g . W piaskowcach pochodzących z obu pozostałych złóż wielkości przeciętnej średnicy porów zawierają się pomiędzy 0.84 μm a 2.08 μm , średnio 1.11 μm (Radków) i 1.60 μm (Szczytna Zamek), natomiast całkowita powierzchnia porów wynosi 0.09–0.37 m^2/g , przy średnich równych odpowiednio: 0.26 m^2/g i 0.18 m^2/g . Nasylenie piaskowców większością impregnatów spowodowało wyraźny wzrost wielkości przeciętnej średnicy porów, który po zastosowaniu Funcosilu KSE 300 E jest nawet pięciokrotny. Stosunkowo niewielkie (o 3–46%) zwiększenie wielkości tego parametru dało natomiast zastosowanie Asolinu OH-30. Większość użytych środków wpłynęła także na zmniejszenie całkowitej powierzchni porów, przy czym najmniejszy zakres tych zmian (zmniejszenie o 27–58%) spowodowało użycie Asolinu OH-30 i Sarsilu OH-500. Efekt zupełnie odwrotny do przedstawionych zmian wielkości obu parametrów stwierdzono natomiast po zastosowaniu Funcosilu KSE 500 E. W tym przypadku wielkości przeciętnej średnicy porów uległy zmniejszeniu o połowę, natomiast całkowita powierzchnia porów wzrosła, stanowiąc od 119% do 122% wielkości tego parametru przed impregnacją. Omawiane piaskowce charakteryzują się także zróżnicowanymi wielkościami histerezy. Największą, wynoszącą średnio 55%, stwierdzono w próbkach pochodzących z Długopola, nieco niższą (36%) w próbkach ze Szczytnej Zamku, a najniższe (24%) w próbkach z Radkowa. Po impregnacji wartości te uległy zmniejszeniu, przy czym największy spadek wielkości (o 47–83%) dokonał się po zastosowaniu Funcosilu KSE 300 E i Sarsilu OH-300, natomiast najmniejszy (o 4–28%) – po użyciu Funcosilu KSE 500 E i Sarsilu OH-500.

Wprowadzenie impregnatów w przestrzeń porową piaskowców doprowadziło do zwiększenia ich wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej, która początkowo wynosiła średnio od 5.3–7.7 MPa. Najsilniej (wzrost o 58–91%) zjawisko to zaznaczyło się po zastosowaniu Sarsilu OH-300, a nieco słabiej po użyciu Asolinu OH-30, Funcosilu KSE 500 E i Sarsilu OH-500. Nieznaczne zwiększenie (o 6–8%) uzyskano jedynie po zastosowaniu Funcosilu KSE 300 E oraz Funcosilu Steinfestiger 100 (wzrost o 4–11%) (Tab. 3).

Piaskowce kredowe niecki północnosudeckiej

Piaskowce kredowe (ciosowe) zostały opisane między innymi przez: Kamieńskiego & Kubicza (1962), Milewicza (1971, 1997) oraz Wojciechowską (1980). Do badań pobrano próbki piaskowców bardzo drobnoziarnistych, o bardzo dobrym wysortowaniu składników, pochodzących z kamieniołomów w Rakowiczkach (GSS: 3.40–3.53φ; GSO: 0.30–0.35) i Żerkowicach (GSS: 3.35–3.48φ; GSO: 0.30–0.32) oraz średnioziarnistych, o złym wysortowaniu ziarn, pobranych w kamieniołomie złoża Wartowice III (GSS: 1.28–1.58φ; GSO: 1.88–2.22). Piaskowce te charakteryzują się dość dużym udziałem kwarcu w zakresie od 66.2% do 75.8%. Pozostałe składniki to okruchy skał krzemionkowych, skalenie i muskowitz, występujące w łącznym udziale od 13.8% do 21.6%. Spoiwo jest ilaste z domieszką krzemionkowego. Jego udział w tych piaskowcach wynosi od 6.9% do 13.4%.

Omawiane piaskowce charakteryzują się dość dużą porowatością wynoszącą od 16.35% do 26.12%, przy wartościach średnich dla poszczególnych złóż 20.35–23.42% (Tab. 2). Impregnacja piaskowców spowodowała obniżenie wielkości tego parametru, które zawierają się między 7.15% a 18.00%, przy czym największe zmiany stwierdzono po zastosowaniu Sarsilu OH-300 E (Tab. 2).

Rozmiary przeciętnej średnicy porów są największe w przypadku piaskowców z Żerkowic, gdzie wynoszą od 1.39 μm do 6.31 μm (średnio 3.43 μm), natomiast w piaskowcach z dwóch pozostałych złóż mieszczą się w przedziale 0.68–1.58 μm. Wielkości te uległy zmniejszeniu o 20–30% tylko w piaskowcach zaimpregnowanych Funcosilem KSE 500 E. W pozostałych próbkach przeciętna średnica porów uległa zwiększeniu, które w przypadku piaskowców z Rakowiczek zaimpregnowanych Sarsilem OH-100 oraz Funcosilem KSE 300 E jest nawet pięciokrotne w stosunku do stanu przed impregnacją.

Całkowita powierzchnia porów piaskowców nienasyconych impregnatami jest najmniejsza w próbkach z Żerkowic, zawierając się między 0.05 m²/g a 0.21 m²/g (średnio 0.13 m²/g). W piaskowcach z Rakowiczek i Wartowic III wielkość tego parametru mieści się w przedziale 0.18–0.74 m²/g (średnio 0.43 m²/g i 0.30 m²/g). Próbki nasycone Funcosilem KSE 500 E wykazują kilku-, a nawet kilkunastoprocentowy wzrost wielkości całkowitej powierzchni porów, pozostałe próbki cechuje istotne zmniejszenie wielkości tego parametru, które średnio wynoszą od 0.05 m²/g do 0.24 m²/g.

Średnie wielkości histerezy dla nieimpregnowanych próbek piaskowców z omawianych złóż mieszczą się w zakresie 28–45%. Po wykonaniu zabiegu nasycenia uległy one zmniejszeniu, przy czym, analogicznie jak w piaskowcach pochodzących z niecki śródsudeckiej, największy spadek wielkości (o 42–58%) obserwuje się po zastosowaniu Funcosilu KSE 300 E i Sarsilu OH-300.

Podobnie, jak w piaskowcach kredowych z niecki śródsudeckiej modyfikacja ich struktury polimerami doprowadziła do największego wzrostu wytrzymałości na zginanie po zastosowaniu Sarsilu OH-300, natomiast najmniejszego po użyciu Funcosilu Steinfestiger 100 i Funcosilu KSE 300 E. Pierwszy z tych preparatów spowodował wzrost początkowej wielkości wynoszącej średnio 5.0–7.2 MPa o 54–86%, natomiast dwa pozostałe wywołały wzrost tej wielkości średnio o 3–16%. Użycie kolejnych impregnatów zwiększyło wytrzymałość na zginanie piaskowców o 31–76% (Tab. 3).

Piaskowce triasowe i jurajskie mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

Piaskowce triasowe (tumlińskie środkowego pstręgo piaskowca oraz suchedniowskie retu), występujące w obrębie północnego i północno-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, zostały szczegółowo opisane między innymi w pracach Kamińskiego & Kubicka (1962), Senkowiczowej & Ślęczki (1962a, b), Senkowiczowej (1970), Peszata (1973) oraz Kuberskiej (1997).

Piaskowce tumlińskie z kamieniołomu Tumlin Gród charakteryzują się wyraźnie laminowaną strukturą. W piaskowcach suchedniowskich, pochodzących z Baranowa i Kopulaka, cecha ta jest mniej wyraźna lub jest jej brak. Piaskowce są drobnoziarniste o średniej średnicy ziarna (GSS) w zakresie 2.18–2.32 ϕ (Tumlin Gród) oraz 2.09–2.21 ϕ (Baranów) i 2.04–2.20 ϕ (Kopulak). Wszystkie badane piaskowce charakteryzują się materiałem ziarnowym o umiarkowanie dobrym wysortowaniu (GSO: 0.54–0.91).

Głównym składnikiem budującym te skały jest kwarc, którego udział procentowy wynosi 60.2–67.1% w piaskowcach z Baranowa, 66.2–75.7% w piaskowcach z Kopulaka i 75.5–80.5% w piaskowcach tumlińskich. Pozostałe składniki szkieletu stanowią: okruchy skał krzemionkowych oraz ziarna skaleni, a także pojedyncze skupienia glaukonitu, biotyty i muskowitu. Ich łączny udział w omawianych piaskowcach wynosi odpowiednio: 4.6–10.2%, 7.2–8.6% oraz 5.9–12.4%.

Spoiwo piaskowców jest krzemionkowo-żelazisto-ilaste o różnym udziale tych składników w poszczególnych odmianach piaskowców. Spoiwo krzemionkowe występuje głównie w postaci obwódek regeneracyjnych otaczających detrytyczne ziarna kwarcu, rzadziej są to skupienia krzemionki w przestrzeni porowej. Związki żelaza oraz minerały ilaste (kaolinit i illit) tworzą otoczki na ziarnach oraz obecne są jako nieregularne skupienia w przestrzeni porowej. Udział tego rodzaju spoiwa w piaskowcach z Tumlina Grodu wynosi od 11.4% do 13.6%, natomiast w piaskowcach z Kopulaka jest ono nieco liczniejsze – 17.4–25.2%. W piaskowcach z Baranowa obecne jest prawie wyłącznie spoiwo krzemionkowe oraz niewielka ilość ilastego o łącznym udziale 28.3–29.6%.

Omawiane piaskowce tumlińskie charakteryzują się porowatością całkowitą w granicach 9.34–11.14% (średnio 10.19%). W piaskowcach suchedniowskich wielkości tego parametru są wyższe i wynoszą od 14.70% do 18.25%, przy wartościach średnich 16.34% i 16.85% (Tab. 4). W próbkach nasyconych Sarsilem OH-300 dochodzi do istotnego zmniejszenia porowatości, która w piaskowcach z Tumlina Grodu wynosi średnio 4.82%, a w piaskowcach suchedniowskich 5.61% i 6.75%. Zastosowanie pozostałych impregnatów spowodowało zmniejszenie porowatości w nieco mniejszym stopniu (Tab. 4).

Oznaczone wielkości przeciętnych średnic porów w próbkach przed ich impregnacją są dość wyraźnie zróżnicowane nie tylko pomiędzy piaskowcami różnych odmian, ale także w poszczególnych próbkach w obrębie tej samej odmiany. W piaskowcach tumlińskich wynoszą one od 0.32 μm do 1.25 μm (średnio 0.78 μm), w piaskowcach z Baranowa od 0.99 μm do 2.21 μm (średnio 1.69 μm), a z Kopulaka od 1.11 μm do 2.57 μm (średnio 1.64 μm). Impregnacja piaskowców suchedniowskich sześcioma preparatami doprowadziła do wyraźnego, ponadtrzykrotnego zwiększenia przeciętnej średnicy porów, przy czym maksymalna wartość 6.70 μm została zanotowana w próbce piaskowca z Baranowa zaimpregnowanego

Funcosilem KSE 300 E. W piaskowcach tumlińskich zmiany te zaznaczyły się wyraźnie słabiej i stwierdzono wzrost średnicy porów o 21–97%. Tylko zastosowanie Funcosilu KSE 500 E spowodowało we wszystkich piaskowcach zmniejszenie przeciętnej średnicy porów do wielkości 0.54 mm (Tumlin Gród), 1.08 mm (Kopulak) i 1.13 mm (Baranów), co stanowi 67–69% jej pierwotnej wielkości.

Omawiane piaskowce cechują się także silnym zróżnicowaniem wielkości całkowitej powierzchni porów. W piaskowcach z Tumlina Grodu wynoszą one 0.39–1.08 m²/g (średnio 0.75 m²/g). Jest to wartość niemal największa spośród wszystkich badanych piaskowców i pod tym względem ustępują one jedynie opisanym poniżej piaskowcom godulskim ze złoża Głębiec. Piaskowce suchedniowskie wykazują o wiele niższe wartości tego parametru, wynoszące w próbkach pochodzących z Baranowa średnio 0.21 m²/g, a w próbkach z Kopulaka 0.27 m²/g. Impregnacja piaskowców spowodowała nieznaczny wzrost powierzchni porów o 3–19% po zastosowaniu Funcosilu KSE 500 E, natomiast nawet kilkukrotnie jej zmniejszenie po użyciu pozostałych preparatów. Średnie wielkości histerezy wynoszą dla piaskowców z Baranowa 14%, a po ich impregnacji 8–12%. W piaskowcach z Kopulaka efekt histerezy uległ zmniejszeniu z 25% przed impregnacją do 16–24% po jej wykonaniu, natomiast w piaskowcach z Tumlina Grodu z 58% do 32–46%.

Podobnie jak w omówionych wcześniej piaskowcach, początkowe wielkości wytrzymałości na zginanie wynoszące średnio od 5.8 MPa w piaskowcach z Baranowa do 8.7 MPa w piaskowcach z Kopulaka, uległy wyraźnemu zwiększeniu (o 46–93%) po zastosowaniu Sarsilu OH-300. Użycie natomiast Funcosilu Steinfestiger 100 i Funcosilu KSE 300 E wywołało efekt wzmocnienia w znacznie mniejszym zakresie, a w przypadku piaskowców z Tumlina Grodu – wręcz w znikomym stopniu (wzrost wytrzymałości o 1%) (Tab. 5). Udział pozostałych impregnatów zaznaczył się wzrostem wielkości wytrzymałości na zginanie o 14–78% w stosunku do stanu przed impregnacją (Tab. 5).

Piaskowce liasowe (żarnowieckie, szydłowieckie i kunowskie) będące przedmiotem badań zostały omówione w zakresie rozprzestrzenienia i zmienności litologicznej między innymi przez Karaszewskiego (1960, 1962), Teofilak-Maliszewską (1968) oraz Pieńkowskiego (1983).

Badane piaskowce żarnowieckie pochodzące z kamieniołomów złóż Dąbie II i Sielec I oraz piaskowce szydłowieckie (kamieniołomy złóż Szydłowiec i Śmiłów II) są drobnoziarniste (GSS: 2.27–2.82φ) i wykazują dobre wysortowanie ziarn (GSO: 0.39–0.66). Piaskowce kunowskie z kamieniołomu Nietulisko są natomiast bardzo drobnoziarniste (GSS: 3.20–3.31φ) i również o dobrym wysortowaniu składników (GSO: 0.46–0.52). W niektórych piaskowcach liasowych, głównie szydłowieckich, obecne jest nieregularne smugowanie, zaznaczające się zmianą barwy.

Głównym składnikiem budującym omawiane piaskowce jest kwarc występujący w ilościach zwykle powyżej 80%, a w piaskowcach z Nietuliska nawet w ilości wynoszącej średnio 93.7%. Nieliczne skalenie są silnie zwietrzałe i pokryte łuskami sercyty. Spotykane są minerały ciężkie: cyrkon i turmalin. Sporadycznie towarzyszą im pojedyncze blaszki biotyty i skupienia związków żelaza. Wymienione składniki, których udział wynosi od 2.1–9.3% połączone są spoiwem krzemionkowo-ilastym, obecnym w ilości 1.6–13.1%. Krzemionka występuje przede wszystkim w formie obwódek regeneracyjnych. Ponadto łącznie z minerałami ilastymi, głównie kaolinitem wypełnia część porów.

Tabela (Table) 4

Zmienność całkowitej porowatości piaskowców z obrzeżenia mezozoicznego Gór Świętokrzyskich poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi
Variability of the total porosity of the sandstones from the Mesozoic margin of the Holy Cross Mountains impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Porowatość / Porosity														
	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>	Po zastosowaniu impregnatu / <i>After impregnating with</i>													
		Funcosil Steinfestiger 100		Sarsil OH-100		Funcosil KSE 300 E		Sarsil OH-300		Asolin OH-30		Funcosil KSE 500 E		Sarsil OH-500	
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	
Baranów	16.34	9.53	58	9.30	57	13.50	83	5.61	34	10.19	62	11.87	73	11.60	71
Kopulak	16.85	10.80	64	10.00	59	12.40	74	6.75	40	11.10	66	11.40	68	11.50	68
Tumlin Gród	10.19	7.27	71	7.33	72	9.01	88	4.82	47	7.68	75	8.76	86	8.29	81
Dąbie II	19.69	10.50	53	9.75	50	15.36	78	6.83	35	11.30	57	13.53	69	12.50	63
Sielec I	17.29	10.22	59	9.53	55	14.50	84	6.07	35	10.91	63	12.63	73	11.95	69
Szydłowiec	24.65	13.60	55	12.38	50	18.70	76	8.46	34	15.36	62	17.90	73	16.40	67
Śmiłów II	25.58	15.56	61	14.52	57	20.49	80	9.37	37	16.57	65	19.13	75	18.04	71
Nietulisko	26.31	16.03	61	13.98	53	21.03	80	9.72	37	17.09	65	19.45	74	18.67	71

A, B – Całkowita porowatość (średnia z pomiarów wykonanych dla trzech próbek) [%]

A, B – Total porosity (average of the measurements on three samples) [%]

C – Stosunek wielkości porowatości po impregnacji i przed impregnacją (B/A × 100) [%]

C – The ratio of the porosity values prior and after the impregnation (B/A × 100) [%]

Tabela (Table) 5

Zmienność wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej piaskowców z obrzeżenia mezozoicznego Gór Świętokrzyskich poddanych impregnacji związkami krzemorganicznymi

Variability of the flexural strength under concentrated load of the sandstones from the Mesozoic margin of the Holy Cross Mountains impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Wytrzymałość na zginanie pod działaniem siły skupionej <i>Flexural strength under concentrated load</i>														
	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>			Po zastosowaniu impregnatu / <i>After impregnating with</i>											
	Funcosil Steinfestiger 100		Sarsil OH-100		Funcosil KSE 300 E		Sarsil OH-300		Asolin OH-30		Funcosil KSE 500 E		Sarsil OH-500		
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	
Baranów	5.8	6.0	103	7.9	136	6.1	105	11.2	193	8.6	148	9.9	171	10.3	178
Kopulak	8.7	9.2	106	10.2	117	9.1	105	12.7	146	11.5	132	9.2	106	12.3	141
Tumlin Gród	8.0	8.1	101	9.1	114	8.3	104	12.0	150	10.5	131	9.6	120	9.5	119
Dąbie II	4.9	5.2	106	7.2	147	5.4	110	9.4	192	7.4	151	7.9	161	8.2	167
Sielec I	4.6	4.8	104	6.6	143	5.8	126	9.9	215	8.0	174	8.7	189	8.8	191
Szydłowiec	4.2	4.4	105	6.1	145	5.1	121	9.5	226	8.9	212	9.0	214	9.2	219
Śmitów II	5.3	5.5	104	7.1	134	5.9	111	9.1	172	7.7	145	8.0	151	8.2	155
Nietulisko	5.0	5.3	106	7.4	148	5.9	118	10.3	206	8.2	164	8.8	176	9.6	192

A, B – Wytrzymałość na zginanie (średnia z pomiarów wykonanych dla sześciu próbek) [MPa]
A, B – *Flexural strength under concentrated load (average of the measurements on six samples) [MPa]*
C – Stosunek wielkości wytrzymałości na zginanie po impregnacji i przed impregnacją ($B/A \times 100$) [%]
C – *The ratio of the flexural strength values prior and after the impregnation ($B/A \times 100$) [%]*

Piaskowce liasowe charakteryzują się jednymi z najwyższych wartości porowatości całkowitej spośród wszystkich badanych skał. Zwykle zawierają się one w przedziale około 17–22%, natomiast w próbkach pochodzących ze Śmiłowa II osiągają wielkości 26.38%, a z Nietuliska nawet 27.17%. Wielkości średnie tego parametru wahają się od 17.29% w piaskowcach żarnowieckich z Sielca I, do 26.31% w piaskowcach kunowskich z Nietuliska (Tab. 4). Impregnacja piaskowców wpłynęła na redukcję ich porowatości, przy czym efekt ten zaznaczył się najsilniej po zastosowaniu Sarsilu OH-300 (zmniejszenie o około 65%), a najsłabiej po użyciu Funcosilu KSE 300 E (zmniejszenie o około 20%). Działanie pozostałych preparatów zredukowało porowatość o około 30–50% (Tab. 4).

Średnica porów w piaskowcach z Nietuliska wynosi od 2.88 μm do 7.30 μm (średnio 4.56 μm) i jest największa spośród wszystkich badanych skał. W pozostałych piaskowcach liasowych wartości te są nieco niższe, a średnie dla próbek z poszczególnych złóż wynoszą: 1.19 μm (Śmiłów II), 1.61 μm (Dąbie II i Szydłowiec) oraz 2.19 μm (Sielec I). Przy stwierdzonych tak dużych średnich średnicach porów piaskowce wykazują jednocześnie bardzo małe wielkości całkowitej powierzchni właściwej porów. Wynoszą one średnio od 0.09 m^2/g w piaskowcach kunowskich z Nietuliska, do 0.17–0.25 m^2/g w piaskowcach żarnowieckich i 0.17–0.36 m^2/g w piaskowcach szydłowieckich. Kilkukrotny wzrost przeciętnej średnicy porów oraz zmniejszenie całkowitej ich powierzchni o 35–89% stwierdzono po impregnacji piaskowców wszystkimi preparatami z wyjątkiem Funcosilu KSE 500 E, po którego zastosowaniu zmiany obu parametrów mają odwrotny charakter. Badane piaskowce liasowe wykazują zróżnicowane wielkości histerezy średnio od 8% w próbkach ze Śmiłowa II do 50% w próbkach pochodzących z Dąbia II. Wielkości te uległy wyraźnemu zmniejszeniu (o 12–62%) po impregnacji piaskowców, przy czym zmiany te zaznaczyły się najsłabiej po zastosowaniu Sarsilu OH-500 i Funcosilu KSE 500 E.

Piaskowce charakteryzują się wytrzymałością na zginanie pod działaniem siły skupionej wynoszącą średnio 4.2–5.3 MPa. Nasycenie ich Funcosilem Steinfestiger 100 wywołało nieznaczne (o 4–6%) zwiększenie tej wielkości, w odróżnieniu od pozostałych preparatów, po zastosowaniu których zjawisko to jest widoczne wyraźniej. Wśród nich największy wzrost tego parametru (o 72–126%) stwierdzono po zastosowaniu Sarsilu OH-300 (Tab. 5).

Piaskowce karpackie

Badane piaskowce pochodzące z rejonu Karpat charakteryzują się dużą różnorodnością w zakresie wykształcenia litologicznego. Zostały opisane między innymi przez: Kiteń-Badak (1963), Kamińskiego *et al.* (1967, 1968), Unruga (1968), Ślączkę & Unruga (1972), Shidelera *et al.* (1975), Bromowicza *et al.* (1976, 2001), Moroz-Kopczyńską (1977), Peszata & Buczek-Pułkę (1984), Bromowicza (1992), Peszata (1997, 1999) oraz Peszata & Wiesera (1999).

Piaskowce godulskie mają teksturę drobnoziarnistą. Oznaczone dla nich wartości GSS zawierają się w przedziale 2.18–2.40 ϕ . Składniki tych skał są dobrze wysportowane, o wartościach GSO w zakresie 0.40–0.46. Wśród nich dominuje kwarc w ilości 49.7–56.6% (Torkarzówka) oraz 52.6–58.5% (Głębiec). Mniej licznie obecne są: litoklasty, skalenie, łuszczki

oraz glaukonit. Suma ich udziałów w piaskowcach z Tokarzówki wynosi 29.9–33.3%, natomiast w piaskowcach z Głębcza 22.6–27.5%. Spoiwo jest ilasto-krzemionkowe z niewielką domieszką węglanowego. Jego udział zawiera się w przedziale 12.1–20.4% w piaskowcach z Tokarzówki oraz 17.6–21.0% w piaskowcach z Głębcza. Składniki spoiwa: minerały ilaste, krzemionka i ziarna węglanów w najdrobniejszych frakcjach są bezładnie rozmieszczone w porach, w formie nieregularnych skupień.

Piaskowce cechują się stosunkowo niskimi wartościami porowatości całkowitej, która w próbkach pochodzących z Tokarzówki waha się od 6.89% do 7.30% (średnio 7.10%), a w próbkach z Głębcza od 7.09% do 9.31% przy średniej 8.19% (Tab. 6). Porowatość ta wynika z obecności zazwyczaj niewielkich porów, których przeciętna średnica wynosi od 0.29 μm do 0.83 μm (średnio 0.56 μm) w piaskowcach z Tokarzówki oraz 0.42–1.24 μm (średnio 0.78 μm) w piaskowcach z Głębcza. Te ostatnie charakteryzują się jednocześnie najwyższymi spośród wszystkich badanych próbek wielkościami całkowitej powierzchni porów wynoszącymi 0.37–1.05 m^2/g , średnio 0.76 m^2/g . W piaskowcach z Tokarzówki są one nieco niższe i zawierają się w granicach 0.29–0.88 m^2/g przy średniej wynoszącej 0.57 m^2/g . Podobnie, jak we wcześniej omówionych piaskowcach najistotniej na zmniejszenie porowatości wpłynęło zastosowanie Sarsilu OH-300, natomiast użycie Funcosilu KSE 300 E zmieniło wielkość tego parametru w stopniu najmniejszym (Tab. 6). Zaobserwowano także analogiczny do stwierdzonych w innych piaskowcach charakter zmian przeciętnej średnicy porów oraz całkowitej powierzchni porów. Pierwszy z tych parametrów uległ zwiększeniu w zróżnicowanym zakresie. W piaskowcach z Głębcza zanotowano jego wzrost o 3–5% po zastosowaniu Funcosilu Steinfestiger 100, Sarsilu OH-100 i Sarsilu OH-500 oraz o 50–78% po użyciu Funcosilu KSE 300 E, Sarsilu OH-300 i Asolinu OH-30. W piaskowcach z Tokarzówki niewielki wzrost w zakresie 7–9% zaobserwowano tylko po użyciu Sarsilu OH-100 i Sarsilu OH-500, pozostałe cztery z wymienionych impregnatów spowodowały zwiększenie średnicy porów o 54–95%. Natomiast użycie Funcosilu KSE 500 E wpłynęło w piaskowcach z obu kamieniołomów na zmniejszenie wielkości omawianego parametru o kilkanaście procent. Preparat ten spowodował jednocześnie kilkuprocentowy wzrost powierzchni porów, w odróżnieniu od pozostałych środków, po których użyciu notuje się spadek wielkości tego parametru w zakresie 56–91%. Wielkości efektu histerezy wynoszą średnio 72% w piaskowcach z Głębcza oraz średnio 43% w piaskowcach z Tokarzówki. Po nasyceniu tych skał poszczególnymi impregnatami wielkości te uległy zmniejszeniu o 9–35%, przy czym najwyraźniej efekt ten jest zauważalny po zastosowaniu Sarsilu OH-100.

Efekt wzmocnienia wyrażony wzrostem wytrzymałości na zginanie wynoszącej w tych piaskowcach początkowo 11.2 MPa i 12.3 MPa, nie zaznaczył się po impregnacji w ogóle albo zaznaczył się słabo. Pierwszy z tych przypadków ma miejsce po zastosowaniu Funcosilu KSE 300 E. Użycie Funcosilu Steinfestiger 100 zwiększyło wielkość wytrzymałości tylko o 1%, natomiast Asolinu OH-30 i Funcosilu KSE 500 E o 3–4%. Produkty kondensacji Sarsilu OH-100 i Sarsilu OH-500 spowodowały zwiększenie wielkości tego parametru o 9–14% w stosunku do stanu początkowego. Tylko żel utworzony z Sarsilu OH-300 zwiększył wytrzymałość piaskowców o 36–41% (Tab. 7).

Tabela (Table) 6

Zmienność całkowitej porowatości piaskowców karpaccich poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi
Variability of the total porosity of the Carpathian sandstones impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Porowatość / Porosity														
	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>	Po zastosowaniu impregnatu / <i>After impregnating with</i>													
		Funcosil Steinfestiger 100	Sarsil OH-100		Funcosil KSE 300 E		Sarsil OH-300		Asolin OH-30		Funcosil KSE 500 E		Sarsil OH-500		
A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	
Głębiec	8.19	5.96	73	5.63	69	7.51	92	3.99	49	6.28	77	7.20	88	5.80	71
Tokarzędzowa	7.10	4.80	68	4.52	64	6.40	90	3.50	49	5.09	72	5.85	82	4.75	67
Sobolów	14.38	7.90	55	7.54	52	10.20	71	5.47	38	8.10	56	9.80	68	9.55	66
Czasław	11.80	7.83	66	7.37	62	10.04	85	5.00	42	8.31	70	9.48	80	8.97	76
Wola Komborska I	14.18	9.38	66	8.00	56	10.70	75	5.98	42	9.00	63	9.53	67	9.42	66
Barcice I	5.06	3.91	77	3.68	73	4.86	96	2.67	53	4.14	82	4.58	91	4.43	88
Tenczyn-Lubień	3.09	2.35	76	2.21	72	2.92	94	1.60	52	2.48	80	2.82	91	2.66	86
Gótko-Mucharz	3.66	2.75	75	2.60	71	3.43	94	1.87	51	2.89	79	3.29	90	3.10	85
Barwałd	4.83	3.54	73	3.11	64	4.46	92	2.87	59	3.10	64	3.80	79	3.40	70

A, B – Całkowita porowatość (średnia z pomiarów wykonanych dla trzech próbek) [%]

A, B – Total porosity (average of the measurements on three samples) [%]

C – Stosunek wielkości porowatości po impregnacji i przed impregnacją (B/A × 100) [%]

C – The ratio of the porosity values prior and after the impregnation (B/A × 100) [%]

Tabela (Table) 7

Zmienność wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej piaskowców karpackich poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi

Variability of the flexural strength under concentrated load of the Carpathian sandstones impregnated with silico-organic compounds

Nazwa złoża <i>Deposit</i>	Przed impregnacją <i>Prior to impregnation</i>		Wytrzymałość na zginanie pod działaniem siły skupionej <i>Flexural strength under concentrated load</i>												
			Po zastosowaniu impregnatu / <i>After impregnating with</i>												
	Funcosil Ste- infestiger 100	Sarsil OH-100	Funcosil KSE 300 E	Sarsil OH-300	Asolin OH-30	Funcosil KSE 500 E	Sarsil OH-500								
	A	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C
Głębiec	11.2	11.3	101	12.3	110	11.2	100	15.8	141	11.7	104	11.6	104	12.8	114
Tokarzówka	12.3	12.4	101	13.4	109	12.3	100	16.7	136	12.8	104	12.7	103	13.6	111
Sobolów	5.4	6.2	115	7.0	130	6.1	113	10.9	202	9.7	180	9.0	167	9.8	181
Czasław	5.9	6.4	109	8.1	137	6.4	108	10.7	181	9.4	159	9.6	163	10.0	169
Wola Komborska I	4.9	5.1	104	6.3	129	5.5	112	10.4	212	7.8	159	8.0	163	8.7	178
Barcice I	11.7	11.9	102	12.0	103	11.7	100	16.0	137	12.2	104	11.7	100	13.1	112
Tenczyn-Lubień	19.2	19.3	101	20.2	105	19.2	100	25.5	133	20.6	107	19.2	100	21.0	109
Górka-Mucharz	15.4	15.7	102	16.1	105	15.4	100	20.6	134	16.8	109	15.4	100	17.1	111
Barwałd	16.2	16.4	101	18.1	112	16.2	100	21.8	135	18.3	113	16.2	100	17.2	106

A, B – Wytrzymałość na zginanie (średnia z pomiarów wykonanych dla sześciu próbek) [MPa]

A, B – *Flexural strength under concentrated load (average of the measurements on six samples) [MPa]*

C – Stosunek wielkości wytrzymałości na zginanie po impregnacji i przed impregnacją ($B/A \times 100$) [%]

C – *The ratio of the flexural strength values prior and after the impregnation ($B/A \times 100$) [%]*

Piaskowce istebniańskie są średnioziarniste o wielkości GSS wynoszącej 1.32–1.41 ϕ (Wola Komborska I), 1.52–1.85 ϕ (Sobolów) i 1.72–1.82 ϕ (Czasław) oraz o złym wysortowaniu składników, wyrażonym wartościami GSO wynoszącymi odpowiednio: 0.76–0.84, 1.16–1.35 oraz 0.72–0.80. Udział kwarcu jest zmienny w zakresie: 58.9–66.1% (Sobolów), 57.8–62.0% (Czasław) oraz 59.5–62.3% (Wola Komborska I). Pozostałe składniki ziarnowe to głównie skalenie, łyszczyki i litoklasty o łącznym udziale wynoszącym w piaskowcach z Sobolowa 7.7–10.1%, w piaskowcach z Czasławia 26.5–29.0%, natomiast w piaskowcach z Woli Komborskiej I – aż 31.6–33.7%. W omawianych piaskowcach stwierdzono obecność głównie spoiwa ilasto-krzemionkowego. Łącznie z minerałami ilastymi i cementem kwarcowym budują je także nieliczne skupienia związków żelaza. W największym udziale, 24.5–31.0% spoiwo występuje w piaskowcach z Sobolowa, w nieco mniejszym, wynoszącym 11.5–13.8%, w piaskowcach z Czasławia, natomiast najmniej licznie, 6.1–7.5%, reprezentowane jest w piaskowcach z Woli Komborskiej I.

W piaskowcach istebniańskich stosunkowo duża objętość niewypełnionych przez spoiwo porów spowodowała, że mają one dość znaczną porowatość całkowitą. W próbkach pochodzących z Czasławia wynosi ona od 11.54% do 12.18%, z Sobolowa 12.94–15.63%, a z Woli Komborskiej I 13.28–14.88%. Piaskowce te charakteryzują się dość zbliżonymi do siebie wartościami przeciętnej średnicy porów, które zawierają się w przedziałach wynoszących odpowiednio: 0.95–2.30 μm (średnio 1.47 μm); 0.69–1.79 μm (średnio 1.34 μm) oraz 0.67–1.99 μm (średnio 1.34 μm). Całkowita powierzchnia porów w piaskowcach z Sobolowa wynosi od 0.21 m^2/g do 0.72 m^2/g (średnio 0.39 m^2/g). W pozostałych piaskowcach wartości te są nieznacznie niższe, stanowiąc 0.16–0.42 m^2/g (średnio 0.32 m^2/g) w próbkach z Czasławia oraz 0.16–0.57 m^2/g (średnio 0.32 m^2/g) w próbkach z Woli Komborskiej I. Impregnacja piaskowców spowodowała zmniejszenie wielkości ich porowatości, przy czym najwyraźniej jest to zauważalne po zastosowaniu Sarsilu OH-300. W tym przypadku średnie wielkości porowatości stanowią 38–42% jej pierwotnej wielkości. Najmniejsze zmiany dostrzeżono natomiast po użyciu Funcosilu KSE 300 E. Porowatość piaskowców zawierających ten preparat stanowi 71–85% jej wielkości przed impregnacją (Tab. 6). Podobnie jak w omawianych wcześniej piaskowcach, zastosowanie wszystkich preparatów, z wyjątkiem Funcosilu KSE 500, spowodowało kilkukrotny wzrost wielkości przeciętnej średnicy porów, jednocześnie doprowadziło do zmniejszenia całkowitej powierzchni porów o 50–84%. Wprowadzenie Funcosilu KSE 500 w przestrzeń porową piaskowców skutkuje zmniejszeniem o połowę wielkości średniej średnicy porów oraz nieznacznym o 13–22% zwiększeniem ich powierzchni. Wielkość efektu histerezy wynosi w badanych piaskowcach od 38% do 45%. Po impregnacji wszystkimi preparatami stwierdzono w większości przypadków niewielkie, kilkuprocentowe zmniejszenie wielkości tego parametru.

Piaskowce istebniańskie uległy dość wyraźnej modyfikacji pod względem wytrzymałości na zginanie, wywołanej zastosowaniem poszczególnych impregnatów. Najsilniej zaznaczyło się to w przypadku Sarsilu OH-300 (zwiększenie o 81–112%), a znacząco po użyciu Asolinu OH-30, Funcosilu KSE 500 E i Sarsilu OH-500, które spowodowały wzrost wytrzymałości o 59–81%. Produkty kondensacji Funcosilu Steinfestiger 100 doprowadziły do wzrostu wytrzymałości jedynie o 4–15% (Tab. 7).

Piaskowce magurskie pochodzące z kamieniołomu złoża Tenczyn-Lubień mają teksturę drobnoziarnistą (GSS od 2.19ϕ do 2.28ϕ), w odróżnieniu od pobranych w Barcicach I, które są średnioziarniste o wartościach GSS od 1.08ϕ do 1.15ϕ . Natomiast wszystkie charakteryzują się dobrym wysortowaniem ziarn (GSO w zakresie 0.48–0.63). Spośród składników mineralnych dominuje kwarc obecny w ilości 44.6–48.8% (Barcice I) i 46.3–50.4% (Tenczyn-Lubień). W składzie szkieletu ziarnowego, podobnie jak w innych piaskowcach karpaccich, występują głównie skalenie, litoklasty i łuszczki. Obecne są one w zmiennych udziałach wynoszących 27.6–31.6% w piaskowcach z Barcic I oraz 15.4–17.8% w piaskowcach z Tenczyna-Lubnia.

Spoiwo piaskowców jest krzemionkowo-węglanowo-ilaste i w próbkach pochodzących z Barcic I występuje w udziale 21.1–27.8%, natomiast z Tenczyna-Lubnia w ilości 33.7–38.1%. Tworzą je drobne ziarna kwarcu i węglanów oraz skupienia minerałów ilastych, a także kryształy cementu węglanowego, wypełniające dość szczelnie niektóre pory. Z tego względu piaskowce wykazują stosunkowo niewielką porowatość całkowitą wynoszącą 4.02–5.86% (średnio 5.06%) w próbkach z Barcic I oraz 2.28–3.98% (średnio 3.09%) w próbkach z Tenczyna-Lubnia. Wielkości przeciętnej średnicy porów wynoszą w tych piaskowcach odpowiednio: 0.19–0.38 μm (średnio 0.27 μm) oraz 0.47–1.06 μm (średnio 0.73 μm), natomiast całkowita powierzchnia porów wyraża się wielkościami w przedziałach: 0.41–0.94 m^2/g (średnio 0.66 m^2/g) oraz 0.37–0.95 m^2/g (średnio 0.60 m^2/g).

Impregnacja piaskowców Funcosilem KSE 500 E i Funcosilem KSE 300 E spowodowała nieznaczne zmniejszenie porowatości o 4–9%, a Asolinem OH-30 oraz Sarsilem OH-500 zmniejszenie o 12–20%. Użycie pozostałych preparatów zaznaczyło się jeszcze wyraźniejszym spadkiem wielkości tego parametru o 24–48% w stosunku do porowatości próbek przed ich impregnacją (Tab. 6). Przeciętna średnica porów najbardziej (o 90–170%) zwiększyła się po zastosowaniu Sarsilu OH-300 oraz Asolinu OH-30 i wynosi odpowiednio w piaskowcach z Barcic I 0.73 μm oraz 0.64 μm , a w piaskowcach z Tenczyna-Lubnia 1.39 μm i 1.58 μm . Użycie Funcosilu Steinfestiger 100, Sarsilu OH-100, Funcosilu KSE 300 E i Sarsilu OH-500 spowodowało wzrost wielkości tego parametru o 30–63% w piaskowcach z Barcic I oraz o 18–68% w piaskowcach z Tenczyna-Lubnia. Jedynie działanie Funcosilu KSE 500 E doprowadziło do zmniejszenia przeciętnej średnicy porów o 11% oraz 15% i wynosi ona 0.23 μm w piaskowcach z Barcic I, a w piaskowcach z Tenczyna-Lubnia 0.65 μm .

Wielkości całkowitej powierzchni porów uległy nieznacznemu zwiększeniu o 3% wyłącznie po zastosowaniu Funcosilu KSE 500 E i wynoszą 0.68 m^2/g (Barcice I) oraz 0.62 m^2/g (Tenczyn-Lubień). Użycie Asolinu OH-30 i Sarsilu OH-500 spowodowało zmniejszenie tej wielkości o 50–62%, Funcosilu KSE 300 E i Sarsilu OH-300 o 70–80%, natomiast Funcosilu Steinfestiger 100 oraz Sarsilu OH-100 zmniejszenie aż o 88–90%. W przypadku tego ostatniego preparatu całkowita powierzchnia porów wynosi 0.07 m^2/g (Barcice I) i 0.06 m^2/g (Tenczyn-Lubień).

Wielkości średnie efektu histerezy wynoszą 34% w piaskowcach z Barcic I oraz 38% w piaskowcach z Tenczyna-Lubnia. W pierwszych z wymienionych impregnacja zmniejszyła histerezę o 6–18%, natomiast w drugich o 5–34%.

Piaskowce magurskie wykazują wytrzymałość na zginanie wynoszącą średnio 11,7 MPa (Barcice I) oraz 19,2 MPa (Tenczyn-Lubień). Ich impregnacja Funcosilem KSE 300 E oraz Funcosilem KSE 500 E nie spowodowała zmiany wielkości tego parametru. Nieznaczny wzrost o 1% i 2% stwierdzono po użyciu Funcosilu Steinfestiger 100, a wzrost o 3–7% w wyniku zastosowania Sarsilu OH-100 i Asolinu OH-30. Największy wzrost wielkości tego parametru (o 33% i 37%) dokonał się po zastosowaniu Sarsilu OH-300. W tym przypadku piaskowce wykazują wytrzymałość na zginanie równą 16.0 MPa i 25.5 MPa (Tab. 7).

Piaskowce krośnieńskie mają teksturę droбноziarnistą, co wyrażają wielkości GSS w zakresie 2.50–2.61 ϕ (Górka-Mucharz) oraz 2.34–2.45 ϕ (Barwałd). Ich składniki są dobrze wysortowane, o GSO wynoszącym odpowiednio 0.42–0.49 i 0.44–0.50. W składzie mineralnym dominuje kwarc obecny w ilości 42.0–50.1% (Górka-Mucharz) i 52.2–55.1% (Barwałd). Skalenie potasowe, plagioklasy, łyszczyki i litoklasy stanowią kolejne, znaczące ilościowo składniki. Ich łączny udział wynosi od 14.4% do 18.6% w piaskowcach z kamieniołomu Górka-Mucharz oraz od 6.5% do 12.5% w piaskowcach z Barwałdu.

Piaskowce charakteryzują się dość obfitym spoiwem węglanowo-krzemionkowo-ilasnym, obecnym w próbkach z Górki-Mucharza w udziale 35.5–39.4%, natomiast w próbkach z Barwałdu w ilości 32.4–41.3%. Składniki węglanowe to kryształy sparytu oraz ziarna najdrobniejszych frakcji występujące w mieszaninie z minerałami ilastymi. Te ostatnie tworzą również otoczki na ziarnach szkieletu. Spoiwo krzemionkowe stanowią drobne ziarna kwarcowe i rzadko skupienia chalcedonu. Z takim sposobem wykształcenia spoiwa oraz jego dość dużym udziałem należy wiązać niewielkie wartości porowatości całkowitej oraz przeciętnej średnicy porów tych piaskowców. W próbkach pobranych z kamieniołomu złoża Górka-Mucharz porowatość wynosi od 2.45% do 4.42%, przy przeciętnych średnicach porów 0.77–1.20 μm (średnio 0.97 μm). Dla próbek z Barwałdu porowatość mieści się w przedziale od 4.36% do 5.11%, a przeciętne średnice porów od 0.27 μm do 0.93 μm (średnio 0.56 μm). W odwrotnej zależności do rozmiarów przeciętnej średnicy porów występują wielkości całkowitej powierzchni porów, które dla tych piaskowców wynoszą odpowiednio: 0.24–0.84 m^2/g (średnio 0.48 m^2/g) oraz 0.11–0.54 m^2/g (średnio 0.32 m^2/g).

Zmiany wielkości całkowitej porowatości, przeciętnej średnicy porów oraz powierzchni porów, jakie dokonały się w piaskowcach krośnieńskich po ich impregnacji, mają dość zbliżony charakter do zaobserwowanych w piaskowcach magurskich. Zastosowanie Funcosilu KSE 300 E spowodowało tylko nieznaczne, kilkuprocentowe zmniejszenie wielkości porowatości (Tab. 6), odmiennie niż po impregnacji pozostałymi preparatami, w których efekcie zmiany te są wyraźniejsze. Zaznaczyły się one spadkiem o 10–49% w stosunku do porowatości próbek przed ich impregnacją w piaskowcach z Górki-Mucharza oraz o 21–41% w piaskowcach z Barwałdu. Wielkości przeciętnej średnicy porów po zastosowaniu Funcosilu KSE 500 E zmniejszyły się o 12–16%, natomiast po zaimpregnowaniu pozostałymi preparatami uległy zwiększeniu o: 93–148% (Sarsil OH-300 i Asolin OH-30), 68% i 98% (Sarsil OH-500) oraz 16–59% (Funcosil Steinfestiger 100, Sarsil OH-100 i Funcosil KSE 300 E). Podobnie jak to miało miejsce we wszystkich omawianych piaskowcach, wielkości całkowitej powierzchni porów uległy zwiększeniu po zastosowaniu Funcosilu KSE 500 E (w tym przypadku o 13–22%). Pozostałe impregnaty wprowadzone w przestrzeń porową piaskowców wywołały odwrotny skutek, czyli zmniejszenie całkowitej

powierzchni porów. Najbardziej (spadek wielkości o 81–90%) zaznaczyło się to po zastosowaniu Funcosilu Steinfestiger 100 i Sarsilu OH-100, natomiast najmniej (spadek o 25–50%) po użyciu Asolinu OH-30. Kolejne impregnaty: Funcosil KSE 300 E, Sarsil OH-300 i Sarsil OH-500 spowodowały zmniejszenie powierzchni porów o 34–77%. Wielkości średnie efektu histerezy wynoszą 33% w piaskowcach z Barwałdu i 46% w piaskowcach z Górki-Mucharza. Po impregnacji uległy one zmniejszeniu, podobnie jak w innych omawianych wcześniej piaskowcach. Zakres tych zmian jest zróżnicowany, w zakresie 13–37% w piaskowcach z Górki-Mucharza i w przedziale 6–24% w piaskowcach z Barwałdu. Jednocześnie nie obserwuje się wyraźnego ich związku z rodzajem zastosowanego preparatu.

Piaskowce krośnieńskie charakteryzują się wielkościami wytrzymałości na zginanie wynoszącymi średnio 15.4 MPa (Górka-Mucharz) oraz 16.2 MPa (Barwałd). Wielkości te nie uległy zmianie zarówno po ich impregnacji Funcosilem KSE 500 E (podobnie jak w piaskowcach magurskich), jak też po nasyceniu Funcosilem KSE 300 E, w czym wykazują podobieństwo do piaskowców magurskich i godulskich. W niewielkim tylko stopniu (wzrost o 1% i 2%) wytrzymałość na zginanie zmieniła się po zastosowaniu Funcosilu Steinfestiger 100. Użycie Sarsilu OH-300 doprowadziło natomiast do zwiększenia wielkości tego parametru aż o 34% i 35%. Pozostałe preparaty wpłynęły na wzrost początkowej wielkości wytrzymałości o 5–13% (Tab. 7).

INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

Wykonane badania porozymetryczne piaskowców impregnowanych preparatami o różnym stopniu polikondensacji wykazały, że w każdym przypadku doszło do zmniejszenia ich porowatości. Zakres tych zmian zależy głównie od wielkości tego parametru w piaskowcach przed ich impregnacją oraz od rodzaju zastosowanego impregnatu. Wpływ na stopień nasycenia piaskowców mają także rozmiary porów oraz ich zróżnicowany kształt i sposób wzajemnego połączenia, o czym pośrednio świadczy wielkość efektu histerezy. Zasadniczo w piaskowcach bardziej porowatych, często o regularnych porach, ograniczonych prostymi ścianami zregenerowanych ziarn dominującego ilościowo kwarcu, impregnacja w znacznym stopniu ogranicza porowatość niż w piaskowcach bardziej zwięzłych, w których ważną rolę odgrywają także pozostałe składniki szkieletu oraz spoiwo. Zależność tę stwierdzono w przypadku wszystkich impregnatów (Fig. 1). Tak więc w piaskowcach liasowych z Gór Świątokrzyskich oraz kredowych z niecki północnosudeckiej, o porowatości początkowej powyżej 20%, doszło po impregnacji do zmniejszenia wielkości tego parametru o 20–66% w stosunku do stanu przed tym zabiegiem. W zwięzłych piaskowcach karpaccich porowatość, która przed impregnacją wynosiła 5% i mniej, po wykonaniu tego zabiegu uległa zmniejszeniu tylko o 4–49%. Taką zależność można wiązać z faktem, że w bardziej porowate skały, charakteryzujące się zazwyczaj większymi rozmiarami porów, wnika większa ilość impregnatu. Potwierdziły to wyniki badań porozymetrycznych wskazujące, że piaskowce o dużej początkowej porowatości wykazują po impregnacji największy wzrost wielkości gęstości objętościowej i odwrotnie – w piaskowcach o niskiej porowatości zwiększenie gęstości objętościowej jest nieznaczne.

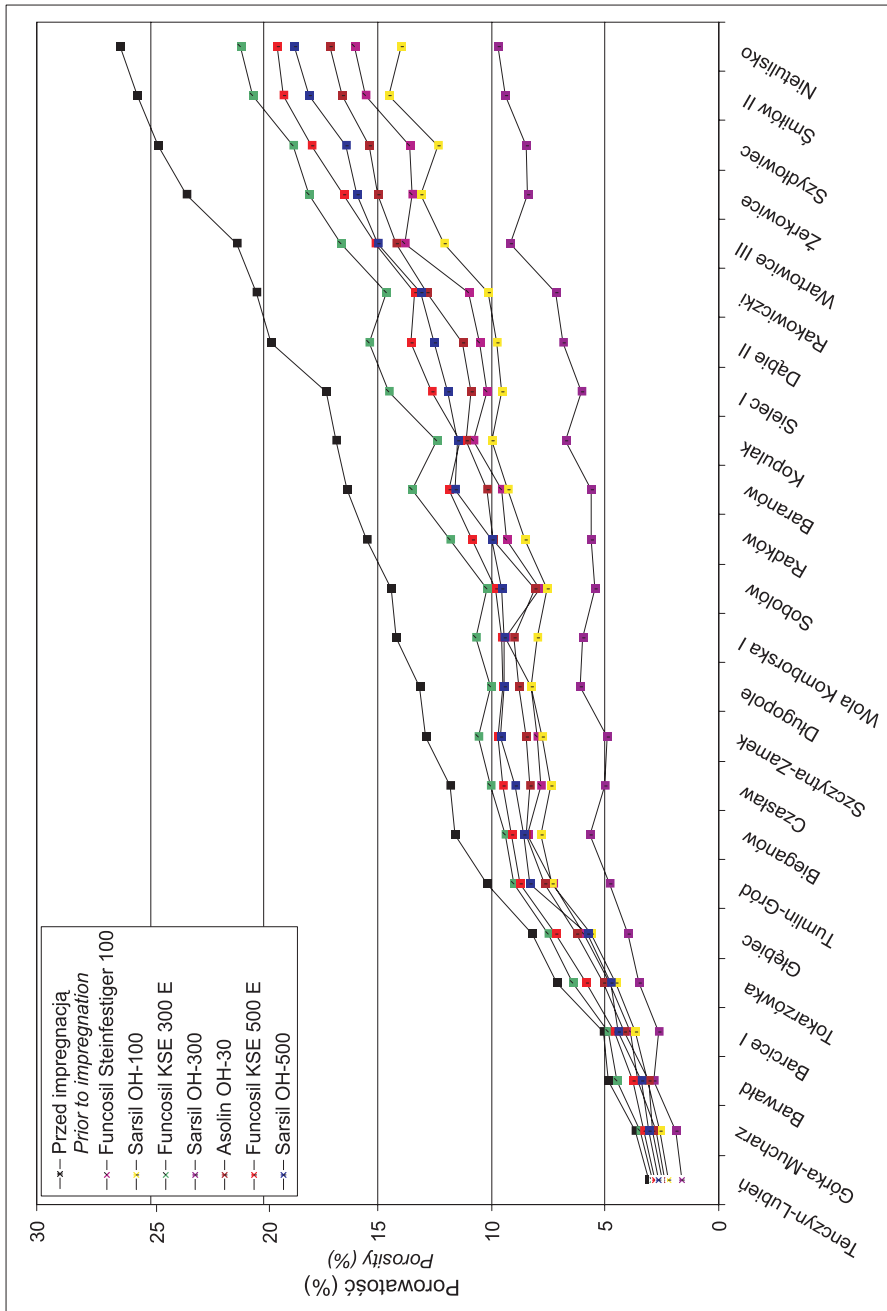


Fig. 1. Zmienność całkowitej porowatości piaskowców poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi

Fig. 1. Variability of the total porosity of the sandstones impregnated with silico-organic compounds

Szczególnie wyraźnie jest to widoczne w próbkach zaimpregnowanych Funcosilem KSE 300 E oraz Asolinem OH-30, w których stwierdzono dość wyraźną zależność ($r = 0.74$ i $r = 0.73$) pomiędzy wielkością porowatości piaskowców przed impregnacją a ich gęstością objętościową po impregnacji. Jednocześnie wielkość gęstości objętościowej badanych piaskowców wzrosła najbardziej w stosunku do próbek nieimpregnowanych po zastosowaniu Asolinu OH-30, zawierając się w przedziale 2.09–2.61 g/cm³, co stanowi wzrost o 1–9%. Nieco niższy przyrost wielkości (o 1–7%) stwierdzono po użyciu Funcosilu KSE 500 E. Najmniejszy wzrost wartości gęstości objętościowej, o 0–3%, zanotowano po użyciu Sarsilu OH-100 oraz Sarsilu OH-500.

Dokonując oceny wpływu poszczególnych impregnatów na zmianę wielkości porowatości piaskowców, stwierdzono, że po zastosowaniu Sarsilu OH-300 uległa ona zmniejszeniu najsilniej (Fig. 1), bo aż o 41–66% tej wielkości przed impregnacją, w tym o 51–66% w piaskowcach o porowatości przed impregnacją większej niż 10% oraz o 41–51% w pozostałych piaskowcach. Takie wyraźne ograniczenie porowatości można wiązać z dość szczelnym wypełnieniem porów (zwłaszcza o mniejszych rozmiarach w zakresie 1–10 μm) żelem krzemionkowym, co widoczne jest w obrazach ze skaningowego mikroskopu elektronowego. Pozwala to stwierdzić, że impregnat ten ma cząstki oligomerów tetraetoksylanu stosunkowo małe, mogące wnikać w pory o rozmiarach nawet poniżej kilku mikrometrów, a jednocześnie na tyle duże stężenie substancji czynnej, iż możliwe było utworzenie się dość dużej ilości kondensatu.

Wpływ innych impregnatów na zmianę porowatości jest wyraźnie mniejszy (Fig. 1). Obserwacje SEM wskazują, że można to wiązać z bardziej porowatą strukturą powstałych produktów kondensacji (z Asolinu OH-30 i Funcosilu KSE 300 E) lub z małą objętością utworzonego żelu, wynikającą najprawdopodobniej z niskiego stężenia substancji czynnej w impregnacie – w Funcosilu Steinfestiger 100 i Sarsilu OH-100. W przypadku Funcosilu KSE 500 E oraz Sarsilu OH-500, zawierających duże cząstki oligomerów tetraetoksylanu, zmniejszenie porowatości piaskowców wynika natomiast z wypełnienia przez produkty kondensacji głównie porów większych, o rozmiarach powyżej 20 μm, przy pozostawieniu licznych pustych, małych porów.

Najmniej na zmianę wielkości porowatości wpłynęło zastosowanie Funcosilu KSE 300 E. W piaskowcach o początkowej porowatości powyżej 10% zmniejszyła się ona o 12–29%, a w pozostałych piaskowcach – tylko o 4–10%. Produkty kondensacji tego impregnatu to najczęściej silnie porowate skupienia częściowo krystalicznych form, występujące w przestrzeni porowej.

Wypełnienie porów przez produkty kondensacji poszczególnych preparatów doprowadza do przekształcenia struktury rozkładu ich wielkości, co wyraża się między innymi zmianami wielkości przeciętnej średnicy porów. Użycie impregnatów o niskim stopniu polikondensacji oligomerów tetraetoksylanu i 10% zawartości estrów kwasu krzemowego: Funcosilu Steinfestiger 100 i Sarsilu OH-100, spowodowało zwiększenie wielkości tego parametru o 3% do 437% w stosunku do stanu początkowego. Jednocześnie brak jest wyraźnej zależności pomiędzy rodzajem piaskowca i wielkością zmian omawianej właściwości, chociaż zauważalna jest prawidłowość, że w piaskowcach bardziej porowatych wzrost przeciętnej średnicy porów jest zazwyczaj większy niż w piaskowcach o mniejszej porowatości (Fig. 2).

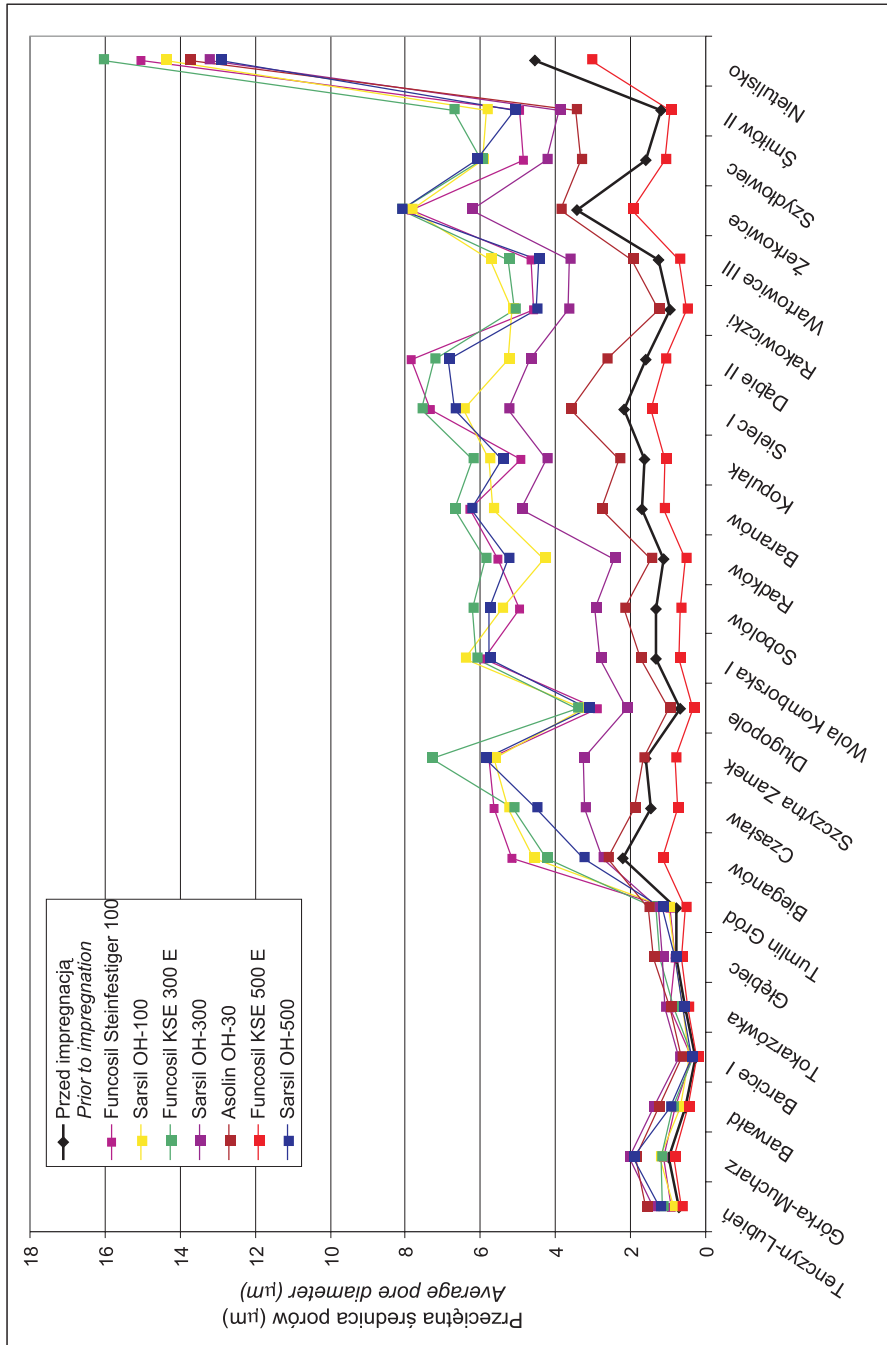


Fig. 2. Zmienność przeciętnej średnicy porów piaskowców poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi

Fig. 2. Variability of the average pore diameter of the sandstones impregnated with silico-organic compounds

Wraz ze wzrostem wielkości porów zmniejszyła się natomiast ich całkowita powierzchnia o 33–89% w efekcie użycia Funcosilu Steinfestiger 100 oraz o 49–91% po zastosowaniu Sarsilu OH-100. Tym samym potwierdzono występującą zazwyczaj prawidłowość, że istnieje odwrotna zależność pomiędzy wielkościami całkowitej powierzchni porów i ich średniej średnicy. Wielkości współczynnika korelacji pomiędzy tymi parametrami wynoszą $r = -0.61$ w Funcosilu Steinfestiger 100 oraz $r = -0.31$ w Sarsilu OH-100. Odniesienie danych porozymetrycznych do wyników badań petrograficznych wykazało, że wraz ze spadkiem udziału spoiwa w piaskowcach rośnie wielkość średniej średnicy porów zarówno przed impregnacją ($r = -0.61$), jak i po niej ($r = -0.62$). Jednocześnie przeciętny rozmiar porów wzrasta w piaskowcach o słabszym upakowaniu ziarn, proporcjonalnie do zawartości kwarcu ($r = 0.74$ i $r = 0.75$), często charakteryzującego się prostymi, geometrycznymi zarysami ścian. Badania SEM wykazały, że zwiększenie wielkości przeciętnej średnicy porów w piaskowcach zaimpregnowanych tymi preparatami wynika ze znacznego zapełnienia przede wszystkim mniejszych porów o rozmiarach 0.01–3 μm oraz pokrycia powierzchni ziarn ograniczających większe pory cienką warstwą żelu, a także częściowo krystalicznymi formami struktury polimerów (Fig. 3).

W niektórych piaskowcach ciosowych oraz liasowych, posiadających pory od bardzo małych (poniżej 1 μm) do dużych (powyżej 50 μm), kilkukrotny wzrost wielkości przeciętnej średnicy jest związany z niemal całkowitym wypełnieniem drobnych porów i częściowym – porów dużych. Ponadto wynika on z pokrycia powierzchni ziarn cienką powłoką żelu bez zapełnienia przestrzeni porów bardzo dużych o rozmiarach powyżej 100 μm . W piaskowcach o porach wyłącznie mniejszych ich zapełnienie w wyniku impregnacji nie wywołuje istotnych zmian w strukturze porowatości, stąd wzrost ich przeciętnej średnicy jest niewielki.

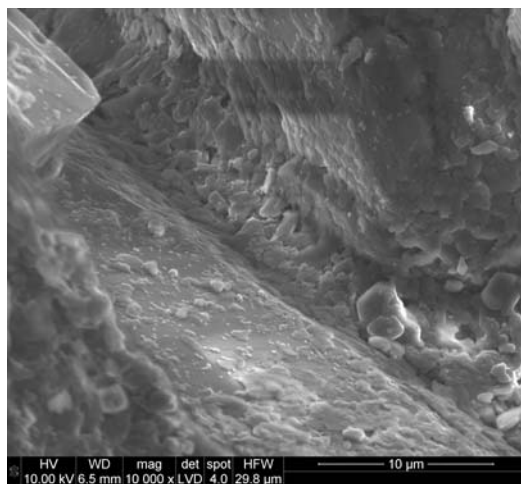


Fig. 3. Piaskowiec liasowy ze złoża Szydłowiec, poddany wzmocnieniu strukturalnemu impregnatem Funcosil-Steinfestiger 100. Powierzchnia ziarn pokryta jest cienką warstwą żelu krzemionkowego.
Mikrofotografia SEM

Fig. 3. Liassic sandstone (the Holy Cross Mountains, Szydłowiec deposit) structurally strengthened with the Funcosil-Steinfestiger 100 impregnate. The grain surface is covered by a thin layer of silica gel.
SEM microphotograph

Oprócz zróżnicowania w wielkości porów wywołanych kondensacją składników impregnatów stwierdzono także pewne zmiany ich kształtu. Analiza krzywych nasiąkania i osuszania zarejestrowanych przy rosnących i malejących ciśnieniach wskazuje, że wielkość efektu histerezy uległa zmniejszeniu w zróżnicowanym zakresie. Najbardziej (zmniejszenie o 27–71% w stosunku do stanu przed impregnacją) uwidacznia się to w piaszkowcach liasowych i kredowych z obszaru sudeckiego. Mimo niewielkiej objętości utworzonego żelu nieregularne kształty porów wytyczone ścianami ziarn szkieletu i spoiwa uległy „wygładzeniu”, w większym stopniu spełniając założenia modelu walcowego przestrzeni porowej. W pozostałych piaszkowcach, w których zmiana struktury porów zaznaczyła się słabiej, histereza uległa zmniejszeniu tylko o 5–36% względem wartości początkowej.

Nasylenie piaszkowców impregnatami o zawartości 30% estrów kwasu krzemowego doprowadziło, podobnie jak to omówiono wcześniej, do zwiększenia wielkości ich przeciętnej średnicy porów (Fig. 2). Użycie Asolinu OH-30 spowodowało wzrost o 18–202%, Sarsilu OH-300 – o 25–282%, a nasylenie Funcosilem KSE 300 E – wzrost o 23–466% w stosunku do stanu początkowego. Jednocześnie, zgodnie z ogólną tendencją, wzrost wielkości porów wiąże się ze zmniejszeniem ich całkowitej powierzchni (Fig. 4), w tym przypadku o 25–89%. Zależność pomiędzy oboma parametrami wyrażają wielkości współczynnika korelacji wynoszące $r = -0.54$ (Funcosil KSE 300 E), $r = -0.75$ (Sarsil OH-300) i $r = -0.60$ (Asolin OH-30). W efekcie kondensacji tych preparatów w przestrzeni porowej utworzyły się formy o dość dużym zróżnicowaniu wykształcenia. Z Funcosilu KSE 300 E powstały częściowo krystaliczne formy o charakterze gruzełkowym, które – jak to już wspomniano – w najmniejszym stopniu ograniczyły porowatość piaszkowców (Fig. 5). Z Asolinu OH-30 utworzyły się podobne formy, a dodatkowo cienkie powłoki żelowe, z występującymi w ich obrębie krystalitami (Fig. 6). Kondensacja oligomerów obecnych w Sarsilu OH-300 doprowadziła do powstania żelowych powłok, które pokrywają składniki mineralne piaszkowców oraz tworzą pomiędzy nimi połączenia (Fig. 7) i w największym stopniu ograniczają porowatość. Podobnie jak w preparatach o 10-procentowym stężeniu substancji czynnej stwierdzono, że przeciętna średnica porów wzrasta w piaszkowcach o większym udziale kwarcu, co ilustrują wielkości współczynnika korelacji w granicach od $r = 0.61$ (Asolin OH-30) do $r = 0.75$ (Funcosil KSE 300 E). Związek z zawartością spoiwa nie jest natomiast tak wyraźny jak w grupie preparatów omówionych poprzednio.

Wielkości efektu histerezy, będącego miarą odstępstwa od modelu Wasbourn (modelu walcowego przestrzeni porowej), są we wszystkich przypadkach niższe niż w piaszkowcach niemodyfikowanych. Wskazuje to na obecność mniejszej liczby pętli kapilarnych, czyli np. dużych porów z wąskimi kanałami doprowadzającymi lub porów tylko o jednym połączeniu z pozostałymi. Zakres zmniejszenia tego parametru jest bardzo szeroki w badanych piaszkowcach i wynosi od 6% do 83% w odniesieniu do stanu wyjściowego. Stwierdzono, że częściowo krystaliczne produkty kondensacji Funcosilu KSE 300 oraz żelowe powłoki utworzone z Sarsilu OH-300 zmniejszyły najbardziej wielkość efektu histerezy w piaszkowcach ciosowych, odpowiednio o 42–83% i 43–79%, natomiast najmniej w piaszkowcach karpaccich – tylko o 12–37% i 6–44%. W przypadku zróżnicowanych morfologicznie produktów polimeryzacji Asolinu OH-30 brak jest wyraźnego związku pomiędzy wielkością tego spadku a rodzajem skały.

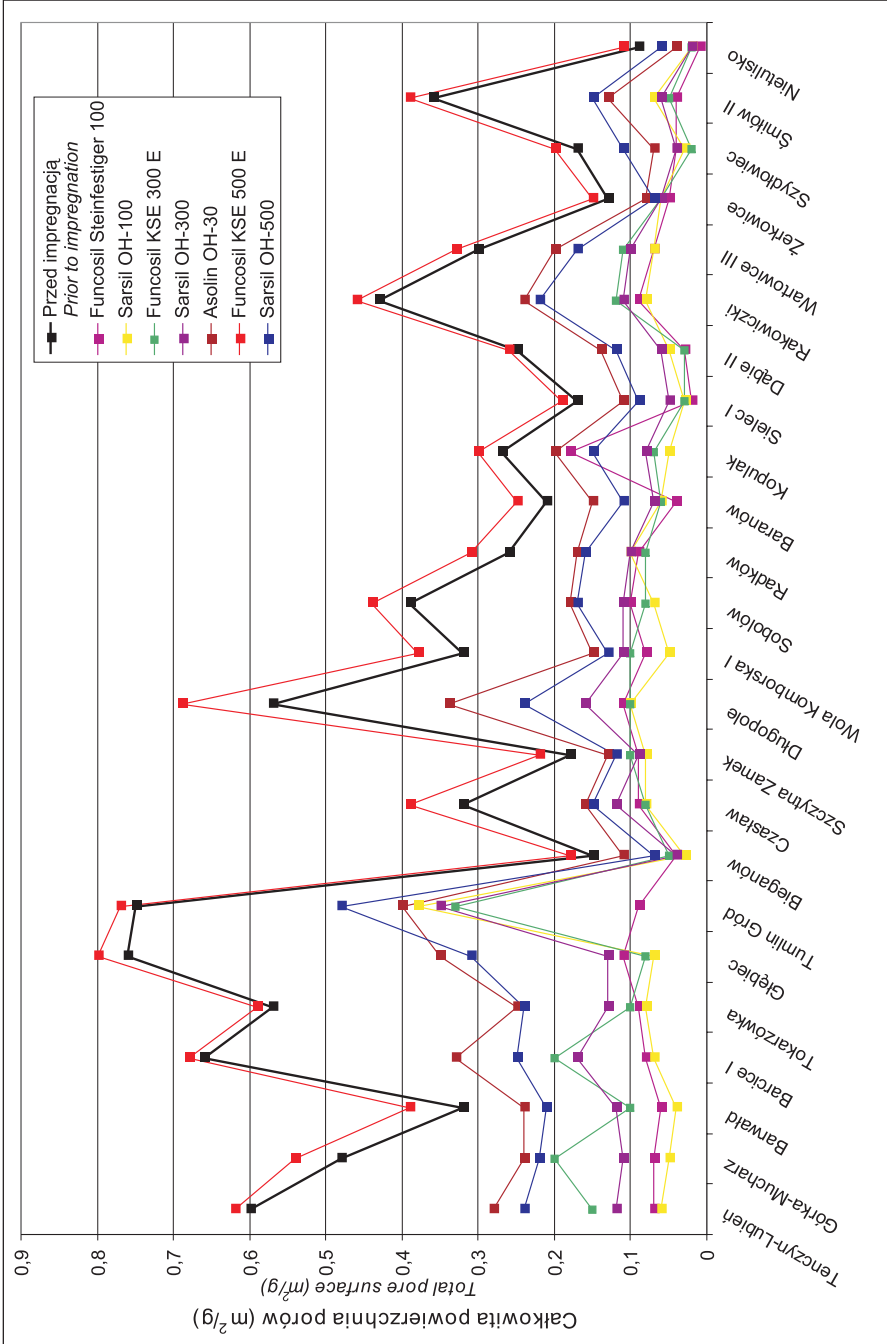


Fig. 4. Zmienność całkowitej powierzchni porów piaskowców poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi

Fig. 4. Variability of the total pore surface of the sandstones impregnated with silico-organic compounds

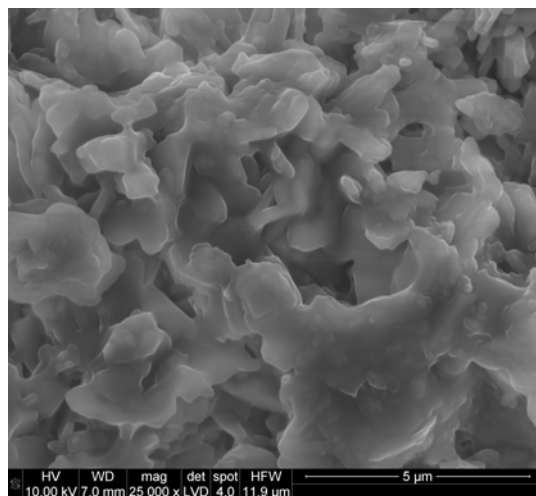


Fig. 5. Piaskowiec kredowy ze złoża Radków, poddany impregnacji Funcosilem KSE 300 E. Widoczne są częściowo krystaliczne formy krzemionki o charakterze gruzelkowym, w nieznacznym stopniu ograniczające porowatość piaskowców. Mikrofotografia SEM

Fig. 5. Cretaceous sandstone (the Sudetes, Radków deposit) structurally strengthened with the Funcosil KSE 300 E impregnate. Partly crystalline, lumpy forms of silica have negligibly decreased the original sandstone porosity. SEM microphotograph

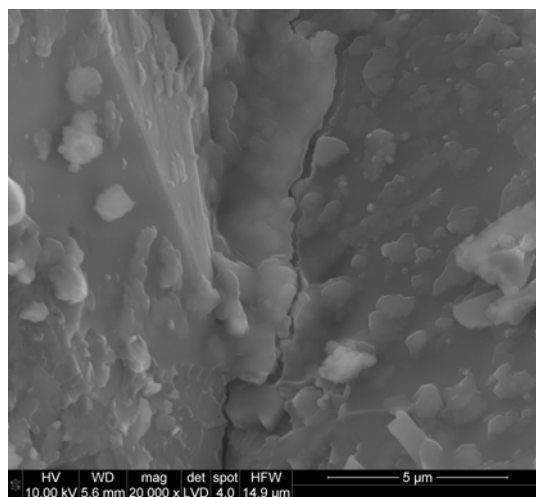


Fig. 6. Piaskowiec kredowy ze złoża Rakowiczki, poddany impregnacji Asolinem OH-30. Widoczne są cienkie powłoki żelowe, z występującymi w ich obrębie krystalitami, pokrywające ziarna. Mikrofotografia SEM

Fig. 6. Cretaceous sandstone (the Sudetes, Rakowiczki deposit) structurally strengthened with the Asolin OH-30 impregnate. Thin gel covers with silica crystallites are developed on sandstone grains. SEM microphotograph

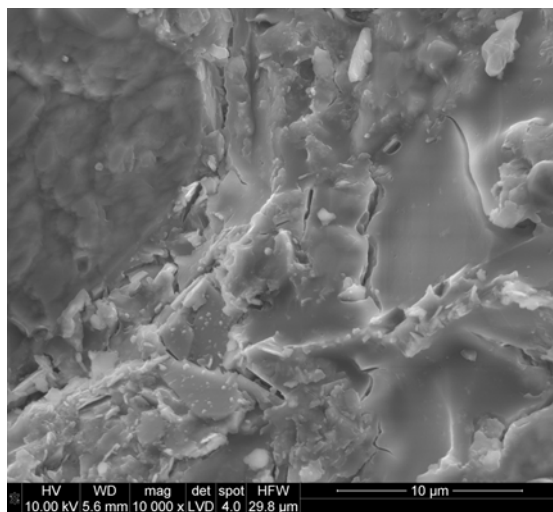


Fig. 7. Piaskowiec istebniański ze złoża Sobolów, poddany impregnacji Sarsilem OH-300. Widoczne są skupienia żelu krzemionkowego, dość szczelnie wypełniające przestrzeń porową. Mikrofotografia SEM

Fig. 7. Istebna sandstone (Cretaceous; the Carpathians, Sobolów deposit) structurally strengthened with the Sarsil OH-300 impregnate. Accumulations of silica gel rather tightly fill the pores. SEM microphotograph

Użycie preparatów o 50-procentowym stężeniu substancji czynnej wpłynęło w różnicowany sposób na zmiany wielkości przeciętnej średnicy porów (Fig. 2). Wzrost wielkości tego parametru o 5–375% stwierdzono jedynie po zastosowaniu Sarsilu OH-500. W wyraźnej, odwrotnej zależności ($r = -0.82$) występują zmiany całkowitej powierzchni porów, która uległa zmniejszeniu o 33–63% w stosunku do stanu przed impregnacją. Preparat ten pomimo wysokiego stopnia polikondensacji oligomerów tetraetoksysilanu wykazuje dobrą zdolność do penetracji przestrzeni porowej. Skutkuje to zapełnianiem zarówno drobnych porów (o średnicach poniżej $5 \mu\text{m}$) skupieniami żelu krzemionkowego, jak również pokryciem powierzchni ziarn jego grubymi amorficznymi powłokami (Fig. 8). W przypadku tego impregnatu wielkość przeciętnej średnicy po impregnacji wyraźnie wzrasta w piaskowcach liasowych (żarnowieckich, szydłowieckich i kunowskich) obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, kredowych z obszaru Sudetów i istebniańskich (Karpaty), charakteryzujących się dużym zróżnicowaniem rozmiarów porów oraz wysokimi wartościami porowatości przed impregnacją (Fig. 2). Dodatkowo wielkość tego parametru jest wprost proporcjonalna do zawartości kwarcu w piaskowcach, co obrazuje współczynnik $r = 0.73$ oraz odwrotnie zależna od udziału spoiwa ($r = -0.55$). Utworzony żel krzemionkowy spowodował również zmiany w kształcie porów, co wyraża się zmniejszeniem wielkości efektu histerezy o 22–30% w piaskowcach kredowych (ciosowych) oraz o mniej niż 21% w piaskowcach suchedniowskich, godulskich, magurskich, krośnieńskich i części istebniańskich.

Użycie Funcosilu KSE 500 E, który jest preparatem o dużej lepkości, zawierającym obok małych cząstek także duże cząstki oligomerów tetraetoksysilanu o wysokim stopniu polikondensacji, spowodowało, inaczej niż w wyniku zastosowania wszystkich omówionych

preparatów, zmniejszenie przeciętnej średnicy porów o 11–50% oraz wzrost wielkości ich całkowitej powierzchni o 3–22%. Najmniejszy spadek średnicy porów (o 11–16%) obserwuje się w piaskowcach mniej porowatych: godulskich, magurskich i krośnieńskich, natomiast nieco większy (o 21–34%) w piaskowcach liasowych (żarnowieckich, szydlowieckich i kunowskich), a także suchedniowskich i tumlińskich (o 31–34%). Najbardziej istotne zmniejszenie wielkości (o 42–50%) stwierdzono w piaskowcach dolnośląskich (permskich i kredowych) oraz istebniańskich (spadek o 46–50%). Zmniejszenie przeciętnej średnicy porów na skutek impregnacji jest najprawdopodobniej przejawem zjawiska rozdziału fazowego, wyrażającego się wnikaniem w najmniejsze pory piaskowców tylko małych cząstek roztworu, nieposiadających samodzielnej zdolności do kondensacji, przy jednoczesnym zatrzymaniu na powierzchni ziarn dużych cząstek oligomerów (Ciabach 1998). Wskutek tego pory najmniejsze (poniżej 1 μm) zazwyczaj nie są wypełnione produktami kondensacji składników impregnatu w odróżnieniu od porów o większych średnicach, które zostały wypełnione grubymi skupieniami żelu (Fig. 9). W takich przypadkach przy badaniach porozymetrycznych relatywnie wzrasta udział porów małych (poniżej 1 μm) kosztem pozostałych, co rzutuje na rozmiar ich przeciętnej średnicy. Wielkość histerezy uległa zmniejszeniu o 0–29%, a więc w najmniejszym stopniu spośród wszystkich preparatów. To niewielkie zmniejszenie należy wiązać z pozostawieniem małych nieregularnych porów, które nie zostały wypełnione żelem, a także porów o dużych przewężeniach. Dodatkowo może ono wynikać z obecności w obrębie żelu licznych, nieregularnych pęknięć (Fig. 9), powstałych w trakcie zmniejszania objętości fazy napęczniałej na skutek odparowywania rozpuszczalnika (Scherer & Wheeler 1997).

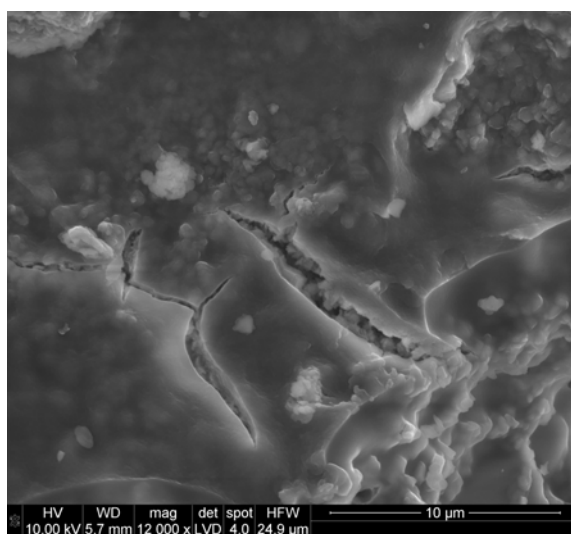


Fig. 8. Piaskowiec liasowy ze złoża Śmiłów II, poddany impregnacji Sarsilem OH-500. Widoczne są grube skupienia żelu krzemionkowego wypełniającego pory. Mikrofotografia SEM

Fig. 8. Liassic sandstone (Śmiłów II deposit) structurally strengthened with the Sarsil OH-500 impregnate. Thick accumulations of silica gel fill the pores. SEM microphotograph

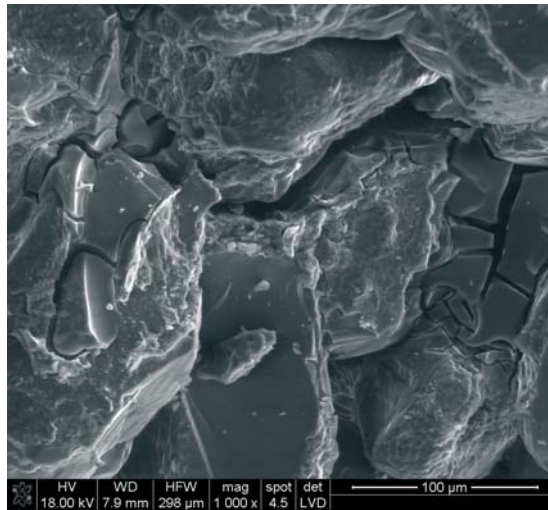


Fig. 9. Piaskowiec kredowy ze złoża Szczytna Zamek, poddany impregnacji Funcosilem KSE 500 E. Pomędzy ziarnami widoczne są silnie splekane skupienia żelu krzemionkowego. Mikrofotografia SEM

Fig. 9. Cretaceous sandstone (the Sudetes, Szczytna Zamek deposit) structurally strengthened with the Funcosil KSE 500 E impregnate. Strongly fractured accumulations of silica gel are present among the grains. SEM microphotograph

Przedstawione modyfikacje struktury porowej piaskowców dokonują się przez wytworzenie fazy stałej ze związków krzemooorganicznych, wprowadzanych w formie roztworu (Abe & Gunji 2004). Mechanizm jej powstawania można opisać, wykorzystując teorię perkolacji, alternatywną względem teorii procesów gałęzkowych, często stosowanej w opisie tworzenia się sieci polimerowych. W klasycznym ujęciu (Stauffer 1997) ideę modelu perkolacji wyraża hipotetyczna, d -wymiarowa sieć, składająca się z L^d węzłów i o budowie regularnej lub nieregularnej. Węzły sieci mogą być obsadzone w sposób przypadkowy, tj. z prawdopodobieństwem p cząstkami „przewodzącymi”. Liczbę, objętość lub stężenie „przewodzących” cząstek oznacza się przez x . Gdy jej wartość jest mała, wówczas prawdopodobieństwo wystąpienia perkolacji $P(p)$ jest praktycznie równe zero. W takiej sytuacji cząstki umieszczone w węzłach sieci są izolowane, a cały układ wykazuje właściwości „izolatora”. Gdy liczba (stężenie) tych cząstek ulega zwiększeniu, zaczynają się one łączyć, tworząc tzw. klastry (skupiska). Po przekroczeniu pewnej wartości x (stężenia krytycznego), zewnętrzne elementy klastra dotykają przeciwległych ścian układu i zachodzi perkolacja, a układ zyskuje właściwości „przewodnika”. Prawdopodobieństwo perkolacji można przedstawić jako (Kirkpatrick 1973)

$$P(p) \sim (x - x_c)^b,$$

gdzie b jest krytycznym wykładnikiem (współczynnikiem) zależnym wyłącznie od wymiarów sieci, natomiast x_c – krytycznym stężeniem nazywanym również progiem perkolacji.

Zwykle w miejsce x_c stosuje się wielkość V_c określaną jako krytyczny ułamek objętościowy, czyli objętość fazy „przewodzącej” w punkcie progowym.

Wartości liczbowe progu perkolacji zależą od zastosowanego modelu perkolacji, przestrzennego rozmieszczenia i kształtu elementów „przewodzących”, symetrii sieci, liczby koordynacyjnej z sieci (liczby wiązań odchodzących od każdego z węzłów sieci) oraz wymiaru przestrzeni d . Jak stwierdził Kirkpatrick (1973), za pomocą podstawowego równania perkolacji można opisać przewodnictwo elektryczne κ układów niejednorodnych, składających się z mieszaniny substancji przewodzącej i izolatora

$$\kappa \sim \kappa_o (V - V_c)^t,$$

gdzie t oznacza tzw. uniwersalny wykładnik krytyczny, zależny od wymiaru sieci, lecz nie-równy b , natomiast κ_o – przewodnictwo własne czystej fazy przewodzącej. Wartość V_c zależy od parametrów opisujących właściwości topologiczne cząstek przewodzących, tj. rozmiaru, kształtu, rozmieszczenia i orientacji przestrzennej.

Krytyczny ułamek objętościowy można wyrazić jako

$$V_c = f \cdot p_c,$$

gdzie f jest współczynnikiem maksymalnego upakowania (wypełnienia) dla danego układu, zmieniającym się w zależności od rodzaju i wymiarów sieci, natomiast p_c określane jest jako krytyczne prawdopodobieństwo.

Model perkolacji wykorzystujący wartości parametrów krytycznych jest z powodzeniem stosowany do opisu przemian fazowych (Xue 2003). W tym przypadku dwie odrębne fazy będące ze sobą w równowadze po osiągnięciu pewnego stanu krytycznego stają się nierozróżnialne, tworząc jednorodną fazę o całkowicie nowych właściwościach (por. Domb 1985). W przypadku omawianych preparatów faza ta powstaje na skutek reakcji chemicznej tetraetoksylsilanu i jego oligomerów z wodą zawartą w powietrzu, przy obecności katalizatora metaloorganicznego. W wyniku hydrolizy, a następnie kondensacji powstają alkoksypolisiloksany i w końcowym etapie żel krzemionkowy (Noll 1968), którego skupienia początkowo sytuują się w losowo wybranych fragmentach przestrzeni porowej piaskowców. Kiedy wzrasta wartość V , cząstki zaczynają wypełniać tę przestrzeń, a po osiągnięciu krytycznego ułamka objętościowego zaczynają się kontaktować, tworząc klastery i zachodzi perkolacja. Dalszy wzrost objętości żelu powoduje pełniejszą zabudowę przestrzeni porowej. Zgodnie z tą teorią, a zwłaszcza z jej modelem dwufazowych układów ciągłych, zwanym perkolacją ciągłą lub modelem sera szwajcarskiego, w niniejszej pracy przyjęto, że fazą „przewodzącą” jest sieć przestrzenna zbudowana z cząstek polimerów o różnych kształtach i rozmiarach. Struktura tej sieci utrwalona przez oddziaływania z rozpuszczalnikiem, tworzy się jednocześnie w całej objętości przestrzeni porowej, po przekroczeniu pewnej wartości granicznej stężenia oligomerów (progu perkolacji). Sposób połączeń elementów sieci wpływa między innymi na sztywność żelu, co w modelu teoretycznym wykazali Ma *et al.* (2000). Według Mavrova (1983), Lewina & Wheelera (1985) oraz Wendlera *et al.* (1992) z impregnatów zawierających alkoksylsilany formują się kruche i wysoko łamliwe żele. Wskazuje na to również tworzenie się spękań w wyniku skracania wiązań

sieci żelu krzemionkowego, w trakcie odparowywania rozpuszczalnika i kondensacji (Scherer & Wheeler 1997). Dodatkowo Mosquera *et al.* (2002a) na podstawie obserwacji prowadzonych w trakcie wykonywania oznaczeń porozymetrycznych zauważyli, że sieć żelu krzemionkowego utworzonego z niektórych roztworów zawierających tetraetoksylian zachowuje się sprężyste, ale jednocześnie stawia pewien opór względem przyłożonego ciśnienia. Z uwagi na to, iż żel krzemionkowy charakteryzuje się korzystnymi właściwościami fizykochemicznymi i odpornością mechaniczną na ciśnienie dochodzące do 65 MPa (Kupiec *et al.* 2007), można założyć, że osiągnięcie progu perkolacji przez żel obecny w przestrzeni porowej skały spowoduje modyfikację także jej własności mechanicznych. W niniejszej pracy za parametr wyrażający odporność mechaniczną i stanowiący zgodnie z teorią perkolacji miarę „przewodnictwa”, przyjęto wytrzymałość na zginanie pod działaniem siły skupionej. Jest to największy opór, jaki stawia materiał siłom zewnętrznym, obciążającym środek próbki i powodującym zginanie aż do jego złamania. Zaistnienie „przewodnictwa” po przekroczeniu progu perkolacji utożsamiono ze wzrostem tej wytrzymałości w zaimpregnowanych piaskowcach w porównaniu z próbkami niemodyfikowanymi.

W wyniku wykonanych badań stwierdzono, że w zwięzłych piaskowcach godulskich, magurskich i krośnieńskich nasyconych Funcosilem KSE 300 E oraz w piaskowcach magurskich i krośnieńskich zaimpregnowanych Funcosilem KSE 500 E nie doszło do zmiany wielkości wytrzymałości na zginanie, która pozostała na tym samym poziomie co przed impregnacją (Fig. 10). Tym samym układ nie osiągnął progu perkolacji, mimo że wielkość porowatości uległa niewielkiemu obniżeniu (o 4–10%) przy nieznacznych zmianach powierzchni porów i ich średnicy, co wskazuje na utworzenie w porach pewnej ilości żelu. Jest ona jednak niewielka pomimo 30- i 50-procentowego stężenia substancji czynnej w tych preparatach, o czym dodatkowo świadczy brak zmiany wielkości gęstości objętościowej tych piaskowców.

W piaskowcach godulskich, magurskich, krośnieńskich, permskich i tumlińskich, zaimpregnowanych Funcosilem Steinfestiger 100, wytrzymałość na zginanie zwiększyła się o 1–2%. Próg perkolacji został zatem przekroczony, jednak efekt wzmocnienia zaznaczył się tylko w nieznaczny sposób. Wyraził się on dodatkowo zmniejszeniem porowatości o 23–32% i całkowitej powierzchni porów o 73–88%, a także wzrostem ich przeciętnej średnicy o 5–135% oraz gęstości objętościowej o 1%.

Wprowadzenie Funcosilu Steinfestiger 100 i Funcosilu KSE 300 E w przestrzeń porową piaskowców dolnośląskich, triasowych, kunowskich oraz części żarnowieckich i szydlowieckich, a także istebniańskich spowodowało niewielkie zwiększenie ich wytrzymałości na zginanie, najczęściej wynoszące od kilku do kilkunastu procent (Fig. 10). Jej wielkość wynika prawdopodobnie z niewielkiej zdolności cienkich warstw żelu krzemionkowego, utworzonego z kondensacji Funcosilu Steinfestiger 100 oraz częściowo krystalicznych form powstałych z Funcosilu KSE 300 E, do łączenia składników mineralnych piaskowców o znacznej porowatości, związanej z dużymi porami.

Największy efekt wzmocnienia, wyrażony w przypadku niektórych piaskowców niemal trzykrotnym zwiększeniem wytrzymałości na zginanie, uzyskano po zastosowaniu Sarsilu OH-300. Żel krzemionkowy utworzony z jego kondensacji wykształcił powłoki wiążące ze sobą składniki mineralne piaskowców, jednocześnie w największym stopniu zmniejszając ich porowatość.

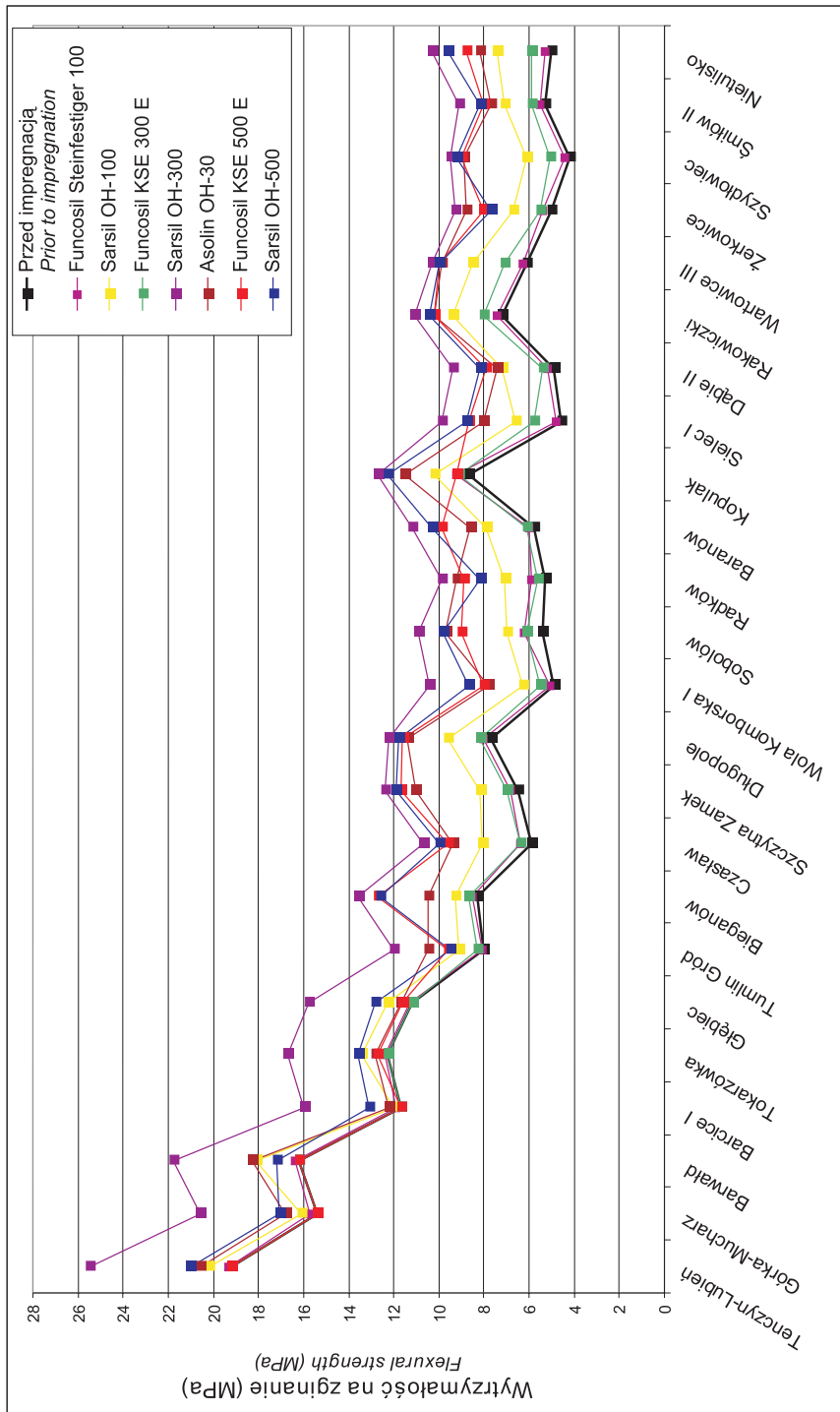


Fig. 10. Zmienność wytrzymałości na zgnięcie pod działaniem siły skupionej piaskowców poddanych impregnacji związkami krzemooorganicznymi
Fig. 10. Variability of the flexural strength under concentrated load of the sandstones impregnated with silico-organic compounds

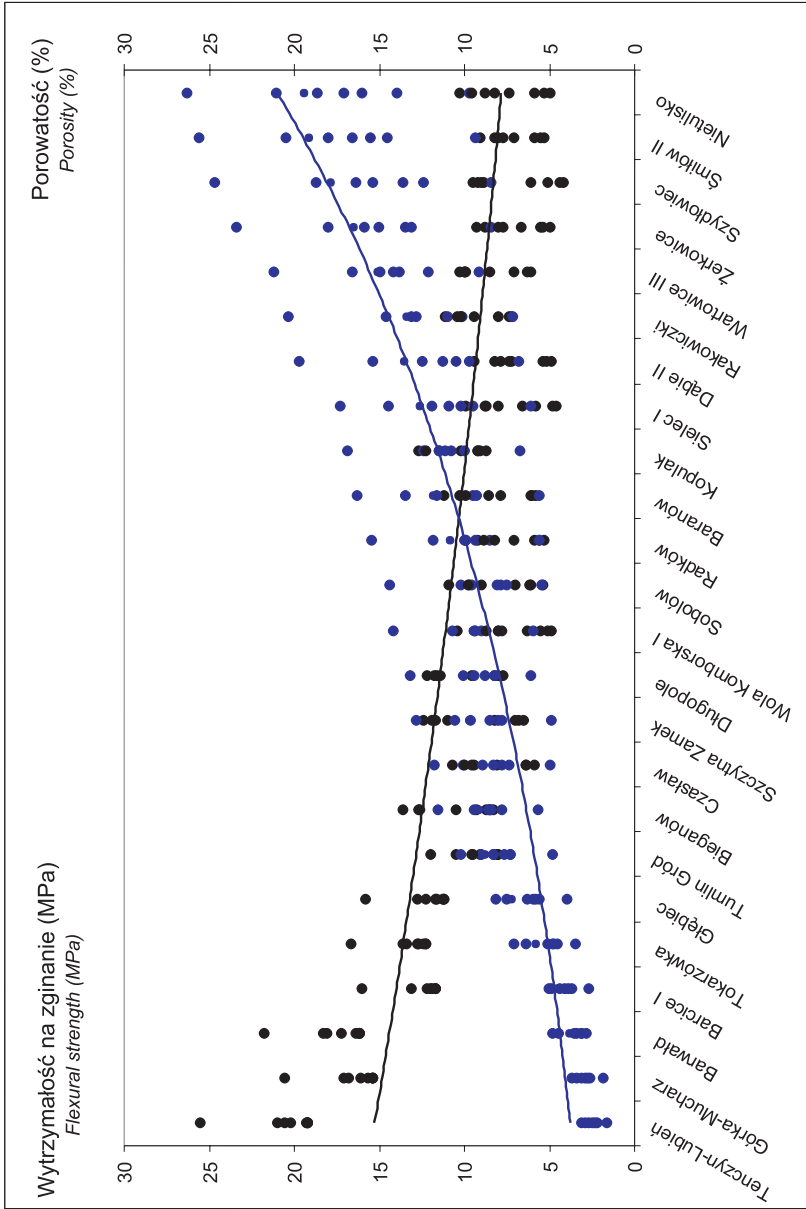


Fig. 11. Zmienność (wraz z liniami trendu) wielkości porowatości i wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej, piaskowców poddanych impregnacji związkami krzemioorganicznymi: punkty niebieskie – wielkość porowatości, punkty czarne – wielkość wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej

Fig. 11. Variability (the lines of the trend marked) of the total porosity and the flexural strength under concentrated load of the sandstones impregnated with silico-organic compounds: blue points – porosity, black points – flexural strength under concentrated load

Analiza uzyskanych wyników wskazuje, że w przypadku wszystkich badanych impregnatów istnieje wyraźny związek pomiędzy wzrostem wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej a spadkiem porowatości piaskowców poddanych impregnacji (Fig. 11). Stwierdzono, że w piaskowcach, w których oznaczona porozymetrycznie porowatość zmniejszyła się o wartość nieprzekraczającą 10%, nie została osiągnięta krytyczna objętość fazy czynnej (próg perkolacji), a układ nie uzyskał właściwości „przewodnika”, czyli nie osiągnięto efektu wzmocnienia w zakresie wytrzymałości na zginanie. Natomiast w sytuacji gdy na skutek kondensacji dużej ilości żelu krzemionkowego porowatość piaskowców zmniejszyła się o 41–66%, wytrzymałość na zginanie uległa wyraźnemu wzrostowi i w skrajnym przypadku stanowi 226% jej wielkości przed impregnacją. Potwierdzają to dość wyraźne zależności pomiędzy wielkościami porowatości i zmianami wytrzymałości w obrębie jednego typu piaskowca nasyconego różnymi polimerami, określone kolejno dla wszystkich piaskowców. Wartości współczynnika korelacji r w piaskowcach godulskich, magurskich i krośnieńskich zawierają się bowiem w granicach od $r = -0.72$ do $r = -0.85$, natomiast w pozostałych piaskowcach – w przedziale od $r = -0.50$ do $r = -0.77$. Podobne zależności stwierdzono, porównując zmiany porowatości i wytrzymałości na zginanie wszystkich piaskowców nasyconych jednym preparatem. Wyliczone wielkości współczynnika korelacji r kolejno w przypadku poszczególnych preparatów wynoszą od $r = -0.61$ do $r = -0.74$. Nie stwierdzono natomiast istotnego związku pomiędzy udziałem składników mineralnych piaskowców a wzrostem ich wytrzymałości, chociaż w przypadku niektórych preparatów zwraca uwagę słaba przyczepność i powstawanie licznych pęknięć na granicy żelu krzemionkowego z gładkimi kryształami kwarcu lub sparytu kalcytowego. Również zmiany struktury porów, w zakresie wielkości przeciętnej średnicy porów oraz całkowitej powierzchni porów nie mają większego, istotnego statystycznie wpływu na wzrost wielkości wytrzymałości. Mogą one jednak być ważnym czynnikiem z punktu widzenia mrozoodporności zmodyfikowanych polimerami piaskowców.

Wykonane obserwacje pozwalają stwierdzić, że wzrost wytrzymałości piaskowców na zginanie pod działaniem siły skupionej nie jest, jak można by oczekiwać, ściśle zależny od stężenia substancji czynnej w preparacie. Większą rolę odgrywa natomiast stopień wypełnienia przestrzeni porowej przez produkty kondensacji tetraetoksyilanu, zależny od budowy wewnętrznej piaskowca, a także forma wykształcenia tych związków.

Praca zrealizowana w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, finansowana ze środków na naukę w latach 2007–2009 jako projekt badawczy nr N525 031 32/2907.

LITERATURA

- Abe Y. & Gunji T., 2004. Oligo- and polysiloxanes. *Progress in Polymer Science*, 29, 149–182.
- Bachleda-Curuś T. & Semyrka R., 1997. Zastosowanie analizy porozymetrycznej dla oceny przestrzeni porowej skał w profilach utworów karbonu dolnego i kambru środkowego północno-zachodniej Polski. *Geologia* (kwartalnik AGH), 23, 2, 165–187.

- Bromowicz J., 1992. Basen sedymentacyjny i obszary źródłowe piaskowców magurskich. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 54, 1–120.
- Bromowicz J., Gucik S., Magiera J., Moroz-Kopczyńska M., Nowak T.W. & Peszat C., 1976. Piaskowce karpackie, ich znaczenie surowcowe i perspektywy wykorzystania. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 2, 2, 3–95.
- Bromowicz J., Górniak K., Przysaś G. & Rembiś M., 2001. Wyniki badań petrograficznych typowych litofacji zbiornikowych fliszu karpackiego. W: Kuśmierek J. (Eds), Charakterystyka parametrów petrofizycznych fliszowych serii ropogazonośnych Karpat polskich, *Polish Journal of Mineral Resources*, 4, 31–76.
- Ciabach J., 1998. *Żywice i tworzywa sztuczne stosowane w konserwacji zabytków*. Wydawnictwa UMK, Toruń.
- Clifton J.R., 1980. *Stone Consolidating Materials*. A Status Report, US Department of Commerce, National Bureau of Standards, NBS technical note, 1118, 46.
- Domasłowski W. & Łukaszewicz J.W., 1988. Possibilities of silica application in consolidation of stone monuments. *VI International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Toruń*, 563–576.
- Domb C., 1985. Critical phenomena: A brief historical survey. *Contemporary Physics*, 26, 49–72.
- 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.
- Kamieński M. & Kubicz A., 1962. Kwasoodporność piaskowców Gór Świętokrzyskich i Dolnego Śląska na tle ich własności petrograficznych. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 178, 1–115.
- Kamieński M., Peszat C. & Rutkowski J., 1967. Zmienność petrograficzna piaskowców karpackich i zagadnienie ich klasyfikacji. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 37, 499–508.
- Kamieński M., Peszat C., Rutkowski J. & Skoczylas-Ciszewska K., 1968. O wykształceniu i własnościach technicznych piaskowców godulskich. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 12, 3–80.
- Karaszewski W., 1960. Nowy podział liasu świętokrzyskiego. *Kwartalnik Geologiczny*, 4, 4, 899–920.
- Karaszewski W., 1962. Stratygrafia liasu w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 3, 333–416.
- Kirkpatrick S., 1973. Percolation and Conduction. *Reviews of Modern Physics*, 45, 574–588.
- Kita-Badak M., 1963. O możliwości wykorzystania piaskowców warstw istebniańskich z okolic Dobczyc. *Kwartalnik Geologiczny*, 7, 374–383.
- Kuberska M., 1997. Trias dolny (pstry piaskowiec). Charakterystyka petrograficzna. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 153, 117–121.

- Kuchanov S., Slot H. & Stroeks A., 2004. Development of a quantitative theory of polycondensation. *Progress in Polymer Science*, 29, 563–633.
- Kupiec K., Konieczka P. & Namieśnik J., 2007. Charakterystyka, procesy chemicznej modyfikacji oraz zastosowanie krzemionki i jej zmodyfikowanych postaci. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 14 (S4), 217–232.
- Lewin S.Z. & Wheeler G.E., 1985. Alkoxysilane chemistry and stone conservation. *Proceedings of 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 2, 831–844.
- Łukaszewicz J. W., 2002. *Badania i zastosowanie związków krzemoorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych*. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Ma H.S., Roberts A.P., Prevost J.H., Jullien R. & Scherer G.W., 2000. Mechanical structure-property relationship of aerogels. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 277, 2–3, 127–141.
- Mavrov G., 1983. Aging of silicone resins. *Studies in Conservation*, 28, 171–178.
- 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.
- Moropoulou A., Tsiourva Th., Michailidis P., Biscontin G., Bakolas A. & Zendri E., 1997. Evaluation of consolidation treatments of porous stones – Application on the Medieval City of Rhodes. W: Moropoulou A., Zezza F., Kollias E. & Papachristodoulou I. (Eds), *Proceedings of 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes*, 3, 239–256.
- Moropoulou A. & Theoulakis P., 1992. *Final report of the National Technical University of Athens*. Conservation Bureau, Rhodes.
- Moroz-Kopczyńska M., 1977. Litologia piaskowców krośnieńskich w obszarze między Istebną i Myślenicami w świetle ich wykorzystania w przemyśle materiałów budowlanych. *Prace Geologiczne*, 104, 1–66.
- Mosquera M.J., Pozo J., Esquivias L., Rivas T. & Silva B., 2002a. Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 311, 185–194.
- Mosquera M.J., Benítez D. & Perry S.H., 2002b. Pore structure in mortars applied on restoration. Effect on properties relevant to decay of granite buildings. *Cement and Concrete Research*, 32, 1833–1888.
- Noll W., 1968. *Chemistry and Technology of Silicones*. Academic Press, New York and London.
- Pachucki C., 1959. O stratygrafii i litologii kredy w rowie Nysy Kłodzkiej. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska*, B IV, 12, 1–55.

- Peace W., Mayhan K.G. & Montle J.F., 1973. Polymers from the Hydrolysis of Tetraethoxysilane. *Polymer*, 14, 420–422.
- Peszat C., 1973. Własności techniczne piaskowców Gór Świętokrzyskich. *Zeszyty Naukowe AGH*, 378, *Geologia*, 18, 2–59.
- Peszat C., 1997. Petrografia i właściwości surowcowe fluksoturbidytowo-turbidytowych piaskowców glaukonitowych warstw krośnieńskich rejonu Bóbrka – Polany. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 376, 93–120.
- Peszat C., 1999. Właściwości strukturalno-teksturalne i geneza spoiw węglanowych gruboławicowych piaskowców jednostki śląskiej (polskie Karpaty fliszowe). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 15, 1, 65–104.
- Peszat C. & Buczek-Pułka M., 1984. Zmienność właściwości fizyczno-mechanicznych budowlanych piaskowców istebniańskich obszaru Karpat. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, 10, 1, 5–34.
- Peszat C. & Wieser T., 1999. Mineral composition of matrix in thick-bedded Istebna Sandstones (The Polish Flysch Carpathians). *Mineralogia Polonica*, 30, 1, 73–84.
- Pieńkowski G., 1983. Środowiska sedymentacyjne dolnego liasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Przegląd Geologiczny*, 4, 223–231.
- Płuska I., 2005. Konserwacja kamienia w architekturze i rzeźbie. *Renowacje*, 1, 119–129.
- PN-EN 12372: 2001. *Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej.*
- Rembiś M., 2009. Mikrostruktury produktów polikondensacji związków krzemooorganicznych w wybranych piaskowcach karpackich. *Geologia* (kwartalnik AGH), 35, 2/1, 205–212.
- Scherer G.W. & Wheeler G.E., 1997. Stress development during drying of Conservare OH®. W: Moropoulou A., Zezza F., Kollias E. & Papachristodoulou I. (Eds), *Proceedings of 4th International Symposium on the Conservation of Monuments in the Mediterranean, Rhodes*, 3, 355–362.
- 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, 1, 35–49.
- Senkowiczowa H. & Ślącza A., 1962b. Pstry piaskowiec na północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 32, 313–337.
- Shideler G.L., Ślącza A., Unrug R. & Wendorff M., 1975. Textural and mineralogical sorting relationship in Krosno Formation (Oligocene) turbidites. Polish Carpathians Mountains. *Journal of Sedimentary Petrology*, 45, 44–56.
- Słomka T., 1995. Głębokomorska sedymentacja silikoklastyczna warstw godulskich Karpat. *Prace Geologiczne*, 139, 1–131.
- Smoleńska A. & Rembiś M., 2003. Podatność wybranych piaskowców na ich strukturalne wzmacnianie. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 19, 3, 5–22.
- Stauffer D., 1997. Minireview: New results for old percolation. *Physica A*, 242, 1–7.

- Such P., 2002. Wykorzystanie pometrii rてciowej w analizie struktury przestrzeni porowej skał zbiornikowych. *Prace Instytutu Górnictwa Naftowego i Gazownictwa*, 113, 1–86.
- Ślącza A. & Unrug R., 1972. Ocena regionalnej i lokalnej zmienności składu piaskowców warstw krośnieńskich metodą analizy wariancyjnej. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 42, 4, 373–395.
- Teofilak-Maliszewska A., 1968. Petrografia osadów liasu w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 216, 107–192.
- Unrug R., 1968. Kordylera śląska jako obszar źródłowy materiału klastycznego piaskowców fliszowych Beskidu Śląskiego i Wysokiego (polskie Karpaty Zachodnie). *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, 38, 81–164.
- Wendler E., Sattler L., Zimmerman P., Klemm D.D. & Snethlage R., 1992. Protective treatment of natural stone. Requirements and limitations with respect to the state of damage. W: Rodrigues J., Henriques F. & Jeremias F. (Eds), *Proceedings of 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon*, 3, 1103–1112.
- Wheeler G., 2005. *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*. Getty Conservation Institute, Los Angeles.
- Wheeler G. S., Fleming S. A. & Ebersole S., 1992. Comparative Strengthening Effect of Several Consolidants on Wallace Sandstone and Indiana Limestone. W: Delgado J., Henriques F. & Jeremias F. (Eds), *Proceedings of 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Lisbon*, 3, 1033–1041.
- 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.
- Witte E., Charola A.E. & Sherryl R.P., 1985. Preliminary Tests on Commercial Stone Consolidants. *Proceedings of 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 2, 709–719.
- Wojciechowska I., 1980. Charakterystyka surowcowa skał okruchowych zwięzłych Dolnego Śląska. *Gospodarka surowcami skał litych na Dolnym Śląsku*, Polska Akademia Nauk, Oddział we Wrocławiu, 139–155.
- Xue Q.Z., 2003. A percolation model of metal-insulator composites. *Physica B*, 325, 195–198.
- Zielecka M., 2000. Środki hydrofobizujące i wzmacniające. *Renowacje*, 2, 70–73.

Summary

Modifying the structure of the building stone is a procedure rather often used in conservation of historic sites and in construction practices. The procedure is based on impregnating the stone with chemicals of specific properties and is aimed at improving the mechanical strength of the stone as well as limiting penetration of the inner space of the stone by giving it hydrophobic properties. Partly condensed silico-organic compounds, tetraethoxysilane and its oligomers, are currently among the best impregantes applied to

strengthening the stone structure. These chemicals polymerise when contacting with moisture and change into metasilicic acid, and then into silica gel. This gel, besides altering mechanical parameters of the stone, modifies its pore space structure, particularly lowering the stone porosity. Assuming that the pore structure of building stones plays a major role in the processes of their destruction, the characteristic of changes imparted on the pore system during impregnation is of particular significance in selecting a proper impregnate. Therefore, effectiveness of stone consolidation should be assessed on the basis of preliminary investigations that involve not only evaluating the stone appearance and determining its mechanical parameters but also measuring its porosity.

Building stones from Polish deposits have not been so far subject to detailed studies on the changes of their pore space character affected by impregnation with polymers. The author has initiated such investigations, selecting sandstones from 24 deposits localised in various geological regions of Poland (Tab. 1). Typical petrographic features of these rocks were determined. Next, the samples of each rock were saturated for four weeks with seven different chemicals containing as active agents ethyl esters of orthosilicic acid with various degree of polycondensation. After this time span, during which hydrolysis and further condensation of the impregnate components took place, the samples were subject to porosimetric analyses and observations in a scanning electron microscope. Additionally, flexural strength under concentrated load was determined according to the standard PN-EN 12372: 2001.

The author has assumed that the mechanism of the formation of a silica gel network can be described applying the percolation theory. According to the model of biphasic continuous systems, called the “continuum percolation”, or the model of a “Swiss-cheese percolation”, the structure of the gel network forms when the value of the concentration threshold of the oligomers (percolation threshold) has been exceeded. It has also been accepted that the moment in which the silica gel present in the pore space exceeds this threshold will be manifested by a change of the rock flexural strength under concentrated load.

As an effect of condensation of impregnates with various concentrations of tetraethoxysilane oligomers, the silica network of diversified development originated in the rock pore space (Figs 3, 5–9). It lowered the porosity of the sandstones studied (Tabs 2, 4, 6) and altered the structure of their pore spaces in a various degree, and these changes have been measured as the changes of the average pore diameter, the total pore surface, the magnitude of the hysteresis effect (Figs 1, 2, 4), and the flexural strength under concentrated load (Tabs 3, 5, 7, Fig. 10).

It has been established that in the case of all the impregnates tested there is a distinct dependence between the increase of the rock flexural strength under concentrated load and the decrease of the porosity of the sandstones impregnated (Fig. 11). In the sandstones, in which their porosities decreased at values not exceeding 10%, the critical volume of the active phase (percolation threshold) has not been achieved and, consequently, no effect of structure strengthening has been achieved in the range of bending. In the sandstones, in which their porosities have been lowered more than 10%, the effect of particular impregnates has been expressed in overall strengthening of the rock structure; the strength values in some cases even tripled.