

MAŁGORZATA LABUS*

Zastosowanie metod modelowania hydrochemicznego w ocenie wietrzenia skał klastycznych na przykładzie piaskowca kredowego ze złoża Radków

Wprowadzenie

Celem niniejszego opracowania jest przedstawienie zastosowania metody modelowania hydrochemicznego w odniesieniu do procesów wietrzenia skał, stosowanych jako surowce budowlane. Modelowanie przeprowadzono na przykładzie dolnośląskiego piaskowca ciosowego, pochodzącego ze złoża Radków. Surowiec ten jest szeroko wykorzystywany w budownictwie, począwszy od drugiej połowy XIX wieku, m.in. na okładziny pionowe, fasady, gzymsy poziome, płyty chodnikowe, kostkę brukową itp. Jest to skała odznaczająca się stosunkowo wysoką odpornością na wietrzenie. Według przyjętych norm piaskowiec ten może być stosowany na okładziny zewnętrzne w środowisku atmosfery przemysłowej, agresywnej, o zawartości SO_2 do 10 mg/m^3 (Natkaniec-Nowak, Heflik 2000).

Wietrzenie naturalnych materiałów kamiennych uzależnione jest od szeregu czynników. Niewątpliwie duże znaczenie ma struktura, tekstura i skład mineralny skały. Do czynników zewnętrznych należą: zanieczyszczenia atmosferyczne, warunki ekspozycji, błędy budowlane, sposób konserwacji, itp. Procesy wietrzenia zaznaczają się na powierzchni elementów kamiennych, ale także do pewnej głębokości pod powierzchnią. Rodzaj płynów i gazów wypełniających przestrzeń porową skały, a przede wszystkim jej skład chemiczny, decydują o przebiegu wietrzenia chemicznego. Wzrost zanieczyszczenia środowiska intensyfikuje depozycję zanieczyszczeń na powierzchniach skał, a w dalszej konsekwencji krystalizację soli (zwłaszcza gipsu) również w przestrzeniach międzyziarnowych.

* Dr inż., Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, Gliwice;
e-mail: malgorzata.labus@polsl.pl

Destrukcyjny wpływ soli rozpuszczalnych w wodzie na parametry fizyczne i cechy strukturalno-teksturalne skały jest powszechnie znany. Dezintegracja surowca skalnego następuje w wyniku wzrostu objętości krystalizujących lub hydratyzujących soli.

Najsilniej procesy te zaznaczają się w utworach węglanowych. Względna jednorodność tych skał powoduje, że dość łatwo można śledzić procesy ich deterioracji. W przypadku skał klastycznych, większe zróżnicowanie litologiczne tych surowców nie pozwala na opracowanie uniwersalnego modelu ich wietrzenia. Jak wiadomo, są one bardziej podatne na wpływ zanieczyszczeń środowiska niż jednorodne skały węglanowe (Marszałek 1994; Sweevers, van Gricken 1992). Podstawowy składnik szkieletu ziarnowego piaskowców, jakim jest kwarc, jest stosunkowo odporny na wietrzenie mechaniczne jak i chemiczne, stąd też zasadnicze znaczenie ma udział innych składników mineralnych, jak również ilość i skład chemiczny spoiwa.

Bardzo istotnym czynnikiem jest również wykształcenie przestrzeni porowej danej skały okrucowej (Andriani, Walsh 2003; Ingham 2005; Fitzner, Kownatzki 1991). Jest to miejsce, gdzie przebiegają reakcje chemiczne, prowadzące do deterioracji materiału skalnego, a ponadto od wykształcenia przestrzeni porowej uzależniona jest jego przepuszczalność. Od właściwości porowych i kapilarnych skał zależy też przebieg procesów nawilżania, wysychania, transportu wody i wodnych roztworów soli. Fitzner i Kownatzki (1991) stwierdzili, iż porowatość całkowita, jak i rozkład wielkości porów, są czynnikami decydującymi o przebiegu procesów deterioracji, ze względu na maksymalne ciśnienie krystalizacji lodu w największych porach. Również krystalizacja soli rozpoczyna się w porach o największych średnicach, a dostarczanie nowych porcji soli rozpuszczalnych w wodzie odbywa się poprzez pory o mniejszych średnicach.

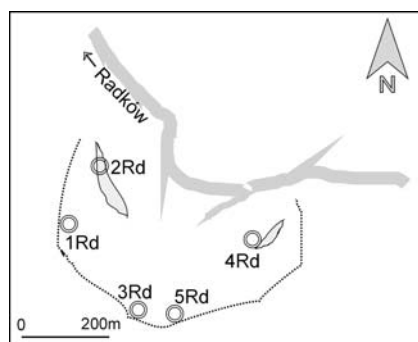
1. Przedmiot i metody badań

Do przeprowadzenia modelowania geochemicznego wykorzystano parametry fizyczne dolnośląskich piaskowców ciosowych pochodzących ze złoża Radków (niecka śródsudecka). Wyrobisko zlokalizowane jest po północno-wschodniej stronie Gór Stołowych, na tzw. „skłonie Radkowa” (rys. 1). Pod względem stratygraficznym skały te należą do piaskowców ciosowych środkowego turonu (Śliwiński i in. 2003).

Badania mikroskopowe wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego Axioskop firmy Zeiss. Określono strukturę i teksturę skał, rozmiary ziaren, skład mineralny szkieletu ziarnowego i rodzaj spoiwa, a także charakter kontaktów międzyziarnowych. Na podstawie analizy planimetrycznej wyznaczono ilościowy udział poszczególnych składników mineralnych.

Przeprowadzono również obserwacje (po napyleniu złotem) za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego BS 340 firmy Tesla.

Badania rentgenograficzne (XRD) wykonano przy użyciu dyfraktometru X'Pert MPD firmy Philips (lampa rentgenowska Cu o maksymalnej mocy 2500 W), w Instytucie Nafty



Rys. 1. Miejsca pobrania próbek skał w kamieniołomie Radków

Fig. 1. Sampling places situation in Radków quarry

i Gazu w Krakowie (Laboratorium Geofizycznych Parametrów Skał i Płynów Złożowych). Przy analizie jakościowej przyjęto następujące warunki pomiarowe: napięcie wzbudzenia 40 kV, prąd anodowy 34 mA, czas naświetlania 1,0 s, krok pomiarowy $0,05^\circ$ (2θ), zakres kątowy pomiaru $3-64^\circ$ (2θ). Skorzystano z procedury rentgenowskiej analizy ilościowej wzorca wewnętrznego, opracowanej przez Środonia i in. (2001).

Analizy porozymetryczne przeprowadzono w Zakładzie Geologii i Geochemii Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Gęstość badanych skał oznaczono za pomocą piknometru helowego AccuPyc 1330. Pomiary porowatości próbek skał wykonywano na porozymetrze rtęciowym AutoPore 9220 firmy Micrometrics (Such 2002).

Badania wytrzymałości na ściskanie jednoosiowe w stanie powietrzno-suchym, przeprowadzone w prasie wytrzymałościowej EDB-60, wykonano w laboratorium Katedry Geomechaniki, Budownictwa Podziemnego i Ochrony Powierzchni Politechniki Śląskiej. Z próbki piaskowca wycięto 8 walcowych rdzeni; wytrzymałość na ściskanie określono jako wartość średnią z 8 pomiarów.

Modelowanie interakcji zachodzących pomiędzy skałą a wodą opadową prześledzono za pomocą geochemicznego symulatora *The Geochemist's Workbench 7* (Bethke 2008). Do obliczeń zastosowano bazę danych *thermo.dat*, wykorzystującą współczynniki aktywności uzyskane z rozszerzonego równania Debye-Hückela. W obliczeniach użyto uproszczonego równania kinetyki reakcji (rozpuszczania/kryształizacji) według Lasaga (1984, *vide* Bethke 2008):

$$r_k = A_S k_T \left(1 - \frac{Q}{K} \right)$$

gdzie:

r_k – tempo reakcji ($\text{mol}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$; rozpuszczanie – $r_k > 0$, kryształizacja – $r_k < 0$),

A_S – reaktywna powierzchnia minerału [cm^2],

k_T – stała reakcji [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$],

Q – iloczyn aktywności,

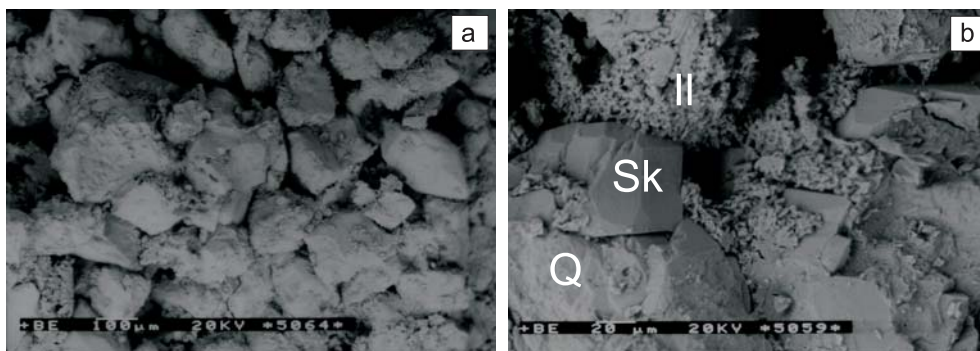
K – stała równowagi reakcji rozpuszczania.

2. Wyniki badań

2.1. Charakterystyka petrograficzna i techniczna badanej skały piaskowcowej

Piaskowce ze złoża Radków mają zabarwienie rdzawożółte, niekiedy brunatne, do czerwonego. Skały te nie wykazują wyraźnego warstwowania. Ich struktura jest różnoziarnista, od drobno- do gruboziarnistej. Wysortowanie elementu ziarnistego jest słabe ($\sigma = 1-2$). Przeważają ziarna o rozmiarach 0,1–1,0 mm, ale mogą osiągać też średnice do 2,5 mm. Według skali Krumbeina i Slossa (Manecki, Muszyński, red. 2008) wykazują one słaby do średniego stopień obtoczenia (0,1–0,5). Kontakty międzyziarnowe są przeważnie wklęsło-wypukłe, rzadziej proste.

W składzie szkieletu ziarnowego omawianej skały przeważa kwarc. Na niektórych osobnikach tego minerału widoczne są obwódki regeneracyjne. Skalenie, reprezentowane głównie przez ortoklaz (rys. 2), są słabo zachowane, często skaolinityzowane. Litoklasty stanowią okruchy skał krzemionkowych: kwarcytów i łupków kwarcowych. W spoiwie typu matrix przeważają minerały ilaste z rozproszonym pigmentem związków żelaza, które barwią je na brunatno. Obecny jest także pelit kwarcowy oraz węglany – kalcyt i dolomit (XRD).



Rys. 2. Mikrofotografie próbek piaskowców z Radkowa

a – struktura różnoziarnista, pow. 200×;

b – kryształy kwarcu (Q) i skalenia potasowego (Sk), spoiwo illitowe (II), SEM, pow. 1000×

Fig. 2. Microphotographs of sandstone samples from Radków

a – poorly sorted texture, magn. 200×;

b – quartz (Q) and K-feldspar grains (Sk), illitic cement (II), SEM, magn. 1000×

Skład mineralny piaskowca z Radkowa, wyznaczony na podstawie ilościowej analizy rentgenograficznej XRD, podaje tabela 1 (Labus 2009). Przyjęte do obliczeń średnice ziaren mineralnych określono na podstawie mikroskopowej analizy planimetrycznej. Wartości powierzchni właściwej minerałów obliczono, zakładając model sferyczny ziaren mineralnych o jednostkowej szorstkości.

TABELA 1

Skład mineralny i powierzchnie właściwe składników mineralnych piaskowca z Radkowa (próbka 1Rd)

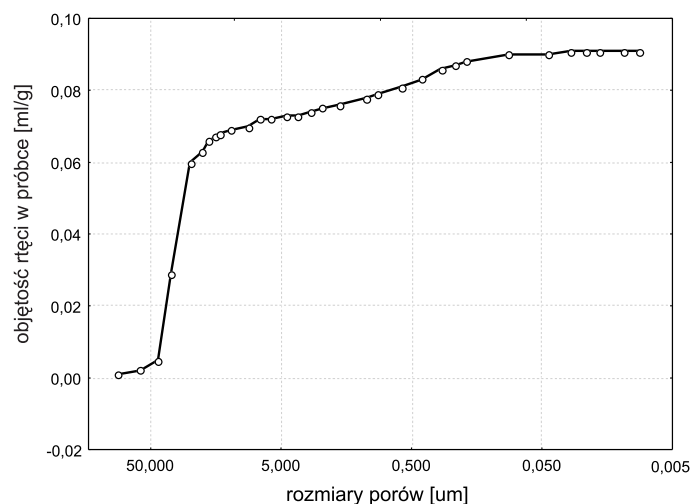
TABLE 1

Rock matrix composition and surface areas of minerals in Radków sandstone (sample 1Rd)

Minerał	Udział składnika [% obj.]	Średnice ziaren [mm]	Powierzchnia właściwa [g/cm ²]
Kwarc	86,2	0,5	4,53
Skaleń potasowy	11,0	0,3	7,82
Kalcyt	0,8	0,03	73,80
Dolomit	1,0	0,03	69,81
Illit	1,0	0,002	1 085,75

Charakterystykę przestrzeni porowej badanej skały przedstawia rysunek 3. W analizowanym piaskowcu dominują pory o średnicy w przedziale $10^{-6} - 10^{-4}$ m (makropory właściwe), stanowiące 83,9% obj. wszystkich obecnych w tej skale porów. Współczynnik porowatości otwartej (całkowitej) uzyskany z pomiaru w piknometrze helowym jest stosunkowo wysoki i wynosi 20,65%.

Wytrzymałość na ściskanie jednoosiowe w stanie powietrzno-suchym (R_c) dla badanej skały wynosi 55,46 MPa (średnia z 8 pomiarów).



Rys. 3. Porosimetryczna krzywa kumulacyjna piaskowca ze złoża Radków (próbka 1Rd)

Fig. 3. Porosimetric cumulative curve for Radków sandstone (sample 1Rd)

2.2. Modelowanie zmian chemizmu piaskowca z Radkowa pod wpływem wód opadowych

Chemizm skał osadowych, stanowiących materiał budowlany, ustala się na etapie sedymentacji i diagenety. Ulega on zmianom pod wpływem infiltrujących wód, przemieszczających się systemem porowym, które powodują wymywanie lub wtórną cementację ziaren. Podstawowym źródłem wody z rozpuszczonymi w niej solami jest „mokra” depozycja (opady deszczu i wilgotność powietrza), lub – w mniejszym stopniu – podsiąkające wody gruntowe. Roztwory soli, pochodzące z podnoszącego się zwierciadła wód gruntowych, wznoszą się kapilarnie w obrębie ścian obiektu budowlanego.

W modelowaniu uwzględniono wpływ wody opadowej (tab. 2) o pH = 6, najczęściej występującej na obszarze miejskim, podobnie jak w przypadku przeprowadzonego wcześniej przez autorkę modelowania hydrochemicznego dla piaskowców pochodzących z niecki północnosudeckiej (Labus 2008). Przeprowadzone modelowanie nie uwzględnia przepływu mediów wewnątrz badanej skały.

Model kinetyki reakcji dla przedmiotowej skały piaskowcowej z Radkowa obejmuje dwa etapy, każdy trwający 24 godziny, tj.:

- etap I – pełne nasycenie przestrzeni porowej skały wodą opadową o zakładanym składzie chemicznym,
- etap II – całkowite odparowywanie wody wypełniającej pory skały.

Zakładana temperatura reakcji wynosi 25°C. Ponieważ model zakłada całkowite nasycenie przestrzeni porowej tej skały wodą opadową, dlatego też zachodzące reakcje należy odnieść do zewnętrznej warstwy badanego materiału.

TABELA 2

Skład wód opadowych przyjęty w modelowaniu (dane niepubl. – IMGW Poznań)

TABLE 2

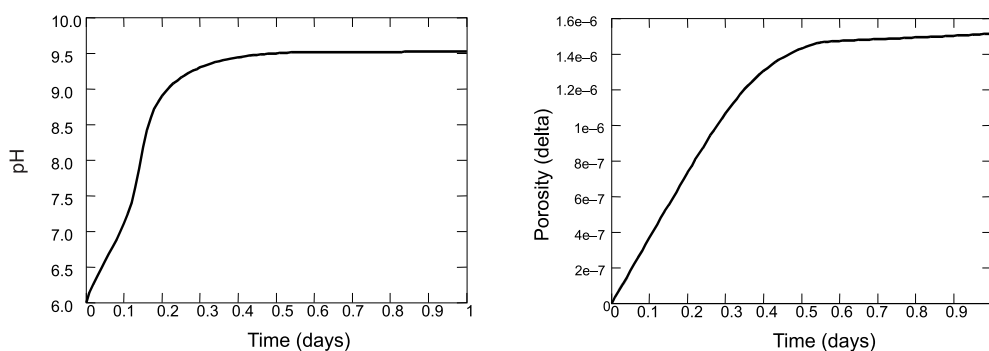
Chemical composition of precipitation used in the computer simulation
(unpublished – IMGW Poznań)

Parametr	Stężenie [mg/dm ³]
Na ⁺	0,23
K ⁺	0,21
Ca ²⁺	0,9
Mg ²⁺	0,3
HCO ₃ ⁻	2,7
Cl ⁻	0,7
SO ₄ ²⁻	0,88
NH ₄ ⁺	4,1
NO ₃ ⁻	3,8

W pierwszym etapie modelowania, obejmującym nasycanie skały wodą opadową, w ciągu pierwszych 12 godzin obserwuje się nieznaczny wzrost jej porowatości (rys. 4). Wynosi on $1,5 \cdot 10^{-6}$ i jest spowodowany rozpuszczaniem minerałów węglanowych (kalcytu i dolomitu; rys. 5). Należy nadmienić, iż zmiana objętości minerałów, będąca wynikiem rozpuszczenia w wyniku modelowania, jest bardzo niewielka. Przykładowo, dla dolomitu jest to przyrost około $0,005 \text{ cm}^3$ przestrzeni porowej. Udział pozostałych minerałów w skałe utrzymuje się na stałym poziomie.

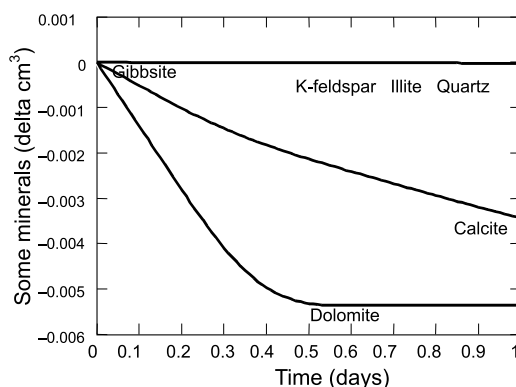
Zarejestrowano również, że w ciągu doby odczyn pH wody wzrasta od założonego poziomu 6 do 9,5 (rys. 4).

W drugim etapie modelowania, obejmującym odparowanie stężonego fluidu z badanej skały, rozpoczyna się rekrystalizacja dolomitu, natomiast kalcyt w nieznacznym stopniu ($<0,001 \text{ cm}^3$) ulega rozkładowi (rys. 6). W ostatniej fazie przemian możliwa jest też



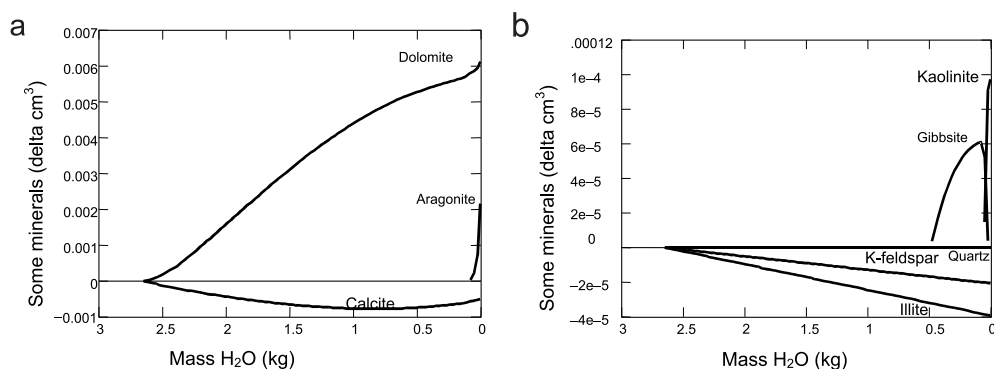
Rys. 4. Zmiany wartości odczynu pH oraz porowatości skały w trakcie symulacji nasycania skały wodą opadową

Fig. 4. Changes in pH and rock matrix porosity on the stage of sandstone rock saturation with the precipitation water



Rys. 5. Zmiany objętości składników mineralnych w trakcie nasycania skały wodą opadową

Fig. 5. Changes of rock matrix mineral volume on the stage of sandstone rock saturation with the precipitation water



Rys. 6. Zmiany objętości węglanów (a) i glinokrzemianów (b) w trakcie symulacji odparowywania wód opadowych

Fig. 6. Changes of carbonate minerals volume (a) and aluminosilicate (b) minerals volume on the stage of sandstone rock evaporation

krystalizacja aragonitu (Bethke 2008). W wyniku odparowania rozpuszczalnika, jakim jest woda, następuje zagęszczenie roztworu, co powoduje wzrost jego pH. W tych warunkach następuje rozkład glinokrzemianów, tj. skalenia potasowego, będącego elementem szkieletu ziarnowego badanej skały i illitu, głównego składnika spoiwa. Pod koniec tego etapu modelowania mogą pojawić się wodorotlenki glinu (np. gibbsyt), natomiast gdyby zawartość wody spadła do wartości bliskiej 0 (co nie jest możliwe w warunkach naturalnych) – mogłoby dojść do powstania, kosztem gibbsytu, także kaolinitu.

Podsumowanie

Modelowanie procesów geochemicznych zachodzących w obrębie badanej skały klasycznej pod wpływem zanieczyszczonych wód opadowych, pokazuje trend przemian, jakim podlega przestrzeń porowa oraz składniki mineralne tego materiału. Na przykładzie omawianego piaskowca ciosowego, o stosunkowo wysokiej odporności na wietrzenie (na co wskazuje wieloletnia praktyka budowlana), przedstawiono możliwość śledzenia zmian wietrzeniowych, które zachodzą nawet w niewielkiej skali. Przemianom tym podlegają głównie minerały węglanowe (składniki spoiwa) i skalenie potasowe (elementy szkieletu ziarnowego skały).

Procesami wpływającymi zasadniczo na destrukcję analizowanego surowca skalnego jest rekrytalizacja dolomitu oraz powolny rozkład glinokrzemianów, spowodowany wzrostem odczynu pH roztworu porowego. Ponieważ wyjściowa zawartość glinokrzemianów w skale jest stosunkowo niewielka, wpływ ich rozkładu na potencjalną deteriorację skały jest zatem nieznaczny.

Wydaje się, że zastosowanie metody modelowania hydrochemicznego w odniesieniu do procesów deterioracji skał może znaleźć szersze zastosowanie w praktyce. Model reakcji

umożliwia analizę symulowanych procesów wietrzenia w skali czasu i przestrzeni, której obserwacje nie byłyby możliwe w warunkach laboratoryjnych lub *in situ*. Szczególnie istotne okazują się tu spostrzeżenia dotyczące zmian objętości przestrzeni porowej wskutek krystalizacji/rozpuszczania składników mineralnych skały, przebiegające na powierzchni i płytko pod powierzchnią elementów kamiennych.

LITERATURA

- Andriani G.F., Walsh N., 2003 – Fabric, porosity and water permeability of calcarenites from Apulia (SE Italy) used as building and ornamental stone, *Bull.Eng.Geol.Env.*, 62, 77–84.
- Bethke C.M., 2008 – *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*. Cambridge University Press.
- Fitzner B., Kownatzki R., 1991 – Porositätseigenschaften und Verwitterungsverhalten von Sedimentären Naturwerksteinen, *Bauphysic*, 13, 4, 111–119.
- Ingham J.P., 2005 – Predicting the frost resistance of building stone. *Quart. J. Eng. Geol. Hydrogeol.*, 38, 387–399.
- Labus M., 2008 – Hydrochemiczny model deterioracji piaskowców ciosowych. *Zesz. Nauk. Polit. Śl.*, 285, 151–161.
- Labus M., 2009 – Parametry porozymetryczne górnokredowych piaskowców ciosowych jako czynnik warunkujący ich odporność na wietrzenie, *Geologia, Kwart. AGH, Kraków t. 35, z. 2*, 263–275.
- Maneck A., Muszyński M., red., 2008 – *Przewodnik do petrografii*. Uczel. Wyd. Nauk.-Dydakt. AGH, Kraków, 552 s.
- Marszałek M., 1994 – Mineralogiczno-petrograficzne metody badań podatności na niszczenie zabytkowej architektury kamiennej. *Ochr. Zbyt.*, 3–4, 281–288.
- Natkaniec-Nowak L., Heflik W., 2000 – *Kamienie szlachetne i ozdobne Polski, cz. II*. Uczel. Wyd. Nauk.-Dydakt. AGH, Kraków, 365 s.
- Sweevers H., van Gricken R., 1992 – Analytical study of the Deterioration of Sandstone, Marble and Granite. *Atmosph. Env.*, 26B, 2, 159–163.
- Such P., 2002 – Wykorzystanie porozymetrii rてciowej w analizie struktury przestrzeni porowej skał zbiornikowych. *Pr. IGNiG Kraków*, 113, 86 s.
- Śliwiński W., Raczyński P., Wojewoda J., 2003 – Sedymentacja utworów epiwarwaryjskiej pokrywy osadowej w basenie północnosudeckim. W: Ciężkowski W., Wojewoda J., Żelaźniewicz A., red. – *Sudety Zachodnie: od wendy do czwartorzędzu: WIND*, Wrocław, 119–126.
- Środoń J., Dritis V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Ebert D.D., 2001 – Quantitative X-ray analysis of clay-bearing rocks from random preparations. *Clays Clay Min.*, 49, 6, 514–528.

ZASTOSOWANIE METOD MODELOWANIA HYDROCHEMICZNEGO W OCENIE WIETRZENIA SKAŁ KLASTYCZNYCH
NA PRZYKŁADZIE PIASKOWCA KREDOWEGO ZE ZŁOŻA RADKÓW

Słowa kluczowe

Modelowanie geochemiczne, wietrzenie, piaskowiec, Radków

Streszczenie

W artykule zawarto przykład modelowania hydrochemicznego procesów wietrzenia skał klastycznych, używanych do celów budowlanych. Metodę przedstawiono na przykładzie kredowego piaskowca ciosowego ze złoża Radków (niecka śródsudecka). Badana skała jest piaskowcem kwarcowym, zawierającym do 11% skaleni potasowych oraz 1,8% minerałów węglanowych. Współczynnik porowatości całkowitej wynosi ponad 20%. Na przebieg procesów wietrzenia wpływa też dominujący udział makroporów właściwych (84%).

Do modelowania wykorzystano symulator geochemiczny *The Geochemist's Workbench 7*. Badania miały na celu przybliżone określenie efektów wpływu niszczących czynników otoczenia (wód opadowych na terenach zurbanizowanych) na skały okrucowe.

Model krótkotrwałych reakcji kinetycznych wietrzenia surowca wskazuje, iż zobojętnienie kwaśnego odczynu wód opadowych związane jest z rozkładem minerałów węglanowych, w tym przypadku kalcytu i dolomitu. Rozkład minerałów glinokrzemianowych, podczas symulowanego odparowania roztworu, biorąc pod uwagę początkową ich objętość w skale, jest nieznaczny.

HYDROCHEMICAL METHODS APPLIED IN THE ASSESSMENT OF CLASTIC ROCKS WEATHERING PROCESS
ON THE EXAMPLE OF RADKÓW SANDSTONE

Key words

Geochemical modeling, weathering, clastic rock, Radków

Abstract

The durability of building stones is controlled mostly by the following properties: mineral composition, texture, pore area parameters, and pore fluid phase composition and its content.

Stone elements in building objects might be regarded as open hydrochemical systems, whose initial chemistry is set at deposition stage. Chemistry of the system changes when infiltrating water moves chemical components through pores, and causes either leaching or cementation of grains.

The weathering processes could be clearly presented by hydrogeochemical modeling (reactive transport models). The paper presents an example of hydrochemical modeling of weathering processes within the clastic rock, used as a building material. The examined rock is Cretaceous quader sandstone from Radków deposit (intrasudetic basin, Lower Silesia, Poland), widely used in architectural monuments in Central Europe. The rock is quartz sandstone of high porosity of over 20%. Dominating pores are macropores (84%).

The modeling was conducted with use of geochemical simulator *The Geochemist's Workbench 7*, estimated the influence of destroying environmental factor (atmospheric water of urbanized area) for rock.

In the model the total pore area is assumed to be saturated by rain water, hence the reactions are related to the external part of a building rock. The time of saturation and evaporation stage is established for a one day (24 hours).

The modeling estimated the influence of destroying environmental factors, i.e. atmospheric water of urbanized area. Model of rock-water interactions showed that the porosity increase is connected to decomposition of carbonate minerals (calcite and dolomite). Decomposition of other minerals (aluminosilicates) starts during the evaporation cycle, but the scale of the phenomenon is insignificant, taking into account the volume of the reactants.