

MAREK REMBIŚ*, ANNA SMOLEŃSKA**

Odporność wybranych piaskowców karpackich na krystalizację soli i zmiany ich mikrostruktur

Wprowadzenie

W budownictwie Małopolski szczególne znaczenie mają piaskowce występujące w licznych kamieniołomach na obszarze Karpat. Na powszechność ich stosowania jako kamieni budowlanych i dekoracyjnych mają wpływ przede wszystkim atrakcyjna barwa i cechy strukturalne oraz teksturalne, a także łatwość pozyskania dużych bloków. Wykształcenie petrograficzne tych piaskowców wpływa na zróżnicowanie ich parametrów fizyczno-mechanicznych, a w konsekwencji na zmienną odporność wobec różnych czynników, na przykład niszczącego działania soli rozpuszczalnych. Krystalizacja soli, zachodząca szczególnie intensywnie w silnie zanieczyszczonym środowisku aglomeracji miejskiej (Wilczyńska-Michalik 2004) prowadzi niejednokrotnie do całkowitej deterioracji kamienia (Rembiś, Smoleńska 1998; Smoleńska, Rembiś 1999). Mechanizm rozpadu skały na skutek krystalizacji soli (zgodnie z niemiecką normą DIN 52 111) opisany został przez Słaby i in. (2001) na przykładzie piaskowców triasowych i jurajskich Gór Świętokrzyskich. Obecnie natomiast odporność kamienia naturalnego na niszczenie spowodowane krystalizacją soli jest określana według normy PN-EN 12370: 2001. Jak dotąd brak jednak wyników tego typu badań oraz obserwacji dotyczących zmian mikrostrukturalnych, jakie zachodzą w skałach poddanych temu oznaczeniu. Z tego względu w niniejszej pracy przedstawiono wyniki takich badań dla wybranych piaskowców zróżnicowanych petrograficznie i pochodzących z różnych jednostek litostratygraficznych Karpat fliszowych.

* Dr, ** Dr inż., Katedra Geologii Żyłowej i Górniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków; e-mail: mrembis@geol.agh.edu.pl; smolensk@geol.agh.edu.pl

1. Metodyka badań

Do badań wytypowano piaskowce karpackie: Igockie (złoża: Maria Magdalena), godulskie (złoża: Głębiec i Tokarzędzka), istebniańskie (złoża: Sobolów i Czaślaw), ciężkowiedkie (złoża: Ostrusza), magurskie (złoża: Barcice i Kamionka Wielka) i krośnieńskie (złoża: Barwałd i Górk-Mucharz), wykazujące przydatność do zastosowania w budownictwie, a niejednokrotnie także jako materiał dekoracyjny. Z różnych odmian strukturalnych i teksturalnych tych piaskowców wybrano z każdego złoża jedną, powszechnie występującą w jego profilu. W przypadku obecnie zrehabilitowanego złoża Kamionka Wielka próbki pochodzą ze zbiorów archiwalnych autorów. Dla wybranych piaskowców przedstawiono ich zróżnicowanie petrograficzne na podstawie danych literaturowych lub własnych badań wykonanych przy użyciu optycznego mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego JENAPOL firmy Carl Zeiss Jena.

Badanie odporności skał na krystalizację soli winno być stosownie do zaleceń normy PN-EN 12370: 2001 wykonywane obowiązkowo, jeśli ich porowatość otwarta według normy PN-EN 1936: 2001 jest wyższa niż 5%. Z tego względu dla piaskowców oznaczono porowatość otwartą zgodnie z powyższą normą. Próbki do badań stanowiły kostki sześciennie o boku 4 cm w ilości 6 sztuk dla każdego z badanych piaskowców. Wyszuszone próbki zważono (m_d), następnie w celu eliminacji powietrza zawartego w ich otwartych porach włożono je do naczynia próżniowego i stopniowo obniżano ciśnienie do 2 kPa, utrzymując je przez 24 godziny. Przy tym stanie ciśnienia wprowadzano wodę aż do całkowitego zanurzenia próbek, pozostawiając je tak na 24 godziny. Następnie przywrócono w naczyniu ciśnienie atmosferyczne i po 24 godzinach próbki zważono w wodzie (m_h), a po ich wyjęciu i wytarciu wilgotną ściereczką oznaczono masę (m_s) nasyconej wodą próbki.

Porowatość otwartą obliczono ze wzoru:

$$P_o = \frac{m_s - m_d}{m_s - m_h} \cdot 100$$

Z wszystkich wytypowanych do badań piaskowców wycięto również po 6 kostek sześciennych o boku 4 cm, z których jeden został oszlifowany. Wykonano dla nich oznaczenie odporności na krystalizację soli zgodnie z normą PN-EN 12370: 2001. Próbki po wysuszeniu i zważeniu zostały zanurzone w 14% roztworze siarczanu sodu dziesięciowodnego na okres 2 godzin. Następnie suszono je w warunkach systematycznego zwiększania temperatury do 105°C, którą osiągnęto po 10 godzinach, zachowując dużą wilgotność względną w początkowym etapie suszenia, po czym próbki ponownie nasączano siarczanem sodu. Cykl nasączania i suszenia wykonano 15 razy, a następnie próbki przechowywano w wodzie przez 24 godziny, po czym przemyto je pod bieżącą wodą, wysuszono i zważono. Wyniki przedstawiono w procentach jako względną różnicę masy (strata lub przyrost masy) w stosunku do początkowej suchej masy próbki lub liczbę cykli po której nastąpił jej rozpad, traktowany jako brak odporności piaskowca na ciśnienie krystalizacyjne soli.

W celu zobrazowania zmian mikrostrukturalnych piaskowców wykonano badania w mikroskopie skaningowym dwóch serii: jednej bezpośrednio po 15 cyklu nasączenia i suszenia próbek oraz drugiej serii próbek dodatkowo przemytych wodą. Badania przeprowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) typu NOVA NANO SEM firmy FEI Company. Obserwacje SEM, obejmujące morfologię składników oraz wzajemne relacje pomiędzy nimi prowadzono na przełamach naturalnych próbek pokrytych warstwą węgla. Identyfikacji minerałów dokonano za pomocą mikroskopy elektronowej (EDS).

2. Charakterystyka petrograficzna badanych piaskowców

Piaskowce Igockie ze złoża Maria Magdalena

Piaskowce Igockie poziomu dolnego wytypowane do badań pochodzą z Pogórza Lancorońskiego, ze złoża Maria Magdalena w Kalwarii Zebrzydowskiej. Było ono eksploatowane od połowy XVII wieku, a obecnie ma znaczenie wyłącznie historyczne. Piaskowce występują w grubych, nieznacznie spękanych ławicach, z których możliwe było uzyskiwanie dużych bloków. Są one średnio- i drobnoziarniste, rzadziej gruboziarniste o barwie żółtawej lub kremowej. Mają strukturę bezładną albo są warstwowane frakcjonalnie względnie poziomo laminowane (Bromowicz i in. 1976). Laminy na zwietrzałych powierzchniach (obserwowanych w obiektach zabytkowych) podkreślone są rdzawą, miejscami czerwawą barwą. Ułatwiają one wnikanie wilgoci w głąb skały, co może przyspieszać jej rozpad.

Piaskowiec poddany badaniom jest barwy kremowej i charakteryzuje się teksturą drobnoziarnistą oraz strukturą bezładną. W jego składzie mineralnym występuje głównie kwarc w udziale 63,3%, a w podrzędnych ilościach także: glaukonit, łyszczyki, okruchy skał i fragmenty uwęglonej substancji organicznej. Wymienione składniki, których udział nie przekracza 11%, połączone są spoiwem, w którym obecne są minerały ilaste (17,4%) oraz krzemionka (8,4%).

Piaskowce godulskie ze złóż Głębiec i Tokarzędka w Brennej

Piaskowce godulskie poziomu środkowego przeznaczone do badań wytypowano z obszaru Beskidu Śląskiego. Są przeważnie grubo-, rzadziej średnioławicowe, barwy zielonkawej lub stalowoszarej, a na powierzchni zwietrzałej zielonkawoszarej. Są o teksturze drobnoziarnistej i średnioziarnistej (Kamieński i in. 1968). Piaskowce ze złoża Głębiec składają się głównie z kwarcu (średnio 57,9%) i dość dużej ilości okruchów skał (średnio 13,3%). Pozostałe składniki występują w mniejszym udziale: skalenie (średnio 8,0%), łyszczyki (średnio 2,3%) oraz glaukonit (średnio 2,7%). Spoiwo piaskowców średnio w ilości 15,8% buduje krzemionka, przeważająca nad substancją ilastą i węglanami. Piaskowce z Tokarzędki charakteryzują się podobnym składem szkieletu ziarnowego w stosunku do piaskowców ze złoża Głębiec. Wykazują natomiast nieco mniejszą zawartość spoiwa (średnio 11,6%), w którym dominuje krzemionka, a węglany przeważają nad minerałami ilastymi (Kamieński i in. 1968).

Badane próbki piaskowców ze złoża Głębiec są barwy zielonkawej, drobnoziarniste o bezładnym ułożeniu składników. Próbki piaskowców ze złoża Tokarzędka mają zabarwienie stalowoszare, wykazują teksturę drobnoziarnistą i strukturę bezładną.

Piaskowce istebniańskie ze złoż Sobolów i Czaśław

Piaskowce istebniańskie objęte badaniami pochodzą ze złoż: Sobolów i Czaśław występujących na Pogórzu Wiśnickim. Tworzą grube ławice o miąższości 1–4 m, a nawet 5 m, o słabo zaznaczających się spękaniach, dając możliwość uzysku dużych bloków. Przeważnie są grubo- i średnioziarniste, jasnoszare z rdzawymi lub rdzawo-kremowymi plamkami i smugami oraz beżowopopielate (Peszat, Buczek-Pułka 1984).

Badany piaskowiec ze złoża Sobolów jest średnioziarnisty, o barwie jasnoszarej ze smugami związków żelaza. Głównym składnikiem detrytycznym jest kwarc (59,9%). Zdecydowanie mniej liczne są skalenie (12,2%), okruchy skał (12,1%) i łuszczyki (3,9%). Podrzednie obecny jest glaukonit. Spoiwo piaskowca w ilości 10,4% ma charakter kontaktowo-porowy. Złożone jest głównie ze składników ilastych, a w mniejszym udziale z krzemionki.

Badany piaskowiec ze złoża Czaśław ma barwę beżowopopielatą, teksturę średnioziarnistą i strukturę bezładną. W składzie mineralnym przeważa kwarc w udziale 62,0%. Dość liczne są okruchy skalne (14,0%) i skalenie (11,0%), natomiast miki, glaukonit, piryty i substancja organiczna obecne są w podrzędnej ilości. Składniki ziarnowe połączone są spoiwem krzemionkowo-ilastym, które stanowi 8,0% udziału.

Piaskowce ciężkowickie ze złoża Ostrusza koło Ciężkowic

Do badań wybrano piaskowce pochodzące z Pogórza Ciężkowickiego (złoże Ostrusza koło Ciężkowic). Występują one w grubych ławicach zwykle o miąższości 0,5–1 m, a nawet kilkunastu metrów, którym towarzyszą cienkie łupki (Bromowicz i in. 1976). Mają barwę jasnoszarą, a na powierzchni zwietrzałej rdzawożółtą. Często zawierają okruchy łupków ilastych oraz żyłki kalcytu.

W badanym piaskowcu tekstura jest średnioziarnista, a składniki ułożone są bezładnie. Wśród nich dominuje (66,8%) kwarc. Skalenie potasowe i plagioklasy występują łącznie w udziale 8,2%. Zarówno jedno jak i drugie są w znacznym stopniu zwietrzałe, ulegając procesowi serycytyzacji i kaolinityzacji. Nieliczną grupę reprezentują okruchy skał, występujące w ilości 1,2% oraz łuszczyki (2,1%). Glaukonit obecny jest w ilości 3,2%. Spoiwo węglanowo-krzemionkowe stanowi 18,5% składu mineralnego. W jego obrębie przeważa sparyt kalcytowy, podrzędny udział natomiast ma cement krzemionkowy.

Piaskowce magurskie ze złoż Barcice i Kamionka Wielka

Próbki piaskowców magurskich pochodzą ze złoża Barcice w Beskidzie Sądeckim (ogniwo piaskowców z Piwnicznej) oraz ze złoża Kamionka Wielka w Beskidzie Niskim (ogniwo piaskowca popradzkiego). Piaskowce tych jednostek litostratygraficznych zostały opisane między innymi przez Bromowicza (1992) i Oszczypkę (1992).

Złoże Barcice budują piaskowce o miąższości od 0,5 m do 4,5 m (najczęściej 1–2 m) przewarstwiane cienkimi pakietami łupkowymi lub łupkowo-piaskowcowymi (Nowak 1979). Badany piaskowiec jest drobnoziarnisty i wykazuje zabarwienie szaroniebieskie, a wietrzeje żółtobrunatnie. Głównym jego składnikiem są ziarna kwarcu (73,1%), natomiast skalenie (3,7%), łyszczyki (3,6%) i litoklasty (2,9%) występują w podrzędnych ilościach. Spoiwo tego piaskowca obecne w udziale 16,7% jest mieszane, węglanowo-krzemionkowo-ilaste.

Piaskowce pochodzące ze złoża Kamionka Wielka są zwięzłe, barwy szaroniebieskiej. Występują w grubych ławicach (0,5–1 m, sporadycznie 3 m, a nawet 7,2 m) o warstwowaniu frakcjonalnym z przewagą frakcji drobnoziarnistej. Przeławicane są niebieskoszarymi łupkami wapienistymi, w pakietach o miąższości zwykle 10–30 cm (Bromowicz 1995). Badany piaskowiec jest drobnoziarnisty. W jego składzie mineralnym dominuje kwarc w ilości 40,0%, natomiast w mniejszym udziale obecne są okruchy skał (16,6%) i skalenie (12,7%), a podrzędnie miki (3,4%) i piryty (1,4%). Spoiwo stanowi 25,9% i jest krzemionkowo-ilasto-węglanowe.

Piaskowce krośnieńskie ze złóż Barwałd i Górka-Mucharz

Omawiane piaskowce krośnieńskie reprezentują dwa złoża, z których jedno zlokalizowane jest w Beskidzie Małym (złoże Górka-Mucharz), a drugie na Pogórzu Wielickim (złoże Barwałd). Budują je gruboławicowe piaskowce o miąższościach dochodzących do 5,4 m w kamieniołomie Barwałd oraz do 6 m w wyrobisku Górka-Mucharz.

Piaskowce pobrane do badań charakteryzują się barwą szaroniebieską, teksturą drobnoziarnistą i bezładną strukturą. Złożone są głównie z ziarn kwarcu w udziale 36,8% (złoże Barwałd) i 35,2% (złoże Górka-Mucharz) oraz litoklastów w ilości 13,5% (złoże Barwałd) i 14,7% (złoże Górka-Mucharz). W podrzędnych, kilkuprocentowych udziałach występują skalenie i łyszczyki. Sporadycznie spotykane są: glaukonit, substancja organiczna i piryty. Spoiwo obecne w ilości 37,5% (złoże Barwałd) i 42,7% (złoże Górka-Mucharz) jest węglanowo-krzemionkowe z niewielką ilością ilastego. Wśród składników węglanowych przeważa sparyt nad mikrytem.

3. Odmiany polimorficzne siarczanu sodu

Badania między innymi Tsui i in. (2003), Benavente i in. (2004) wskazują, że z siarczanu sodu tworzą się zasadniczo dwie stabilne fazy – mirabilit i tenardyt. W wyniku nasączenia próbki roztworem soli siarczanu sodu następuje krystalizacja syntetycznego mirabilitu, który jest najbardziej stabilną fazą w stanie powietrzno-suchym (Gmelin 1966; Sperling, Cooke 1985; Rodriguez-Navarro i in. 2000). W wyniku dehydratacji wywołanej suszeniem próbki sól ta zmienia strukturę przechodząc w tenardyt. Kolejne nasączenie próbki doprowadza do jego hydratacji i ponownego powstania mirabilitu.

Według Rodrigueza-Navarro i in. (2000) siarczan sodu występuje w pięciu odmianach polimorficznych (fazach). Poniżej 20°C i przy wilgotności względnej niższej od 71% tworzy się mirabilit określany jako faza V. Powyżej tej temperatury powstaje natomiast tenardyt zaliczany przez Rodrigueza-Navarro i in. (*loco cit.*) do fazy III i IV. Wysokotemperaturowe odmiany tego minerału są stabilne wyłącznie powyżej 225°C – faza II i powyżej 270°C – faza I. Zakres temperatur jaki utrzymuje się podczas badań wykonywanych zgodnie z normą PN-EN 12370: 2001 zawiera się pomiędzy 20–105°C. W takich warunkach tworzą się jedynie kryształy tenardytu reprezentującego fazy III i IV, które mogą być obserwowane w skaningowym mikroskopie elektronowym, przy czym formy fazy IV są trudne do jednoznacznej identyfikacji (Naruse i in. 1987).

Badania Rodrigueza-Navarro i in. (2000) wykazały, że mirabilit (faza V) tworzy skupienia wydłużonych kryształów o igielkowym kształcie. W wyniku jego dehydratacji powstaje tenardyt (faza III), którego kryształy są bardziej izometryczne o rozmiarach rzędu dziesiętnych części mikrometra. W dalszym procesie dehydratacji łączą się one w agregaty.

Powszechnie uważa się, że ciśnienie krystalizacyjne związane z tworzeniem się wymienionych siarczanów jest przyczyną destrukcji skał, przy czym według Rodrigueza-Navarro i in. (2000) jest ono większe przy powstawaniu mirabilitu, co związane jest z formą wykształcenia tej fazy.

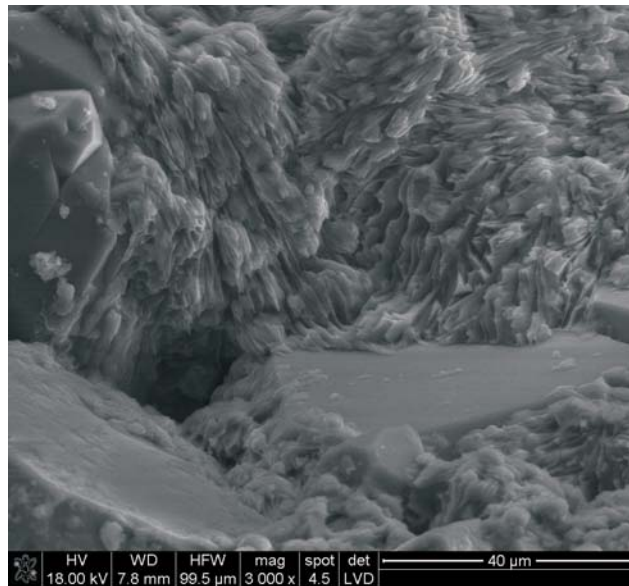
4. Wyniki badań

Piaskowce poddane nasączeniu siarczanem sodu wykazują zmiany mikrostrukturalne związane z powstawaniem kryształów zapelniających w różny sposób przestrzeń porową, co warunkowane jest jej wielkością i rodzajem spoiwa.

Piaskowce Igockie ze złoża Maria Magdalena

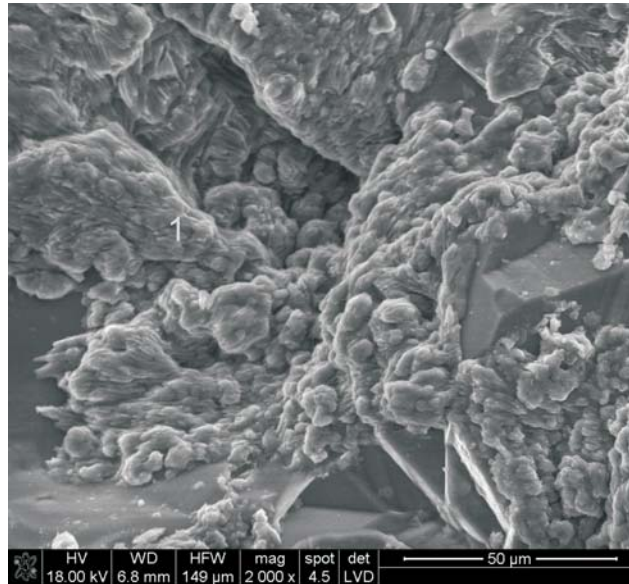
Próbki piaskowców nie przemyte wodą wykazują obecność licznych kryształów siarczanu sodu o różnej formie wykształcenia. Na powierzchni skały przybierają one postać pierzastych skupień kryształów o płytkowym pokroju (fot. 1). W jej wnętrzu tworzą gruzełkowe skupienia wydłużonych kryształów o długości około 5 μm i szerokości około 1 μm (fot. 2) i składzie chemicznym przedstawionym na rysunku 1. Szczelnie wypełniają one pory, głównie o wielkości poniżej 0,01 mm, rzadziej w przedziale 0,01–0,1 mm. Ich pokrój jest analogiczny do opisanego przez Rodrigueza-Navarro i in. (2000) wykształcenia kryształów tenardytu fazy III, utworzonego w wyniku dehydratacji mirabilitu.

Badania wykazały, że pomimo dużej porowatości otwartej równej średnio 10,7% piaskowiec nie uległ rozpadowi, a po 15 cyklach na skutek krystalizacji tenardytu zwiększył jedynie swoją masę w zakresie 0,46–1,15%, średnio o 0,78% (tab. 1, rys. 2). Po przepłukaniu wodą uległa ona natomiast zmniejszeniu w stosunku do masy wyjściowej o 0,65–0,88% (średnio o 0,75%) wskutek wykruszenia się składników skały. Próbki nie uległy całkowitemu rozpadowi zatem stwierdzono, że piaskowiec jest odporny na ciśnienie



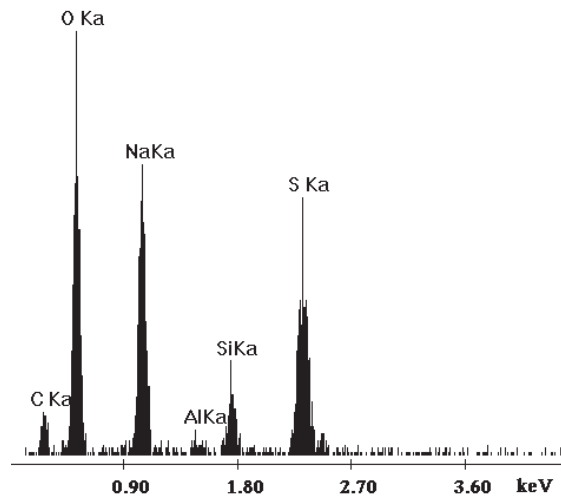
Fot. 1. Obraz SEM piaskowca Igockiego ze złoża Maria Magdalena.
Pierzaste skupienia kryształów tenardytu o płytkowym pokroju na powierzchni skały

Phot. 1. SEM image of the Lgota sandstone from the Maria Magdalena deposit.
Feathery aggregates of the thenardite crystals with platy habits cover the rock surface



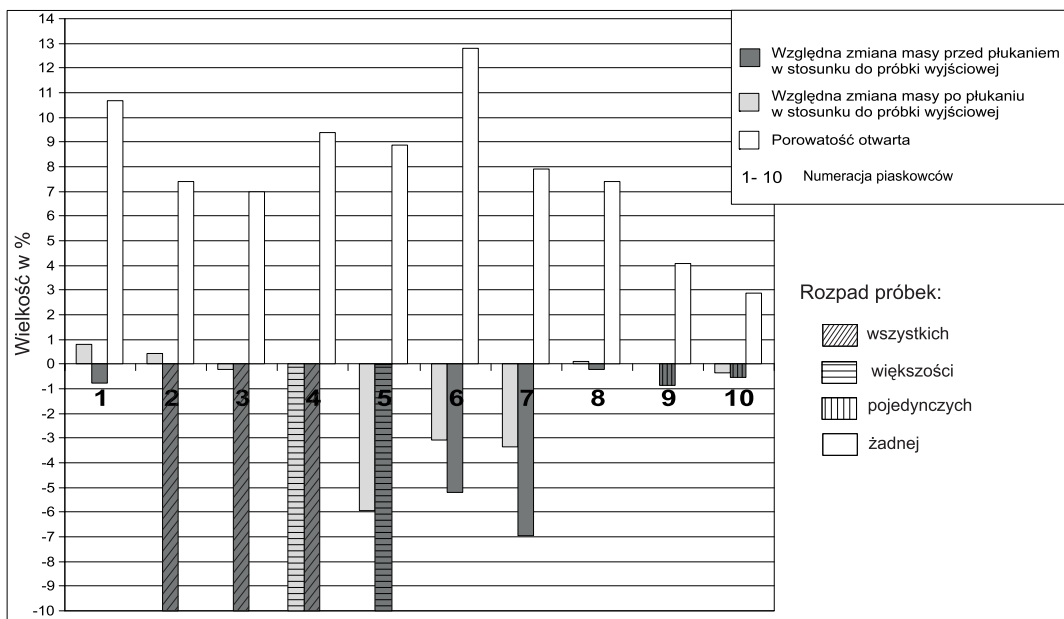
Fot. 2. Obraz SEM piaskowca Igockiego ze złoża Maria Magdalena.
Gruzelkowe skupienia wydłużonych kryształów tenardytu szczelnie wypełniające pory piaskowca

Phot. 2. SEM image of the Lgota sandstone from the Maria Magdalena deposit.
Granulo-se accumulations of elongated thenardite crystals tightly fill the pores of the sandstone



Rys. 1. Widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego tenardytu (punkt 1 na fot. 2)

Fig. 1. Energy dispersive spectrum (EDS) of thenardite (point 1 in Phot. 2)



Rys. 2. Zmienność masy i porowatości otwartej piaskowców poddanych działaniu siarczanu sodu

Oznaczenie piaskowców: 1 – Igocki Maria Magdalena; 2 – godulski Głębiec;
 3 – godulski Tokarzędka; 4 – istebniański Czaław; 5 – istebniański Sobolów;
 6 – ciężkowicki Ostrusza; 7 – magurski Barcice; 8 – magurski Kamionka Wielka;
 9 – krośnieński Barwałd; 10 – krośnieński Górka-Mucharz

Fig. 2. The variabilities of the mass and the value of the open porosity of the sandstones subjected to the action of sodium sulphate

TABELA 1

Wielkości względnej zmiany masy i porowatości otwartej piaskowców poddanych działaniu siarczanu sodu

TABLE 1

The values of the relative mass change and the open porosity of the sandstones subjected to the action of sodium sulphate

Typ piaskowca Nazwa złoża	Wielkość	Względna zmiana masy w stosunku do próbki wyjściowej po 15 cyklach (przed przemyciem) [%]	Względna zmiana masy w stosunku do próbki wyjściowej po 15 cyklach (po przemyciu) [%]	Porowatość otwarta [%]
Lgocki Maria Magdalena	minim.	0,46	-0,65	
	maksym.	1,15	-0,88	
	średnia	0,78	-0,75	10,7
Godulski Głębiec	minim.	0,28	n.o.	
	maksym.	0,74	n.o.	
	średnia	0,45		7,4
Godulski Tokarzędówka	minim.	-0,09	n.o.	
	maksym.	-0,27	n.o.	
	średnia	-0,20		7,0
Istebniański Czasław	minim.	-11,45	n.o.	
	maksym.	n.o.	n.o.	
	średnia			9,4
Istebniański Sobolów	minim.	-5,45	-11,19	
	maksym.	-6,57	n.o.	
	średnia	-5,96		8,9
Ciężkowicki Ostrusza	minim.	-2,70	-4,40	
	maksym.	-3,73	-6,22	
	średnia	-3,06	-5,21	12,8
Magurski Barcice	minim.	-2,54	-5,29	
	maksym.	-4,04	-8,21	
	średnia	-3,35	-6,96	7,9
Magurski Kamionka Wielka	minim.	0,12	-0,12	
	maksym.	0,13	-0,31	
	średnia	0,13	-0,22	7,4
Krośnieński Barwałd	minim.	0,00	-0,86	
	maksym.	0,06	-0,88	
	średnia	0,03	-0,87	4,1
Krośnieński Górka-Mucharz	minim.	-0,14	-0,48	
	maksym.	-0,60	-0,64	
	średnia	-0,34	-0,56	2,9

n.o. – nie oznaczano, próbki uległy rozpadowi.

krystalizacyjne soli. Odporność tę można wiązać z obecnością składników krzemionkowych w jego spoiwie.

Piaskowce godulskie ze złóż Głębiec i Tokarzędka w Brennej

W piaskowcach pochodzących z obu kamieniołomów stwierdzono, podobnie jak w piaskowcach Igockich, dwa rodzaje nowo powstałych kryształów. Zatem na powierzchni piaskowca tenardyt ma kształt wydłużonych kryształów o promienistym ułożeniu (fot. 3), natomiast w przestrzeni porowej wewnątrz skały jest on bardziej izometryczny (fot. 4).

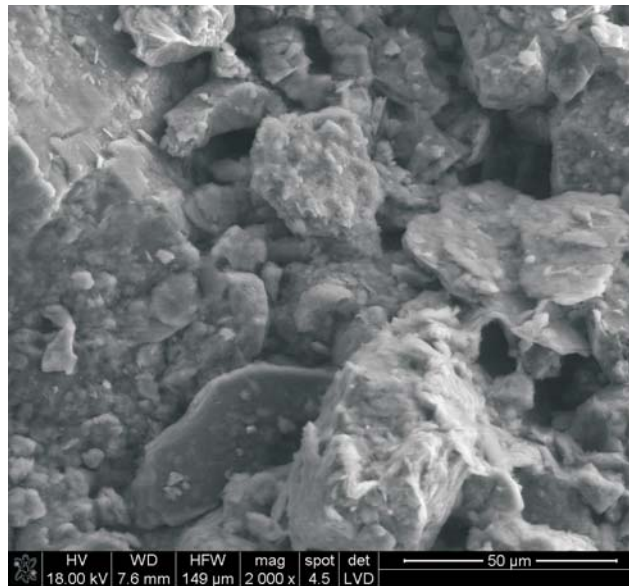
Piaskowce charakteryzują się zbliżonymi wartościami porowatości otwartej, wynoszącymi średnio 7,4% dla próbek pochodzących ze złoża Głębiec i 7,0% dla próbek ze złoża Tokarzędka. Pierwsze z wymienionych w trakcie 15 cykli nasączenia i suszenia zaabsorbowały siarczan sodu zwiększając swoją masę o 0,28–0,74%, średnio o 0,45% (tab. 1, rys. 2). Jednocześnie nie obserwowano przejawów osypywania ich powierzchni. W próbkach piaskowców z Tokarzędki odnotowano natomiast od 12 cyklu powstawanie drobnych ubytków na powierzchni i w efekcie zmniejszenie ich masy o 0,09–0,27%, średnio o 0,20%. Po kończącym oznaczenie przepłukaniu próbek wodą stwierdzono w nich obecność jedynie reszkowej ilości kryształów tenardytu (fot. 5), których skład chemiczny przedstawiono na rysunku 3 oraz licznych spękań rozwijających się pomiędzy ziarnami szkieletu. Wszystkie próbki uległy rozpadowi wzdłuż nieregularnych powierzchni. Skały te są więc nieodporne na ciśnienie krystalizacyjne soli.



Fot. 3. Obraz SEM piaskowca godulskiego ze złoża Tokarzędka.

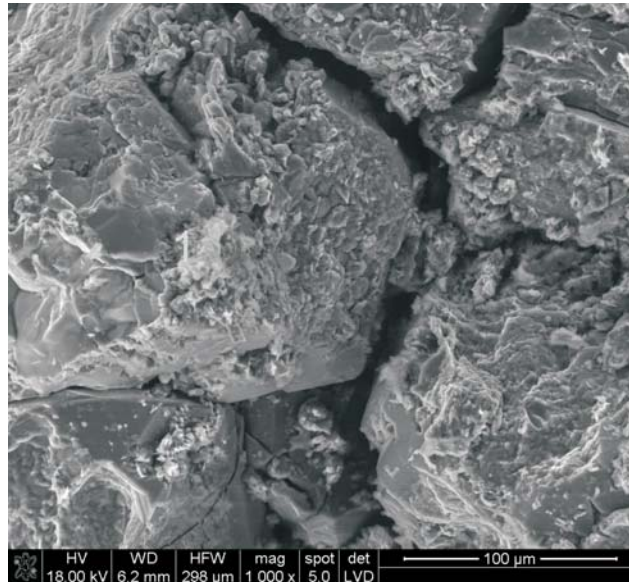
Wydłużone kryształy tenardytu ułożone promieniście na powierzchni skały

Phot. 3. SEM image of the Godula sandstone from the Tokarzędka deposit.
Elongated crystals of thenardite covering the rock surface show a radial arrangement



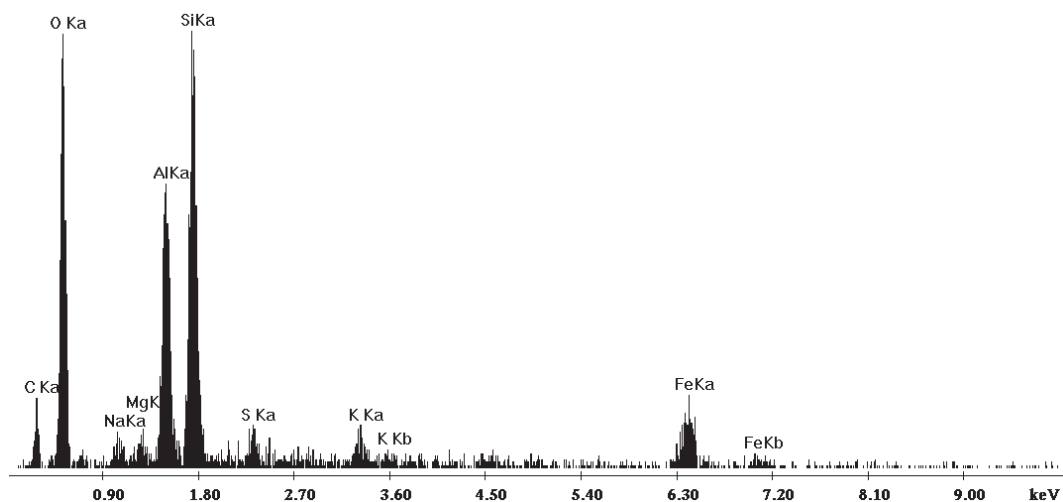
Fot. 4. Obraz SEM piaskowca godulskiego ze złoża Tokarzędwka
Izometryczne kryształy tenardytu luźno zabudowują przestrzeń porową skały

Phot. 4. SEM image of the Godula sandstone from the Tokarzędwka deposit.
Isometric crystals of thenardite loosely fill the porous space of the rock



Fot. 5. Obraz SEM piaskowca godulskiego ze złoża Tokarzędwka. W wyniku przepłukania wodą próbki piaskowca w jego przestrzeni porowej pozostały jedynie śladowe ilości kryształów tenardytu (punkt 1)

Phot. 5. SEM image of the Godula sandstone from the Tokarzędwka deposit. There are only traces of thenardite crystals (point 1) remaining in the pores due to rinsing then sandstone sample with water



Rys. 3 Widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego tenardytu występującego w obrębie ilastych i krzemionkowych składników spoiwa (punkt 1 na fot. 5)

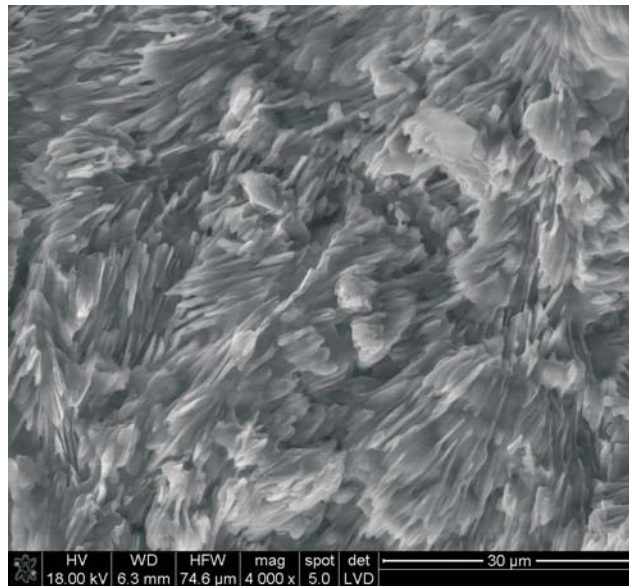
Fig. 3. Energy dispersive spectrum (EDS) of thenardite occurring within clay and siliceous components of the rock cement (point 1 in Phot. 5)

Piaskowce istebniańskie ze złóż: Sobolów i Czaślów

Powstałe kryształy są analogicznie wykształcone jak w piaskowcach omówionych wcześniej. Na powierzchni są to promieniście ułożone płytkowe kryształy tenardytu (fot. 6), natomiast wewnątrz skały pory zabudowane są gruzełkowymi skupieniami wydłużonych kryształów tego minerału (fot. 7). Piaskowce charakteryzują się obecnością porów o zróżnicowanych rozmiarach, ale najczęściej zawierających się w przedziale 0,03–0,1 mm. Nie wielkie rozmiary porów przy dużej porowatości otwartej, wynoszącej w badanych próbkach piaskowców średnio 8,9% oraz obecność w spoiwie minerałów ilastych przeważających nad krzemionką spowodowały, że w trakcie kolejnych cykli nasączenia i suszenia obserwowano wykruszanie się składników skały z jej powierzchni. W związku z tym po zakończeniu oznaczenia piaskowce z Sobolowa zmniejszyły swoją masę o 5,45–6,57%, średnio o 5,96% (tab. 1).

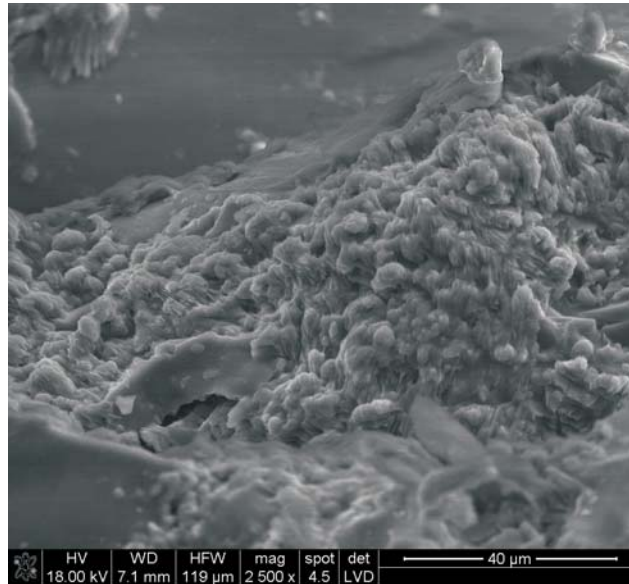
Po przepłukaniu próbek wodą, usuwającym kryształy tenardytu z przestrzeni porowej (fot. 8), prawie wszystkie próbki uległy rozpadowi. Tylko jedna z nich zmniejszyła swoją masę o 11,19% w stosunku do wyjściowej, co nastąpiło na skutek oderwania się jej większego fragmentu wzdłuż powierzchni laminacji. Tym samym omawiany piaskowiec wykazał nieodporność na ciśnienie krystalizacyjne soli.

Prawie wszystkie próbki piaskowca istebniańskiego z Czaślawa o porowatości otwartej wynoszącej średnio 9,4% uległy rozpadowi po 11 cyklu. Tylko jedna próbka zachowała zwiąłość do 15 cyklu, zmniejszając jednak swoją masę o 11,45% (tab. 1). Po przemyciu



Fot. 6. Obraz SEM piaskowca istebniańskiego ze złoża Sobolów.
Powierzchnię skały pokrywają promieniście ułożone płytkowe kryształy tenardytu

Phot. 6. SEM image of the Istebna sandstone from the Sobolów deposit.
Radially arranged, tabular thenardite crystals cover the rock surface



Fot. 7. Obraz SEM piaskowca istebniańskiego ze złoża Sobolów.
Gruźkowe skupienia wydłużonych kryształów tenardytu zabudowują pory piaskowca

Phot. 7. SEM image of the Istebna sandstone from the Sobolów deposit.
Granulose accumulations of elongated thenardite crystals fill the pores of the sandstone



Fot. 8. Obraz SEM piaskowca istebniańskiego ze złoża Sobolów.
Przestrzeń porowa po usunięciu kryształów tenardytu w wyniku przepłukania piaskowca wodą

Phot. 8. SEM image of the Istebna sandstone from the Sobolów deposit.
The pore space from which thenardite crystals have been removed by rinsing with water

wodą, kończącym oznaczenie, także ona uległa rozpadowi. Podobnie jak piaskowiec z Sobolowa omawiana skała jest więc nieodporna na ciśnienie krystalizacyjnej soli.

Piaskowce ciężkowieckie ze złoża Ostrusza

Nowo powstałe kryształy charakteryzują się odmiennym wykształceniem w stosunku do obserwowanego we wcześniej omówionych piaskowcach. Produkty krystalizacji siarczanu sodu o wielkości zazwyczaj do kilkunastu mikrometrów mają bowiem kuliste i owalne kształty. Dość luźno i w bezładny sposób pokrywają powierzchnię skały oraz zapełniają pory (fot. 9). Stwierdzono, że tego typu formy, których skład chemiczny przedstawiono na rysunku 4, powstają wyłącznie w bezpośredniej obecności węglanów budujących spoiwo. Jest to potwierdzeniem obserwacji Rodrigueza-Navarro i in. (2000), którzy zidentyfikowali takie kryształy w wapieniach i określili je jako tenardyt. Pozostałą część przestrzeni porowej zabudowują natomiast kryształy tenardytu o formach zbliżonych do stwierdzonych w pozostałych piaskowcach (fot. 10).

Omawiane piaskowce wykazują największą spośród badanych próbek porowatość otwartą wynoszącą średnio 12,8%. Nie wpłynęła ona jednak na wzrost masy próbek na skutek krystalizacji i kumulacji dużej ilości siarczanu sodu. Rodzaj spoiwa i jego ilość sprawiły, że tworzące się sole wypełniały puste przestrzenie, ale jednocześnie w trakcie kolejnych cykli hydratacji i dehydratacji wywoływały naprężenia zmniejszające zwięzłość skały i przyczyniające się do wykruszania jej składników. W efekcie po zakończeniu

badania, ale przed przepłukaniem wodą, piaskowce zmniejszyły swoją masę o 2,70–3,73%, średnio o 3,06%. Po przemyciu próbek wodą ubytek masy był jeszcze większy w zakresie 4,40–6,22%, średnio o 5,21% (tab. 1, rys. 2). Związany jest on z wykruszaniem z powierzchni próbki składników słabo związanych niewielką ilością spoiwa węglanowo-krze-

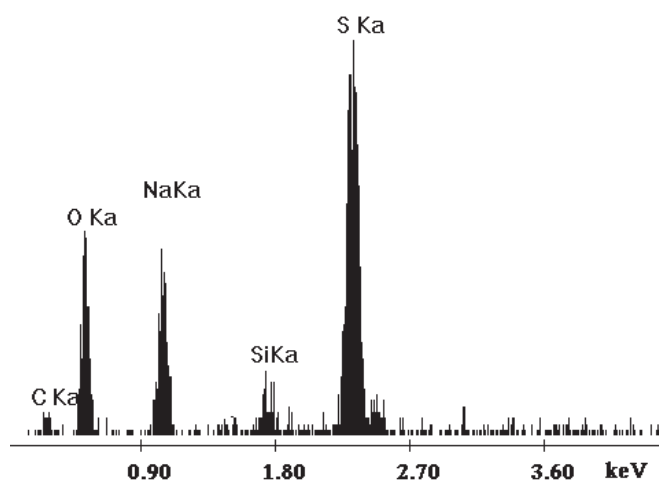


Fot. 9. Obraz SEM piaskowca ciężkowickiego ze złoża Ostrusza.

Kuliste i owalne kryształy tenardytu luźno pokrywają powierzchnię skały

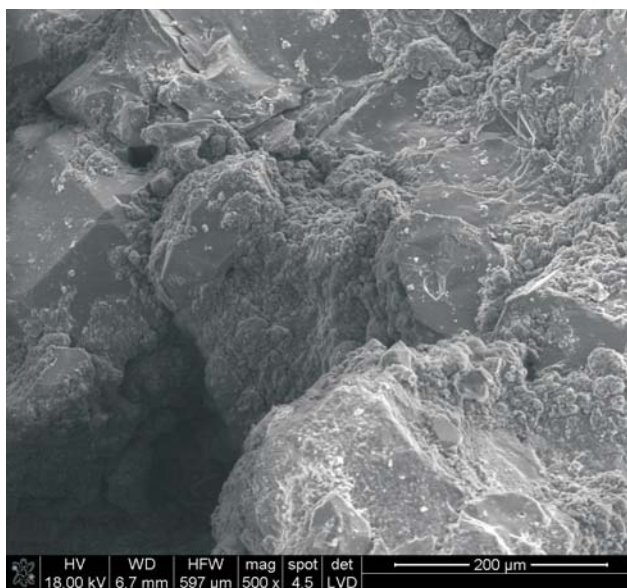
Phot. 9. SEM image of the Ciężkowice sandstone from the Ostrusza deposit.

Spherical and spheroidal crystals of thenardite are loosely packed on the rock surface



Rys. 4. Widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego tenardytu (punkt 1 na fot. 9)

Fig. 4. Energy dispersive spectrum (EDS) of thenardite from (point 1 in Phot. 9)



Fot. 10. Obraz SEM piaskowca ciężkowickiego ze złoża Ostrusza.
Izometryczne kryształy tenardytu wypełniają przestrzeń porową skały

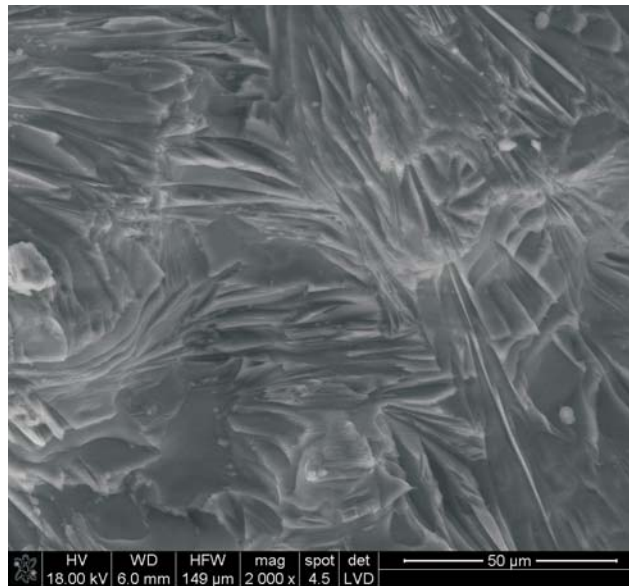
Phot. 10. SEM image of the Ciężkowice sandstone from the Ostrusza deposit.
Isometric crystals of thenardite fill the porous space of the rock

mionkowego. Nie stwierdzono rozpadu próbek, co stanowi podstawę do zakwalifikowania tych piaskowców jako odporne na niszczące działanie soli

Piaskowce magurskie ze złóż Barcice i Kamionka Wielka

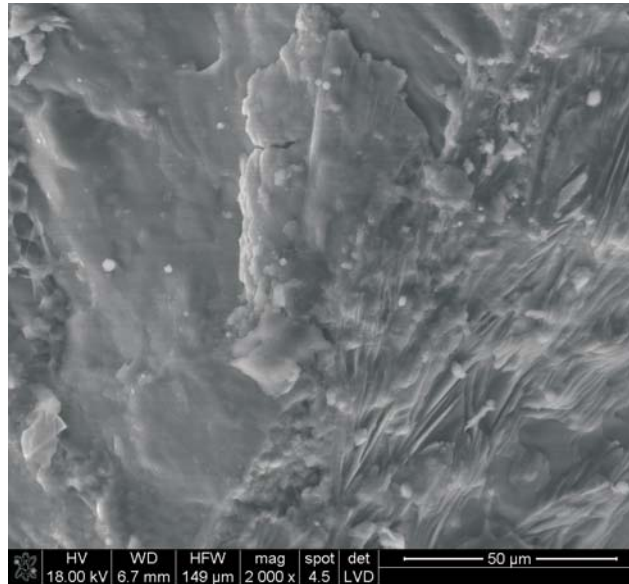
Podobnie jak w opisanych wcześniej piaskowcach lgockich, godulskich i istebniańskich, kryształy tenardytu tworzą na powierzchni skały formy wydłużone i ułożone kierunkowo (fot. 11), w jej wnętrzu natomiast mają postać izometryczną (fot. 12).

Piaskowce charakteryzują się porowatością otwartą wynoszącą średnio 7,9% dla próbek ze złoża Barcice oraz 7,4% dla próbek z Kamionki Wielkiej (tab. 1, rys. 2). Są to zatem wartości zbliżone do stwierdzonych w badanych piaskowcach godulskich i istebniańskich. Z uwagi jednak na obecność w piaskowcach magurskich spoiwa węglanowo-krzemionkowo-ilastego nie uległy one dezintegracji po zakończeniu badania. Nasycane siarczanem sodu piaskowce z Barcic zmniejszyły jedynie swoją masę po 15 cyklach o 2,54–4,04%, średnio o 3,35%, natomiast po przepłukaniu wodą o 5,29–8,21% (średnio 6,96%). W trakcie wykonywania badania obserwowano powstawanie drobnych, miejscowych ubytków i osypywanie się ziarn. W piaskowcach z Kamionki Wielkiej nasycanie siarczanem sodu spowodowało nieznaczny wzrost ich masy w zakresie 0,12–0,13%, średnio o 0,13% (tab. 1, rys. 2). Znaczny udział krzemionkowych składników spoiwa spowodował, że pomimo dużej porowatości skały te również nie uległy rozpadowi po zakończeniu badania, a jedynie doszło do powstania niewielkich ubytków na krawędziach i zmniejszenia masy próbek



Fot. 11. Obraz SEM piaskowca magurskiego ze złoża Barcice.
Kryształy tenardytu o formie wydłużonej ułożone są kierunkowo na powierzchni skały

Phot. 11. SEM image of the Magura sandstone from the Barcice deposit.
Elongated crystals of thenardite covering the rock surface show directional arrangement



Fot. 12. Obraz SEM piaskowca magurskiego ze złoża Barcice.
W przestrzeni porowej krystalizują drobne izometryczne kryształy tenardytu

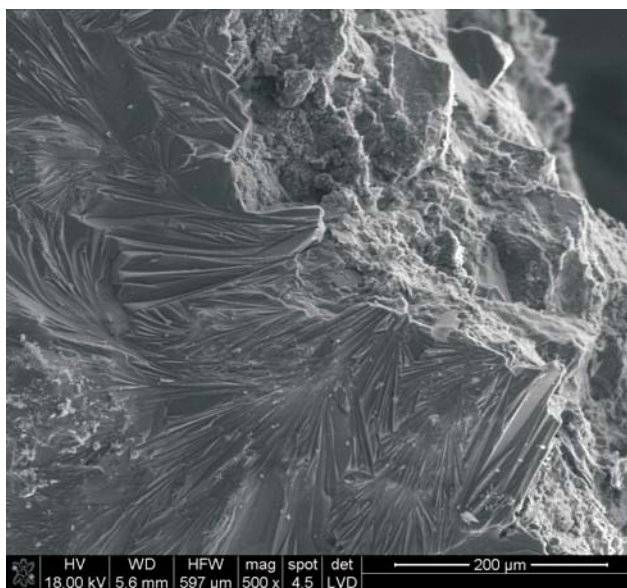
Phot. 12. SEM image of the Magura sandstone from the Barcice deposit.
Fine, isometric crystals of thenardite crystallize in the pore space

o 0,12–0,31%, średnio o 0,22%. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że badane piaskowce magurskie cechują się odpornością na działanie soli.

Piaskowce krośnieńskie ze złóż Barwałd i Górka-Mucharz

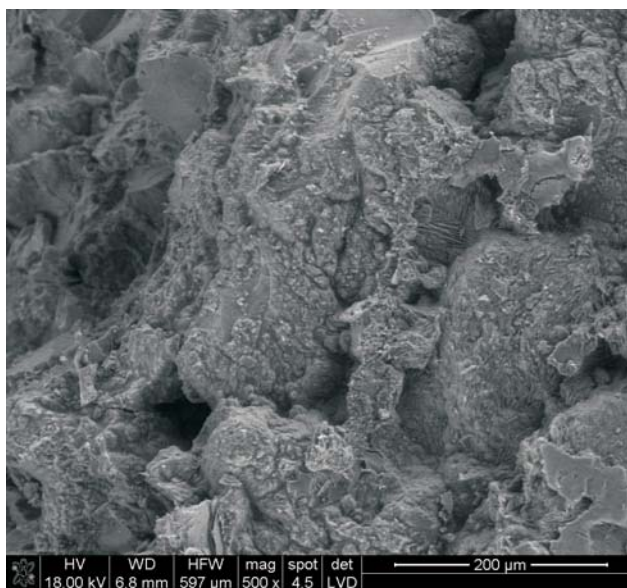
Podobnie jak we wszystkich poprzednio omówionych piaskowcach (z wyjątkiem ciężkowickiego), tenardyt obserwuje się na powierzchni piaskowców krośnieńskich jako wydłużone kryształy ułożone radialnie (fot. 13). Skupienia izometrycznych kryształów w odróżnieniu od opisanych wcześniej obecne są głównie na powierzchni ziarn szkieletu, natomiast przestrzeń porowa w dużym stopniu pozostaje nie wypełniona (fot. 14).

Wynika to z występowania porów o zmiennych rozmiarach w zakresie 0,01–0,1 mm, które w dużej mierze nie komunikują się ze sobą. Sprawia to, że piaskowce ze złoża Barwałd mają porowatość otwartą wynoszącą średnio 4,1%, a ze złoża Górka-Mucharz – 2,9%, która jest najmniejszą wartością spośród oznaczonych dla badanych skał (tab. 1, rys. 2). Z tego powodu siarczan sodu krystalizujący w piaskowcach z Barwałdu wpłynął tylko w niewielkim stopniu na wzrost masy próbek po 15 cyklu suszenia w zakresie 0,04–0,06% (tab. 1). Po przepłukaniu wodą natomiast zmniejszyła się ona o 0,86–0,88% w stosunku do stanu wyjściowego. Jedna próbka po zakończeniu nasycania nie zmieniła swojej masy, ale po przemyciu wodą uległa rozwarstwieniu, a następnie całkowitemu rozpadowi. Można wnioskować, że w trakcie oznaczania niewielka ilość soli tworzącej się w obrębie nieciągłości strukturalnych (lamin) była równoważona przez powstawanie na



Fot. 13. Obraz SEM piaskowca krośnieńskiego ze złoża Górka-Mucharz
Wydłużone kryształy tenardytu ułożone radialnie na powierzchni skały

Phot. 13. SEM image of the Krosno sandstone from the Górka-Mucharz deposit.
Elongated crystals of thenardite covering the rock surface show a radial arrangement



Fot. 14. Obraz SEM piaskowca krośnieńskiego ze złoża Górka-Mucharz
Słabo zabudowana przestrzeń porowa przez izometryczne kryształy tenardytu

Fhot. 14. SEM image of the Krosno sandstone from the Górka-Mucharz deposit.
The pore space is weakly filled with isometric crystals of thenardite

krawędziach nielicznych, drobnych ubytków. Omawiane piaskowce zawierające niewidoczne makroskopowo laminy wykazują brak odporności na ciśnienie krystalizacyjne soli. W przypadku izotropowej budowy skały te nie ulegają rozpadowi w trakcie oznaczania i są odporne na ciśnienie krystalizacyjne soli.

W piaskowcach ze złoża Górka-Mucharz nasycanie próbek siarczanem sodu doprowadziło do utworzenia się drobnych ubytków i zmniejszenia masy próbek od 0,14% do 0,27%, a po przepłukaniu wodą od 0,48% do 0,64% (tab. 1). Tylko jedna próbka wykazała się brakiem odporności na działanie soli. Po 15 cyklu jej masa zmniejszyła się o 0,60%, a po przepłukaniu próbka ta uległa rozpadowi. Nieregularny charakter powierzchni rozłamów sugeruje, że rozpad nastąpił w obrębie porów w mniejszym stopniu wypełnionych spoiwem lub słabiej łączącym składniki ziarniste piaskowców.

Podsumowanie

Według Rodriguez-Navarro i in. (2000) siarczan sodu może występować w pięciu odmianach polimorficznych. Analiza warunków temperatury i wilgotności panujących po zakończeniu badania zgodnie z normą PN-EN 12370: 2001 wskazuje, że spośród wszystkich odmian stabilny w takich warunkach może być jedynie tenardyt fazy III, będący efektem dehydratacji mirabilitu. Stwierdzono, że na powierzchniach zewnętrznych większości

omawianych piaskowców tenardyt obserwowany jest w formie wydłużonych kryształów ułożonych promieniście i tworzących szczelne powłoki. Jedynie w próbkach piaskowca ciężkowickiego o dużej zawartości sparytu kalcytowego w spoiwie doszło do utworzenia form anhedralnych tenardytu o kształtach owalnych i zbliżonych do kulistych. Obecność wydłużonych kryształów tego minerału na powierzchni piaskowca można wiązać z ich tworzeniem się na skutek szybkiego odparowania z przesyconego roztworu (Sunagawa 1981). Formy anhedralne tworzą się według Rodrigueza-Navarro i in. (2000) w wapieniach w podobnych warunkach, czyli szybkiej krystalizacji z przesyconego roztworu przy temperaturze 20°C i wilgotności poniżej 40%. Wewnątrz przestrzeni porowej badanych piaskowców obecne są natomiast formy izometryczne tenardytu. Wypełniają one częściowo pory, narastając dośrodkowo w formie gruzełkowych skupień. Kryształy tego typu powstają ze słabiej nasyconego roztworu, w wyniku powolnego odparowania wody z przestrzeni porowej (Zehnder, Arnold 1989).

Obserwacje makroskopowe stanu zachowania powierzchni próbek piaskowców podczas badań wskazują, że ulegały one postępującemu niszczeniu w trakcie wielokrotnie zachodzącej hydratacji i dehydratacji siarczanu sodu. Według Winklera, Wilhelma (1970); Tsui i in. (2003), Steigera, Asmussena (2008) krystalizacja mirabilitu związana jest z większym i gwałtowniejszym wzrostem ciśnienia niż powstawanie tenardytu. Należy zatem przypuszczać, że główną przyczyną destrukcji badanych piaskowców jest hydratacja mirabilitu. Potwierdzają to obserwacje próbek piaskowców, które wykazywały przejawy największego wykruszania się składników, szczególnie w początkowych okresach suszenia, czyli w warunkach niskiej temperatury i wysokiej wilgotności, typowych dla tworzenia się mirabilitu.

Na podstawie badań przeprowadzonych według zaleceń normy PN-EN 12370: 2001 stwierdzono, że część piaskowców charakteryzuje się odpornością na krystalizację soli, wykazując jedynie ubytki masy na skutek odpadnięcia ich fragmentów. Niektóre piaskowce ulegają natomiast rozpadowi i tym samym są one nieodporne na działanie krystalizującej soli. Odporność piaskowców na działanie soli nie jest ściśle związana z wielkością ich porowatości otwartej. Dowodzą tego niskie wartości współczynnika korelacji pomiędzy wielkościami porowatości otwartej próbek w stosunku do względnej zmiany ich masy po 15 cyklach przed przepłukaniem wodą oraz w stosunku do zmiany ich masy po przepłukaniu wodą, wynoszące odpowiednio $r = -0,30$ i $r = 0,51$.

Obserwacje mikroskopowe wykazały że odporność piaskowców na krystalizację soli istotnie zależy od rodzaju występującego w nich spoiwa i sposobu zabudowy przez nie przestrzeni międzyziarnowej. Stwierdzono, że spośród badanych próbek najbardziej odporne są piaskowce magurskie i ciężkowickie, w spoiwie których dominują składniki węglanowe i krzemionka. Równie odporne są piaskowce lgockie, w których cement krzemionkowy, mimo niewielkiego udziału, dość mocno wiąże składniki ziarniste. Spośród piaskowców krośnieńskich odporność na działanie soli wykazują tylko te, które charakteryzują się jednorodną budową wewnętrzną. Całkowity brak odporności wyrażony rozpadem próbek posiadają natomiast piaskowce istebniańskie z uwagi na niewielki udział spoiwa,

w którym dominują minerały ilaste. Zniszczeniu uległy również próbki piaskowców godulskich, pomimo iż zawierają nieco większą ilość spoiwa krzemionkowo-ilastego.

Wykazano, że zniszczone zostały zarówno próbki piaskowców o dużej porowatości otwartej, jak też wynoszącej poniżej 5%, dla których norma nie wymaga badania odporności na krystalizację soli. Z tego względu wydaje się celowe, aby dla piaskowców poddanych nasilonemu oddziaływaniu siarczanów badanie to było wykonywane także w przypadku odmian o porowatości otwartej wynoszącej poniżej 5%.

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

LITERATURA

- Benavente D., García del Cura M.A., García-Guinea J., Sánchez-Moral S., Ordóñez S., 2004 – Role of pore structure in salt crystallisation in unsaturated porous stone. *Journal of Crystal Growth* 260, 532–544.
- Bromowicz J., Gucik S., Magiera J., Moroz-Kopczyńska M., Nowak T.W., Peszat C., 1976 – Piaskowce karpackie, ich znaczenie surowcowe i perspektywy wykorzystania. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, 2, 2, 47–49.
- Bromowicz J., 1992 – Basen sedymentacyjny i obszary źródłowe piaskowców magurskich. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia* 54, 1–120.
- Bromowicz J., 1995 – Przewodnik sesji terenowej, punkt 3 – Kamionka Wielka. [W:] *Geologiczne i geofizyczne badania podstawowe w poszukiwaniach, rozpoznawaniu i ocenie złóż surowców skalnych*. Materiały Konf. Nauk. Krynica 28–30 września, 267–268.
- Gmelin L., 1966 – *Handbuch der anorganischen chemie*. Aufl. Natrium Erg. Bd. 3, Verlag Chemie, Weinheim.
- Kamieński M., Peszat C., Rutkowski J., Skoczylas-Ciszewska K., 1968 – O wykształceniu i własnościach technicznych piaskowców godulskich. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia* 12, 1–85.
- Naruse H., Tanaka K., Morikawa H., Marumo F., 1987 – Structure of Na₂SO₄ (I) at 693 K. *Acta Crystallogr, Sect B* 43, 143–146.
- Nowak T.W., 1979 – Dokumentacja geologiczna złoża piaskowców magurskich Barcice z zasobami w kat. B. Archiwum PG, Kraków.
- Oszczypko N., 1992 – Rozwój basenu magurskiego w górnej kredzie i paleogenie. *Przeł. Geol.* 7, 397–404.
- Peszat C., Buczek-Pułka M., 1984 – Zmienność właściwości fizyczno-mechanicznych budowlanych piaskowców istebniańskich obszaru Karpat. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia* 10, 5–34
- PN-EN 1936: 2001 – Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie gęstości i gęstości objętościowej oraz całkowitej i otwartej porowatości.
- PN-EN 12370: 2001 – Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie odporności na krystalizację soli.
- Rembiś M., Smoleńska A., 1998 – Wpływ antropogenicznych zanieczyszczeń atmosfery na zmiany skał użytych do budowy wybranych obiektów zabytkowych Krakowa. *Biul. Inform. Konserwatorów Dzieł Sztuki* 9, 3, (34), 30–37.
- Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E., 2000 – How does sodium sulfate crystallize? Implications for the decay and testing of building materials. *Cement and Concrete Research* 30, 1527–1534.
- Słaby E., Galbarczyk-Gąsiorowska L., Trzciniński J., Górka H., Łukaszewski P., Dobrowolska A., 2001 – Mechanizm rozpadu piaskowców wywołany krystalizacją soli. *Przeł. Geol.* 49, 2, 124–133.

- Smoleńska A., Rembiś M., 1999 – Zmiany mikrostrukturalne wapieni jurajskich, użytych w wybranych obiektach zabytkowych, jako efekt antropogenicznych zanieczyszczeń atmosfery. *Ochrona Zabytków* 1, 34–38
- Sperling C.H.B., Cooke R.U., 1985 – Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surf Processes Landforms* 10, 541–555.
- Steiger M., Asmussen S., 2008 – Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 4291–4306.
- Sunagawa I., 1981 – Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bull. Miner.* 104, 81–87.
- Tsui N., Flatt R.J., Scherer G.W., 2003 – Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of Cultural Heritage* 4, 109–115.
- Wilczyńska-Michalik W., 2004 – Influence of atmospheric pollution on the weathering of Stones in Cracow monuments and rock outcrops in Cracow–Częstochowa Upland and the Carpathians. *Wyd. Nauk. Akad. Pedagog.*, Kraków, 247.
- Winkler E.M., Wilhelm E.J., 1970 – Salt burst by hydration pressures in architectural stones in urban atmosphere. *Geol. Soc. Amer. Bull.* 81, 567–572.
- Zehnder K., Arnold A., 1989 – Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of Crystal Growth* 97, 513–521.

ODPORNOŚĆ WYBRANYCH PIASKOWCÓW KARPACKICH NA KRYSZALIZACJĘ SOLI I ZMIANY ICH MIKROSTRUKTUR

Słowa kluczowe

Piaskowce karpackie, ciśnienie krystalizacyjne soli, mikrostruktury skał

Streszczenie

Piaskowce występujące w licznych kamieniołomach na obszarze Karpat wydobywane są od stuleci i stosowane w budownictwie zwłaszcza Małopolski, jako skała budowlana i dekoracyjna. O zastosowaniu poszczególnych odmian piaskowców decydują w pierwszym rzędzie cechy skały takie jak: barwa, uziarnienie oraz możliwość łatwego wydobycia i pozyskania dużych bloków.

Różnorodne wykształcenie litologiczne piaskowców wpływa na zróżnicowanie ich parametrów fizyczno-mechanicznych, co w konsekwencji decyduje o zmiennej odporności na oddziaływanie czynników niszczących i możliwości ich stosowania w budownictwie. Wśród nich istotne znaczenie ma krystalizacja soli, prowadząca niejednokrotnie do całkowitej deterioracji kamienia. Proces ten zachodzi szczególnie intensywnie w silnie zanieczyszczonym środowisku aglomeracji miejskiej.

W niniejszej pracy dla najczęściej stosowanych w budownictwie różnorodnych piaskowców karpackich: Igockich, godulskich, istebniańskich, ciężkowickich, magurskich i krośnieńskich, wyznaczono porowatość otwartą według normy PN-EN 1936: 2001 oraz określono odporność na krystalizację soli według PN-EN 12370: 2001. Po zakończonym badaniu dokonano w mikroskopie skaningowym obserwacji zmian mikrostrukturalnych piaskowców dwóch serii: jednej bezpośrednio po 15 cyklu nasączenia i suszenia próbek oraz drugiej serii próbek dodatkowo przemytych wodą.

Wykazano, że piaskowce cechują się zmienną wielkością porów oraz porowatością otwartą w zakresie 2,9–12,8%, co wynika ze zróżnicowanego udziału i rodzaju spoiwa. W trakcie krystalizacji najpierw zapelniane są pory większe, a następnie mniejsze. Stwierdzono, że główną przyczyną rozpadu są naprężenia zachodzące w piaskowcach, powstające na skutek krystalizacji formy uwodnionej (mirabilitu).

Obserwacje mikroskopowe wykazały, że czynnikiem decydującym o odporności piaskowców na działanie soli nie jest wartość ich porowatości otwartej, ale rodzaj występującego w nich spoiwa i sposób zabudowy przez nie przestrzeni międzyziarnowej. Dotyczy to zarówno próbek posiadających dużą porowatość otwartą, jak też o porowatości poniżej 5%, dla których nie ma wymogu badania odporności na krystalizację soli. Stwierdzono,

że najbardziej odporne są piaskowce magurskie i ciężkowickie, w spoiwie których dominują składniki węglanowe i krzemionka. Równie odporne są piaskowce Igockie, w których cement krzemionkowy, mimo niewielkiego udziału, dość mocno wiąże składniki ziarniste. Całkowity brak odporności wyrażony rozpadem próbek posiadają natomiast piaskowce istebniańskie z uwagi na niewielki udział spoiwa, w którym dominują minerały ilaste. Zniszczeniu uległy również próbki piaskowców godulskich, pomimo iż zawierają nieco większą ilość spoiwa krzemionkowo-ilastego.

**RESISTANCE OF SELECTED CARPATHIAN SANDSTONES TO SALT CRYSTALLIZATION
AND THE CHANGES OF THEIR MICROSTRUCTURES**

Key words

Carpathian sandstones, crystallization pressure, microstructures of rocks

Abstract

Sandstones occurring in many localities in the Carpathians have been quarried for ages and applied to constructing, particularly in the Małopolska region, as building and decorative rocks. Utilization of specific types of sandstones is controlled essentially by such their properties as colour, grain-size distribution, a possibility of quarrying without serious technical problems quarrying and obtaining large blocks.

Diversified lithological development of sandstones results in the differentiation of their physical and mechanical parameters and, consequently, decides about variable resistance to the action of damaging factors and, thus, controls their application in the building sector. Crystallization of salts is one of these factors as it may sometimes lead to a total destruction of the stone. This process is particularly intensified in the strongly contaminated environment of urban agglomerations.

The authors have determined the open porosity according to the PN-EN 12370: 2001 standard and the resistance to salt crystallization according to the PN-EN 12370: 2001 standard of the Carpathian sandstone types most often applied to building purposes, namely the Lgota, Godula, Istebna, Ciężkowice, Magura and Krosno sandstones. Having the tests completed, microstructural changes of the rocks were investigated in the scanning electron microscope (SEM). The observations were made on two sample series: one included the rocks after 15 cycles of impregnating with the 14% water solution of Na_2SO_4 and drying, the other represented the rocks additionally rinsed with water after the impregnation.

It has been established that the sandstones are characterized by variable sizes of pores and the open porosity in the range 2.9–12.8%, resulting from the diversified content and type of rock cement. In the process of salt crystallization, the first to be filled are larger pores, then the smaller ones. The main cause of rock destruction is the stress developed in the rocks due to crystallization of hydrated and anhydrous sodium sulphates (mirabilite/thenardite).

The SEM observations have proved that it is not the value of their open porosity which decides on the resistance of the sandstones to salt crystallization, but it is the type of the rock cement and the way in which the cement fills intergranular spaces of the sandstones. This finding refers both to the rocks of considerable open porosity and to those with their porosity values below 5%; in the case of the latter it is particularly important as the tests for salt crystallization are not stipulated by the standards. The most salt-resistant are Magura and Ciężkowice sandstones, whose cement is dominated by carbonate minerals and silica. A substantial resistance is also revealed by Lgota sandstones, in which the siliceous cement, although scarce, rather strongly binds the grain framework. The Istebna sandstone samples disintegrated in the tests, as they have practically no resistance because of their low content of cement, in which clay minerals prevail. Disintegration also affected the Godula sandstone samples, despite their showing a slightly higher content of siliceous-clay cement.

