

KRZEMIONKA JAKO POTENCJALNIE REAKTYWNY SKŁADNIK KRUSZYW WĘGLANOWYCH

SILICA AS POTENTIALLY REACTIVE COMPONENT IN CARBONATE AGGREGATES

Marek Rembiś, Andrzej Dubiniewicz - AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

W artykule przedstawiono wyniki badań petrograficznych dotyczących udziału i formy krzemionki występującej w zróżnicowanych litologicznie skałach węglanowych z siedmiu złóż, które są stosowane do produkcji kruszyw budowlanych. Stwierdzono związek między litologią tych skał a rodzajem obecnej w nich krzemionki o różnej genezie. W wapieniach odmiany biomicrytowej, pochodzących z czterech złóż, wykazano obecność głównie chalcedonu i podrzędnie kwarcu, a w jednym złożu także obecność opalu. W odmianach biosparytowej i dolobiomicrytowej zaobserwowano jedynie chalcedon lub mineral ten występował wspólnie z kwarcem. W wapieniach sparytowych i mikrosparytowych stwierdzono obecność tylko kwarcu. Udział poszczególnych form krzemionki występującej w skałach węglanowych odniesiono do kryteriów przyjętych przez National Ready Mix Concrete Association. Ustalono, że kruszywa pozyskane z badanych skał węglanowych, będą charakteryzować się brakiem potencjalnej reaktywności alkalicznej (ASR) lub jej zróżnicowanym stopniem, uzależnionym od tekstury skały oraz nasilenia sylifikacji jakiej została ona poddana.

Słowa kluczowe: krzemionka, skały węglanowe, reaktywność alkaliczna

The article presents the results of the petrographic analysis of the content and the form of silica occurring in the lithologically varied carbonate rocks. The investigations were carried out on the rocks deriving from seven deposits and used as material for the production of construction aggregates. It was found a relationship between lithology of the rocks and occurring type of silica of diverse origin. The biomicrites, coming from four deposits, contain mainly chalcedony and subordinately quartz, whereas in one deposit additionally opal has been found. In the biosparites and the dolobiomicrites chalcedony occurs separately or with accompanying of quartz. The sparites and the microsparites contain exclusively quartz. The content of the individual form of silica in the carbonate rocks was compared to National Ready Mix Concrete Association standards. It has been determined that the aggregates from the investigated carbonate rocks are characterized by lack of potential alkaline reactivity (ASR) or varying degree of reactivity, depending on the texture of the rock and advancement of silicification processes.

Keywords: silica, carbonate rocks, alkaline reactivity

Wstęp

Kruszywo jest głównym składnikiem betonu i stanowi ponad 75% jego objętości [16]. Jednym z surowców wykorzystywanych do jego produkcji są skały węglanowe (wapienie i dolomity). Występowanie tego typu skał, powstających w wyniku różnych procesów geologicznych, związane jest na terenie Polski z obszarem dolnośląskim, śląsko-krakowsko-wieluńskim, świętokrzyskim, karpackim, a także kujawsko-pomorskim [13]. Skały te charakteryzują się zmiennym wykształceniem strukturalno-teksturalnym oraz składem mineralnym. W Polsce kruszywa węglanowe stanowią 20% ogółu kruszyw zużywanych do betonu, podczas gdy w Stanach Zjednoczonych jest to blisko 70% [7]. Niski stopień wykorzystania w Polsce kruszyw węglanowych do produkcji betonu wynika głównie z obaw przed stosowaniem tych kruszyw w związku ze zróżnicowaniem ich cech fizyczno-mechanicznych oraz właściwości

chemicznych. Cechy kruszywa są bowiem jednym z istotnych elementów warunkujących trwałość betonu, szacowaną na okres co najmniej 50 do 100 lat.

Betony zawierające kruszywa węglanowe mogą ulegać destrukcji wywołanej reakcjami zachodzącymi między wodorotlenkami sodu i potasu, powstałymi z rozpuszczenia alkaliów Na_2O i K_2O zawartych w cemencie [24], a niektórymi węglanowymi składnikami kruszywa (reakcja ACR) lub reaktywnymi formami krzemionki obecnymi w skale (reakcja ASR) [6, 15, 21]. Ten drugi rodzaj składników był przedmiotem badań niniejszej pracy. Jej celem było określenie udziału i formy występowania krzemionki w zróżnicowanych litologicznie skałach węglanowych ze złóż reprezentujących różne jednostki litostratygraficzne i ocena wpływu obecności tych składników na potencjalną reaktywność alkaliczną kruszywa.

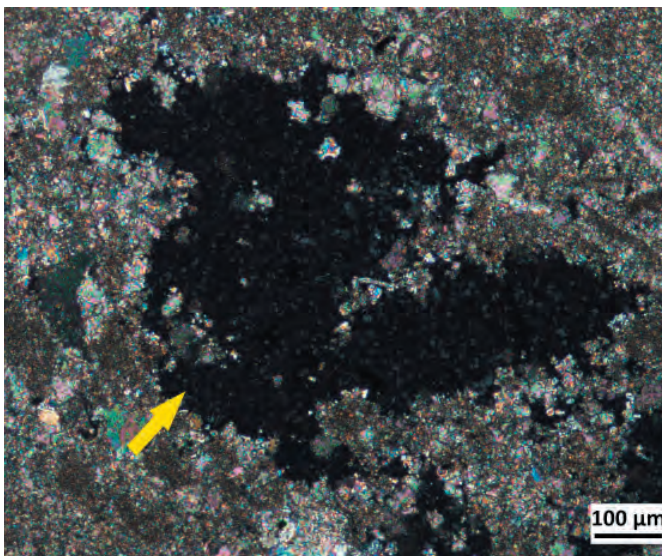
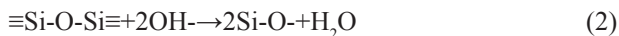
Jak wskazują wyniki dotychczasowych badań [11, 17, 22, 23], reaktywność krzemionki w środowisku alkalicznym

maleje wraz ze wzrostem uporządkowania jej struktury wewnętrznej. W związku z tym najbardziej niestabilną formą krzemionki na działanie alkaliów jest amorficzny opal o wysoce nieuporządkowanej strukturze wewnętrznej. Za umiarkowanie reaktywny traktowany jest chalcedon [19]. Kwarc w obecności alkaliów powszechnie uznawany jest za niereaktywny, niekiedy jednak w wyniku naprężeń mechanicznych oddziaływujących na skałę, zazwyczaj uporządkowana struktura kwarcu zostaje zdeformowana poprzez przesunięcia w niej atomów [2]. Reaktywność tak zmienionego dynamicznie kwarcu rośnie wraz ze wzrostem obecnych w nich naprężeń [19], które w badaniach mikroskopowych przejawiają się falistym wygaszaniem światła. Ważnym czynnikiem wpływającym na reaktywność alkaliczną jest także wielkość reaktywnych składników ziarnowych. W zależności od frakcji uziarnienia stopień reaktywności jest różny. Początkowo reaktywność alkaliczna rośnie wraz ze wzrostem uziarnienia składników, a następnie, po przekroczeniu pewnej wartości maleje [10, 20, 25].

Krzemionka, niezależnie od postaci krystalicznej, zbudowana jest z grup siloksanowych ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) oraz znajdujących się na powierzchni grup silanolowych ($\equiv\text{Si-OH}$) [4, 19, 22]. W obecności alkaliów pomiędzy grupami silanolowymi i jonami wodorotlenków dochodzi do reakcji, w wyniku której następuje zobojętnianie kwasowych grup silanolowych [12, 22]:



Do powyższej reakcji dochodzi we wszystkich rodzajach krzemionki, w tym także kwarcu, ponieważ pomimo krystalicznej postaci jego powierzchnia składa się z nieuporządkowanych grup silanolowych [22]. W przypadku mniej uporządkowanych form krzemionki, czyli opalu i chalcedonu, a także kwarcu dynamicznie zmienionego, gdy stężenie alkaliów będzie odpowiednio wysokie dojdzie w dalszej kolejności do rozrywania mostków tlenowych ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) w ich strukturze przez grupę hydroksylową OH^- według poniższego równania [22]:



Rys. 1. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym opalu (strzałka) pochodzącego z dewońskich wapieni biomikrytowych. Polaryzatory skrzyżowane
Fig. 1. Microscopic view in the transmitted light of an opal (arrow) deriving from the Devonian biomicrites. Crossed polarizers

W następstwie zachodzących reakcji tworzy się żel alkaliczno-krzemianowy [16], który przy odpowiednio wysokiej wilgotności względnej betonu (około 85% w temperaturze 20°C [16]) absorbuje wilgoć z betonu, zwiększając przy tym swoją objętość. Pomiędzy składnikami kruszywa a otaczającym je zaczynem cementowym dochodzi do powstania wewnętrznych naprężeń, które doprowadzają w konsekwencji do spękania i rozpadu betonu.

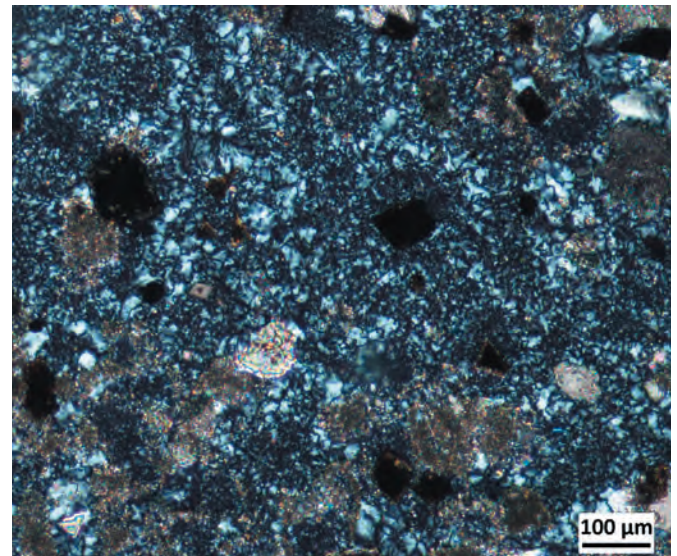
Reakcja alkalia-krzemionka (ASR) zachodzi w powolnym tempie, gdyż jej skutki widoczne są w betonie najczęściej dopiero po kilku lub kilkunastu latach. Jednak proces ten stopniowo prowadzi do destrukcji betonu, skracając jego projektowaną trwałość [9, 14, 24]. Jednym ze sposobów zapobiegania destrukcji jest stosowanie kruszywa, którego składniki nie wykazują potencjalnej reaktywności alkalicznej. Do ich identyfikacji znaczną użyteczność wykazują badania petrograficzne [8, 24]. Zasady ich wykonywania przedstawione są w wytycznych ASTM International C295/C295M-12 [1].

Zmienność litologiczna skał węglanowych

Badaniom petrograficznym poddano zróżnicowane litologicznie skały węglanowe, z których uzyskiwane są kruszywa o przeznaczeniu budowlanym: kambryjskie z regionu dolnośląskiego (złoże A), dewońskie z trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich (złoże B i C), karbońskie z obszaru śląsko-krakowsko-wieluńskiego (złoże D), jurajskie z regionu świętokrzyskiego (złoże E i F) oraz kredowe z Karpat fliszowych (złoże G). Przy użyciu polaryzacyjnego mikroskopu petrograficznego do światła przechodzącego JENAPOL (Carl Zeiss Jena) wykonano podstawowy opis petrograficzny skał, określając ich nazwę według klasyfikacji dla skał węglanowych [5]. Ponadto określono formę wykształcenia oraz udział krzemionki obecnej w tych skałach. Badania wykonano na 20 próbkach, w których stwierdzono obecność składników krzemionkowych, natomiast pominięto próbki, w których krzemionka nie występuje.

Wapienie biomikrytowe

Obecność wapieni biomikrytowych stwierdzono w czterech złożach. Skały te mają strukturę zbitą i bezładną. W masie mimi



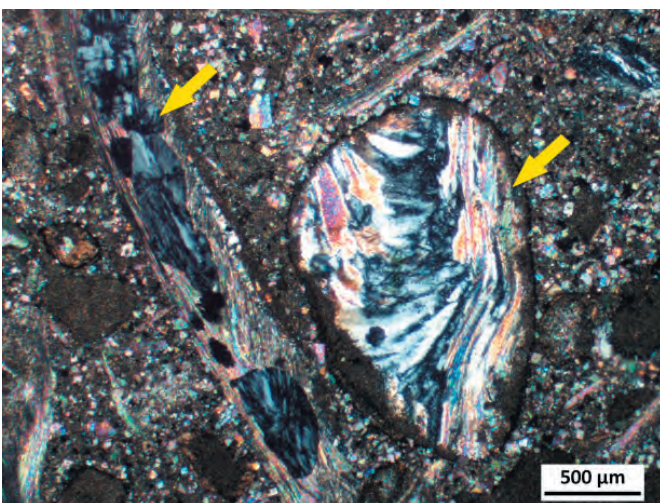
Rys. 2. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym strefy silnie zsylikowanej chalcedonem w karbońskich wapieniach biomikrytowych. Polaryzatory skrzyżowane
Fig. 2. Microscopic view in the transmitted light of a strongly silicified zone consisting of chalcedony in the Carboniferous biomicrites. Crossed polarizers

Tab. 1. Forma krystaliczna i zawartość krzemionki w skałach węglanowych
 Tab. 1. The crystalline form and the content of silica in carbonate rocks

Odmiany skał <i>Types of the rocks</i>	Pochodzenie skały <i>Origin of the rock</i>	Forma krzemionki <i>The form of silica</i>	Udział krzemionki [% obj.] <i>The content of silica [vol. %]</i>
Wapienie biomicrytowe <i>Biomicrocrinites</i>	Złoże B (dewon) <i>Deposit B (Devonian)</i>	Chalcedon <i>Chalcedony</i>	3
	Złoże C (dewon) <i>Deposit C (Devonian)</i>	Chalcedon, opal i podrzędnie kwarc <i>Chalcedony, opal and subordinately quartz</i>	6-30
	Złoże D (karbon) <i>Deposit D (Carboniferous)</i>	Chalcedon, podrzędnie kwarc <i>Chalcedony, subordinately quartz</i>	1-2 (do 95 w strefach zsylikowanych) <i>(in silicified zones to 95)</i>
	Złoże F (jura) <i>Deposit F (Jurassic)</i>	Chalcedon, podrzędnie kwarc <i>Chalcedony, subordinately quartz</i>	1-2 (do 70 w strefach zsylikowanych) <i>(in silicified zones to 70)</i>
Wapienie biosparytowe <i>Biosparinites</i>	Złoże E (jura) <i>Deposit E (Jurassic)</i>	Chalcedon <i>Chalcedony</i>	10
	Złoże G (kreda) <i>Deposit G (Cretaceous)</i>	Chalcedon, podrzędnie kwarc <i>Chalcedony, subordinately quartz</i>	6-45
Dolobiomikryty <i>Dolobiomicrocrinites</i>	Złoże B (dewon) <i>Deposit B (Devonian)</i>	Chalcedon <i>Chalcedony</i>	3
Wapienie sparytowe zdomolizowane <i>Dolomitized sparites</i>	Złoże A (kambr) <i>Deposit A (Cambrian)</i>	Kwarc w stanie naprężeń <i>Strained quartz</i>	2-21
Wapienie mikrosparytowe <i>Microsparinites</i>	Złoże A (kambr) <i>Deposit A (Cambrian)</i>	Kwarc <i>Quartz</i>	4 (do 73 w strefach zsylikowanych) <i>(in silicified zones to 73)</i>

mikrytovej osadzone są bioklasty. W wapieniach dewońskich ze złoża B są one reprezentowane przez fragmenty glonów i muszli małży, których rozmiary wahają się od 0,05 do 0,60 mm. Lokalnie pojawiają się w tych skałach skupienia dolomitu świadczące o ich możliwym pochodzeniu ze strefy kontaktowej pomiędzy wapieniami i dolomitami. Krzemionka (tab. 1) występuje w postaci chalcedonu (3% obj.), który wypełnia częściowo skamieniałości, a podrzędnie tworzy także wtórne wypełnienia żyłek kalcytowych. W dewońskich biomikrytach ze złoża C występują muszle małży i ślimaków, amfiporoidy oraz kalcysfery o wielkości od 0,04 do 2,81 mm, które uległy kalcyfikacji. Zawartość krzemionki w skale waha się od 6 do 30% obj. Chalcedon tworzy rozproszone skupienia w mikrycie węglanowym, występuje w formie kongrecji wewnątrz bioklastów lub impregnuje przestrzeń pomiędzy przekryształowanym kalcytem. W masie mikrytovej, poza chalcedonem, obecne są także skupienia opalu (6,5% obj.) (rys. 1) o rozmiarach 0,13-1,04 mm oraz sporadycznie detrytyczne ziarna kwarcu (do 0,03 mm wielkości) o nierównych i zaokrąglonych ściankach, świadczące o ich rozpuszczeniu.

W karbońskich wapieniach ze złoża D, bioklasty (ramienionogi, ślimaki i małże) zachowane są fragmentarycznie i osiągają rozmiary od 0,02 do 0,20 mm. Obok nich występują ooidy i onkoidy. Zawartość krzemionki wynosi w tych skałach od 1 do 2% obj. Głównie jest to chalcedon wypełniający skamieniałości lub formujący nieregularne skupienia w tle mikrytowym. Podrzędnie, wraz z drobnokrystalicznym kwarcem, wypełnia żyłki kalcytowe. W niektórych partiach tego złoża doszło do intensywnej sylikacji i całkowitego zastąpienia mikrytu przez krzemionkę. Doprowadziło to do powstania stref zbudowanych niemal wyłącznie z chalcedonu (95% obj.) (rys. 2). W jurajskich biomikrytach ze złoża F, oprócz muszli skamieniałości dodatkowo obecne są igły gąbek. Osiągają one rozmiary 0,02-0,20 mm. Krzemionka wykształcona jest jako chalcedon, który tworzy owalne skupienia i buduje igły gąbek lub występuje w formie pojedynczych autigenicznych ziaren kwarcu o wielkości do 0,02 mm. Sylikacja skał jest nieznaczna (1-2% obj.), chociaż w tym złożu zaznaczają się strefy zbrekcionowania charakteryzujące się jednocześnie wysokim stopniem sylikacji. Zawartość chalcedonu w tych miejscach osiąga 70% obj.



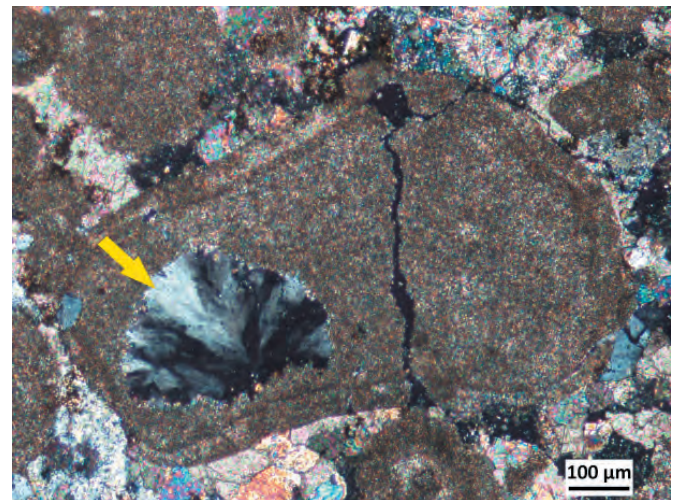
Rys. 3. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym chalcedonowych wypełnień bioklastów (strzałki) w jurajskich wapieniach biosparytowych
Fig. 3. Microscopic view in the transmitted light of chalcedony fillings of bioclasts (arrows) in the Jurassic biosparites. Crossed polarizers

Wapienie biosparytowe

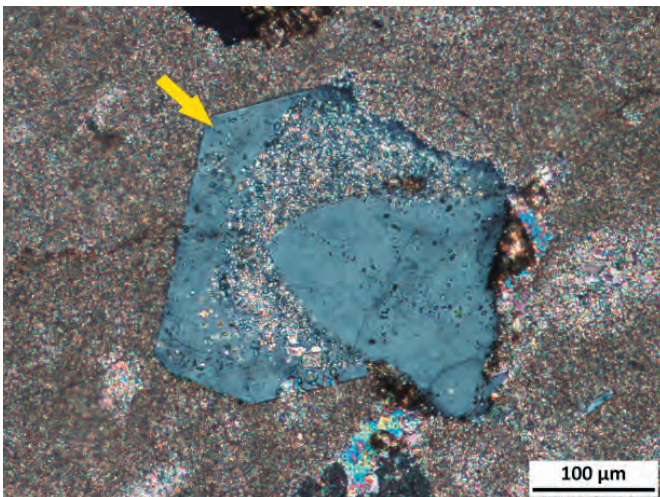
Obecność wapieni biosparytowych wykazano w dwóch złożach. Ich struktura jest zbita i bezładna. Tło skalne złożone jest z ziaren sparytu kalcytowego otaczających fragmenty skamieniałości. W jurajskim biosparycie ze złoża E obok bioklastów (muszle małży i ślimaków, mszywioly, serpule, korale oraz igły gąbek) o wielkości od 0,03 do 2,00 mm występują ziarna nieszkieletowe, takie jak ooidy, onkoidy oraz peloidy, które osiągają rozmiary do 0,30 mm. W skale tej widać przejawy jej dolomityzacji w postaci pojedynczych kryształów dolomitu. Poziom sylikacji skały jest wysoki, czego dowodzi 10% zawartość chalcedonu (tab. 1). Jego obecność wiąże się głównie z bioklastami, które uległy skrzemionkowaniu (rys. 3). W kredowym wapieniu biosparytowym ze złoża G, bioklasty o zmiennych rozmiarach w zakresie od 0,02 do 0,60 mm, reprezentowane są przez glony, otwornice, ślimaki, mszywioly, szkarłupnie i małże. W skale znajdują się także okruchy detrytycznych wapieni, mające różne kształty i stopień obtoczenia. Występowanie krzemionki związane jest z obecnością chalcedonu tworzącego nieregularne, często rozległe skupienia lub też wypełniającego okruchy wapieni (rys. 4), a także z obecnością ziaren autigenicznego (rys. 5) oraz detrytycznego kwarcu (0,03 do 0,40 mm). Ten ostatni występuje pojedynczo lub w większych skupieniach, a na brzegach ziaren widoczne są ślady rozpuszczenia. Udział składników krzemionkowych powstałych przez sylikację waha się od 6 do 45% obj.

Dolobiomikryty

Odmiana dolobiomikrytowa występuje obok odmiany biomikrytovej w złożu B wieku dewońskiego. Skała posiada strukturę zbitą i bezładną. W tle mikrytowym, zbudowanym z dolomitu, obecne są bioklasty, reprezentowane głównie przez fragmentarycznie zachowane muszle małży o zmiennych rozmiarach od 0,05 do 0,20 mm. Krzemionka w formie chalcedonu (3% obj.) tworzy nieregularne, rzadziej owalne kongrecje o wielkości 0,02-0,20 mm. Wypełnia ona także przestrzenie o nieregularnych kształtach występujące między kryształami dolomitu.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym chalcedonu (strzałka) zastępującego okruchy wapieni, obecne w kredowych wapieniach biosparytowych. Polaryzatory skrzyżowane
Fig. 4. Microscopic view in the transmitted light of a chalcedony (arrow) replacing clasts of carbonate rocks in the Cretaceous biosparites. Crossed polarizers



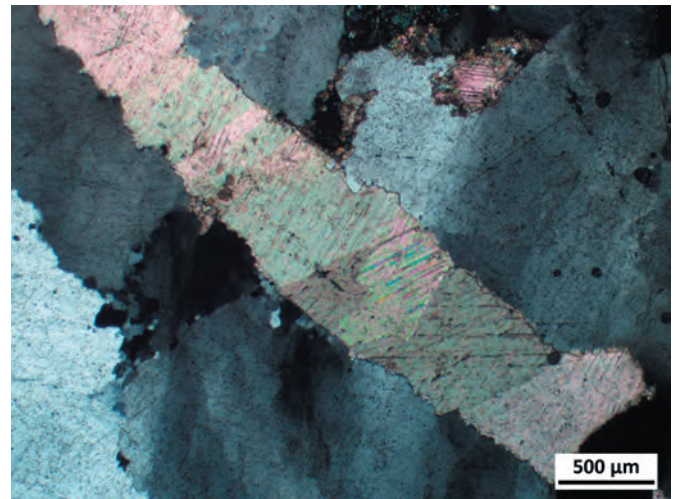
Rys. 5. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym autigenicznego ziarna kwarcu (strzałka) pochodzącego z kredowych wapieni biosparytowych. Polaryzatory skrzyżowane
Fig. 5. Microscopic view in the transmitted light of a authigenic quartz (arrow) deriving from the Cretaceous biosparites. Crossed polarizers

Wapień mikrosparytowe i sparytowe zdolomityzowane

Wapień sparytowy, częściowo zdolomityzowany oraz wapień mikrosparytowy, opisano w złożu A wieku kambryjskiego. W odmianie sparytovej struktura skały jest kierunkowa, zaznaczająca się równoległym względem siebie ułożeniem składników. Masę zasadniczą stanowi sparyt kalcytowy, który podrzędnie zastąpiony jest przez dolomit. Udział kwarcu (tab. 1) w tej odmianie waha się od 2 do 21% obj. Jest on grubokrystaliczny i tworzy większe skupienia, miejscami stanowiąc główny składnik skały. Obok niego pojawiają się kongregacje mikrokrystalicznego kwarcu (do 0,7% obj.). Kwarc obecny jest również pomiędzy minerałami węglanowymi w postaci detrytycznych ziaren (0,05 do 0,28 mm). Faliste wygaszanie światła kwarcu (rys. 6), pomimo dość niewielu pęknięć na jego powierzchni, świadczy o tektonicznym zaangażowaniu skały. W odmianie mikrosparytovej podstawową masę tworzą ziarna mikrosparytu kalcytowego, który poprzecinany jest żyłkami z wypełnieniem kalcytowym lub kalcytowo-kwarcowym. Oprócz formy żyłkowej kwarc tworzy skupienia o rozmiarach od 0,59 do 0,69 mm. Obecne są także detrytyczne ziarna kwarcu o wielkości od 0,02 do 0,08 mm. Całkowity udział kwarcu w mikrosparycie wynosi 4% obj. Część skał tej odmiany uległa sylyfikacji. W takich strefach udział kwarcu stanowi blisko 73% obj., natomiast kalcyt występuje podrzędnie. W kwarcu obecne są inkluzje kalcytu o wielkościach 0,05-0,06 mm, a w kalcycie wtrącenia kwarcu o rozmiarach 0,03-0,12 mm.

Źródła pochodzenia krzemionki

Procesem odpowiedzialnym za powstanie krzemionki w skałach węglanowych jest sylyfikacja, która polega na zastępowaniu składników lub wypełnianiu pustych przestrzeni skały opalem, chalcedonem lub autigenicznym kwarcem. Sylyfikacja zachodzi w różnych stadiach diagenetyzacji skały i obejmuje utwory od prekambriu do czwartorzędu [3]. Następuje poprzez wytrącanie się z płynów porowych faz krzemionkowych, których rodzaj zależy od stężenia krzemionki w roztworze. Przy małym stężeniu wytrąca się kwarc, podczas gdy przy dużych stężeniach opal [3]. Obecność krzemionki w płynach porowych we wczesnym etapie diagenetyzacji osadów wynika głównie



Rys. 6. Obraz mikroskopowy w świetle przechodzącym kwarcu dynamicznie zmienionego występującego w kambryjskich wapieniach sparytowych zdolomityzowanych
Fig. 6. Microscopic view in the transmitted light of a strained quartz with undulatory extinction in the Cambrian dolomitized sparites. Crossed polarizers

z rozpuszczania organizmów zbudowanych z biogenicznej krzemionki (opalu). Pod wpływem procesów diagenetycznych (kompakcji) może zachodzić jego transformacja w chalcedon [11]. Krzemionkę o takiej genezie zaobserwowano w skałach biomikrytowych i dolobiomikrytowych. W jednym z dewońskich wapieni biomikrytowych obecne były także skorodowane ziarna detrytycznego kwarcu. Świadczy to o złożonej genezie krzemionki w tych skałach, gdzie jej część pochodziła z rozpuszczania detrytycznego kwarcu. Podobną genezę ma krzemionka obecna w jurajskich wapieniach biomikrytowych i biosparytowych. Występujący w nich chalcedon związany jest przestrzennie z bioklastami. Wykształcenie kredowych wapieni biosparytowych, zawierających m.in. okruchy wapieni i ziarna detrytycznego kwarcu, wskazuje na burzliwą sedymentację osadu. Prawdopodobnie rozpuszczanie ziaren kwarcu stanowiło główne źródło krzemionki w trakcie sylyfikacji tych skał. Kwarc w wapieniach mikrosparytowych i sparytowych zdolomityzowanych powstał najprawdopodobniej w wyniku rozpuszczania ziaren detrytycznych oraz procesów hydrotermalnych.

Potencjalna reaktywność alkaliczna kruszyw

Oceny potencjalnej reaktywności ASR badanych skał węglanowych dokonano poprzez odniesienie uzyskanych wyników badań do kryteriów National Ready Mixed Concrete Association [18]. Określają one graniczną wartość udziału poszczególnych składników krzemionkowych w kruszywie, której przekroczenie stwarza ryzyko zajścia reakcji z alkaliąmi, w stopniu powodującym istotną destrukcję betonu. Należy podkreślić, że w przypadku rozdrobnienia tych skał i uzyskania z nich kruszywa, udział krzemionki w kruszywie może być nieco inny niż w masywnej skale, zależąc od frakcji kruszywa i sposobu przeróbki kopaliny.

Badania wykazały, że kruszywa uzyskiwane z dewońskich wapieni biomikrytowych (złoża B i C), mogą składać się z ziaren, w których zawartość krzemionki przekroczy graniczne udziały 3% chalcedonu i 0,5% opalu, przyjmowane przez NRMCA [18] jako bezpieczne (niereaktywne). Klasyfikują się one zatem do grupy kruszyw potencjalnie reaktywnych alkalicznie. W wapieniach biomikrytowych karbońskich (złoża D)

i jurajskich (złoża F) udział chalcedonu waha się w zakresie 1-2% obj. Kruszywa uzyskane z tych skał będą potencjalnie niereaktywne, jednak obecność silnie zsylikowanych stref występujących w tych złożach, podwyższa ryzyko wystąpienia potencjalnej reaktywności. Z tego względu istotne znaczenie ma w tym przypadku prowadzenie selektywnej eksploatacji kopaliny. Za potencjalnie reaktywne alkalicznie uznane zostały kruszywa, które można pozyskiwać z jurajskich i kredowych wapieni biosparytowych (złoża E i G), o udziale chalcedonu znacznie przekraczającym dopuszczalne 3% obj. Do grupy tej należą także dewońskie dolobiomikryty (złoża B), zawierające chalcedon na poziomie 3% obj. oraz część kambryjskich wapieni sparytowych (złoża A) zawierających kwarc znajdujący się w stanie naprężeń, w udziale większym niż 5% obj. W kambryjskich wapieniach mikrosparytowych, podobnie jak w wapieniach sparytowych, znajduje się kwarc. Nie posiada on jednak cech świadczących o jego mechanicznej deformacji, w związku z tym kruszywo z tej odmiany określono jako niereaktywne alkalicznie.

Podsumowanie

Wykonane badania wykazały, że istnieje związek pomiędzy litologią skały węglanowej a rodzajem występującej w niej krzemionki. Dla skał zawierających bioklasty charakterystyczna jest obecność chalcedonu i podrzędnie opalu, powstałych z rozpuszczania krzemionkowych elementów organicznych lub niekiedy detrytycznych ziaren kwarcu. Te ostatnie, obecne są

nadal w skałe, wykazując przejawy rozpuszczania i częściowej regeneracji. W poddanych intensywnym przeobrażeniu wapieniach mikrosparytowych i sparytowych pozbawionych bioklastów, krzemionka o pochodzeniu najprawdopodobniej hydrotermalnym, występuje w formie mikro- i mezokryształicznego kwarcu wypełniającego szczeliny lub pory. Jej źródłem mogły być także rozpuszczane ziarna detrytyczne. W przypadku, gdy skała była silniej zaangażowana tektonicznie, ziarna kwarcu wykazują przejawy mechanicznej deformacji.

Spośród badanych skał, najlepsze, z punktu widzenia trwałości betonu, są kruszywa budowlane pochodzące z kambryjskich wapieni mikrosparytowych. Brak potencjalnej reaktywności alkalicznej wykazywać będą także kruszywa uzyskane z karbońskich i jurajskich wapieni biomikrytowych, ale pochodzących wyłącznie ze stref nie poddanych silnej sylikacji. Kruszywa otrzymane z pozostałych odmian skał charakteryzować się będą zawartością krzemionki, która przekracza graniczne wartości ustalone przez NRMCA dla składników potencjalnie reaktywnych. Wykorzystanie tych kruszyw może przyczynić się do zachodzenia w betonie reakcji alkalia-krzemionka (ASR).

Praca została zrealizowana w AGH Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie, na Wydziale Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska. Badania finansowane były ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na naukę.

Literatura

- [1] ASTM C295/C295M-12. *Standard Guide for Petrographic Examination of Aggregates for Concrete*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, www.astm.org
- [2] Broekmans M.A.T.M. 2004. *Structural properties of quartz and their potential role for ASR*. *Materials Characterization*, 53: 129-140
- [3] Bustillo M.A. 2010. *Silicification of continental carbonates*. In: *Carbonates in Continental Settings: geochemistry, diagenesis and applications* (Eds.: Alonso-Zarza A.M. & Tanner L.H.) *Developments in Sedimentology Series* (Ed: Van Loon A.J). Elsevier, 62: 153-178
- [4] Chatterji S. 2015. *Chemistry of alkali-silica reaction and testing of aggregates*. *Cement & Concrete Composites*, 27: 788-795
- [5] Folk R.L. 1959. *Practical petrographic classification of limestones*. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 43: 1-38
- [6] Fournier B.; Bérubé M.A. 2000. *Alkali-aggregate reaction in concrete: A review of basic concepts and engineering implications*. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 27, 2: 167-191
- [7] Góra J., Piasta W. G. 2004. *Wpływ kruszyw łamanych na właściwości wytrzymałościowe betonów wysokiej jakości*. Konferencja „Dni betonu”. Polski Cement Sp. z o. o., Kraków 2004
- [8] Góralczyk S. 2011. *Reaktywność alkaliczna kruszyw. Nowa europejska metodyka badań i oceny*. *Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Studia i Materiały*, 39, 132: 69-77
- [9] Góralczyk S., Filipczyk M. 2018. *Aktualne badania reaktywności alkalicznej polskich kruszyw*. W: *Kruszywa Mineralne*, t. 2. Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii PWr, 37-48
- [10] Hobbs D.W., Gutteridge W.A. 1979. *Particle size of aggregate and its influence upon the expansion caused by the alkali-silica reaction*. *Magazine of Concrete Research*, 31, 109: 235-242
- [11] Iler R.K. 1979. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. John Wiley & Sons, New York.
- [12] Jensen V. 2012. *Reclassification of alkali aggregate reaction*. In: *Proceedings of the 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction (ICAAR)* (Eds.: Drimalas T., Ideker J.H., Fournier B.). Austin, Texas, USA 2012
- [13] Kozłowski S. 1986. *Surowce skalne Polski*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1986

- [14] Kukielska D., Góralczyk S. 2015. *Reaktywność alkaliczna kruszyw*. Mining Science – Mineral Aggregates, 22, 1: 101-110
- [15] Naziemiec Z., Pabiś-Mazgaj E., 2017. *Preliminary evaluation of the alkali reactivity of crushed aggregates from glacial deposits in northern Poland*. Roads and Bridges - Drogi i Mosty 16: 203 - 222
- [16] Neville A.M. 2012. *Właściwości betonu*. Stowarzyszenie Producentów Cementu, Kraków 2012.
- [17] Niibori Y., Kunita M., Tochiyama O., Chida T. 2000. *Dissolution rates of amorphous silica in highly alkaline solution*. Journal of Nuclear Science and Technology, 37, 4: 349-357
- [18] NRMCA 1993. *Guide Specifications for Concrete Subject to Alkali-Silica Reactions*. Maryland, 1993
- [19] Rajabipour F., Giannini E., Dunant C., Ideker J.H., Thomas M.D.A. 2015. *Alkali-silica reaction: Current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps*. Cement and Concrete Research, 76: 130-146
- [20] Sekrane N.Z., Asroun A. 2014. *Modelling The Effects of Aggregate Size on Alkali Aggregate Reaction Expansion*. Engineering, Technology & Applied Science Research, 4, 3: 656-661
- [21] Swenson E.G., Gillot J.E. 1960. *Characteristics of Kingston carbonate rock reaction*. Highway Research Board Bulletin, 275: 18-31
- [22] Thomas M.D.A., Fournier B., Folliard K.J. 2013. *Alkali-Aggregate Reactivity (AAR) Facts Book*. Federal Highway Administration (FHWA), U.S. Department of Transportation, FHWA-HIF-13-019
- [23] Walther J.V., Helgeson H.C. 1977. *Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures*. American Journal of Science, 277: 1315-1351
- [24] Wyszomirski P., Szydłak T., Pichniarczyk P. 2016. *Charakterystyka surowcowa wybranych kruszyw mineralnych NE Polski w aspekcie trwałości betonów*. Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, 96: 363-378
- [25] Zhang C., Wang A., Tang M., Zhang N. 1999. *Influence of aggregate size and aggregate grading on ASR expansion*. Cement and Concrete Research, 29, 9: 1393-1396



Collegium Gostomianum w Sandomierzu

z arch. Urząd Miejski w Sandomierzu