

*Agnieszka Katarzyna Kłopotowska\**

## ODPORNOŚĆ PIASKOWCA SZYDŁOWIECKIEGO NA KRYSZALIZACJĘ SOLI W ASPEKCIE WZMACNIANIA STRUKTURALNEGO

---

### 1. Wstęp

Zjawisko niszczenia kamiennych elementów architektonicznych oraz zbudowanych ze skał zabytków stanowi bardzo ważny problem współczesnej inżynierii. Wraz z postępującą urbanizacją oraz uprzemysłowieniem świata w chwili obecnej dotyka ono silnie nawet najtrwalszych materiałów kamiennych. Z tego względu podejmowane są liczne prace badawcze i rewaloryzacyjne, zmierzające do zmniejszenia tempa niszczenia budowli kamiennych i przywracania im pierwotnej świetności [5], zaś podstawowym celem jest zabezpieczenie przed dalszym niszczeniem. Jednym z takich zabiegów jest wzmocnienie strukturalne, czyli wprowadzenie w przestrzeń porową odpowiednich substancji, które mają właściwości wiążące i mogą zastąpić zniszczone spoiwo. Celem wzmocnienia rozluźnionych stref skały jest osiągnięcie w nich właściwości fizyczno-mechanicznych zbliżonych do występujących w częściach niezmiennych [8]. Na efektywność tego procesu istotny wpływ mają właściwości preparatów wzmocniających oraz metody ich wprowadzania w strukturę zdeintegrowanego materiału [1]. W praktyce konserwatorskiej do tego typu zabiegów najczęściej używane są związki krzemooorganiczne, które stosowane są głównie do impregnacji kamieni porowatych. Aby zagwarantować skuteczność zabiegu, ważne jest, aby dobór impregnatu był dokonany na podstawie znajomości produktów jego reakcji ze składnikami skały [4].

Biorąc pod uwagę silnie zanieczyszczone środowisko aglomeracji miejskich, gdzie krystalizacja soli często prowadzi do całkowitej deterioracji kamienia [6], zaimpregnowane próbki piaskowca poddano badaniu określającemu ich odporność na to zjawisko. W pracy badano wpływ zabiegu impregnacji na niszczące działanie krystalizującej soli.

---

\* Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa

Badania wykonano dla dwóch typów piaskowca szydłowieckiego: A i B. Pierwszy (przeobrażony) pochodzący z terenu Domu Dziecka przy ul. Nowogrodzkiej w Warszawie, pobrany z obiektu będącego elementem dekoracyjnym schodów oraz drugi (najbardziej zbliżony do wspomnianego wcześniej piaskowca pod względem wykształcenia litogenetycznego), pochodzący z kamieniołomu w Śmiłowie. Wybór piaskowca szydłowieckiego jako obiektu badań podyktowany był intensywnością jego wykorzystania zwłaszcza w budownictwie powojennym jak i powszechne stosowanie tego kamienia obecnie na obszarze Polski.

## 2. Metodyka badań

Zabieg wzmocnienia strukturalnego wykonano preparatem produkcji niemieckiej (Remmers) KSE 300, opartym na estrach etylowych kwasu krzemowego, bez dodatków hydrofobizujących. Jest to preparat jednoskładnikowy, nie zawierający rozpuszczalników, o stężeniu substancji czynnej ok. 99% wag. Strukturalne nasycenie uzyskano w wyniku zanurzenia próbek w roztworze na głębokość 1 cm i nasycania na drodze kapilarnej. Dla uzyskania lepszego efektu wzmocnienia próbki sezonowano przez okres 4 tygodni. Po tym czasie wybrane próbki dodatkowo, w ten sam sposób jak poprzednio, hydrofobizowano za pomocą preparatu Funcosil WS (Remmers), będącego emulsją silanów w wodzie.

Badanie oznaczenia odporności na krystalizację soli wykonano w oparciu o normę PN-EN 12370:2001 [3] na próbkach impregnowanych jak i nieimpregnowanych. Dodatkowy wariant obejmował badania na próbkach zaimpregnowanych, a następnie hydrofobizowanych. Każde badanie było wykonane na 4 próbkach walcowych o wysokości 4 cm i średnicy 3,80 cm. Po wysuszeniu i zważeniu próbki zostały zanurzone w 14% dziesięciowodnym roztworze siarczanu sodu na okres 2 godzin. Następnie suszono je przez 12 godzin sukcesywnie zwiększając temperaturę do 70°C przy początkowo wysokiej wilgotności względnej, po czym próbki ponownie nasączano siarczanem sodu. Temperatura suszenia została zmodyfikowana (w odniesieniu do zaleceń normowych [3]) do 70°C, gdyż nawet przy wyjątkowo dużym nasłonecznieniu powierzchnia kamienia może osiągnąć temperaturę około 60–80°C [1]. Cykl nasączania i suszenia wykonano 15 razy. Po zakończeniu przewidzianej ilości cykli próbki umieszczono w wodzie na 24 godziny, następnie umyto 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 zgodnie ze wzorem:

$$\Delta M = \frac{M_f - M_d}{M_d} \cdot 100 \quad (1)$$

gdzie:

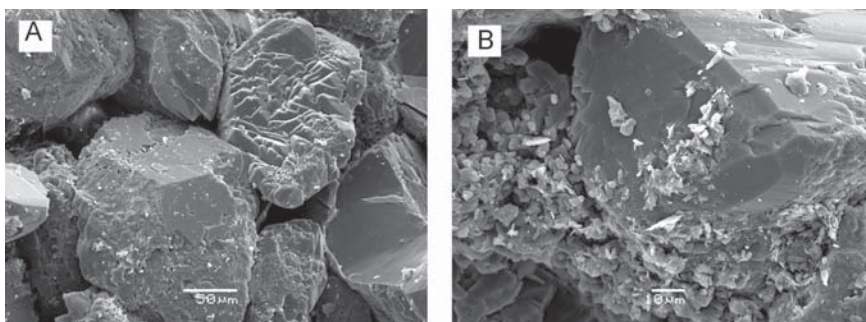
$M_d$  — masa suchej próbki przed badaniem [g],

$M_f$  — masa suchej próbki po badaniu [g].

Pomocniczym elementem tego badania były obserwacje w mikroskopie skaningowym, które umożliwiły monitoring zmian mikrostrukturalnych po zakończeniu badania, a także identyfikację nowopowstałych minerałów.

### 3. Charakterystyka materiału badawczego

Opisywany materiał skalny, to w obu przypadkach piaskowiec bardzo drobnoziarnisty, dobrze wysortowany, o regeneracyjnym spoiwie kwarcowym w postaci słabo zaznaczających się obwódek, a także lokalnie występującym spoiwie krzemionkowo-ilastym w formie niewielkich skupień (obwódek wokółziarnowych) (rys. 1). Niemal monomineralnym składnikiem skał są słabo obtoczone ziarna kwarcu (95% dla typu A i 97% dla typu B) o pokroju w większości izometrycznym i rozmiarach w zakresie od 0,08 do 0,15 mm. W składzie skał stwierdza się również obecność niewielkich ilości ziaren polikrystalicznego kwarcu i okruszków skał kwarcowych. Sporadycznie pojawiają się też ziarna cyrkonu i żółtawego turmalinu. Zgodnie z klasyfikacją Pettijohna omawiane skały określono jako arenit kwarcowy (sublityczny).



Rys. 1. Obraz SEM piaskowca szydlowieckiego: a) widoczne obwódkki regeneracyjne na ziarnach kwarcu, b) lokalne spoiwo krzemionkowo-ilaste

Przeprowadzone badania porozymetryczne wykazały, że oba rodzaje badanego piaskowca wykazują wyraźnie makroporowy typ wykształcenia przestrzeni porowej, tzn. że zdecydowanie większą część przestrzeni porowej, tj. od 94,5 do 96% jej całej objętości tworzą pory o średnicy powyżej 1 µm (tabela 1). Porowatość dynamiczna zmierzona w porozymetrze rtęciowym wyniosła odpowiednio 17,7% dla piaskowca typu A i 17% dla typu B, a rozmiar średniej kapilary wynosi 2,49 mm dla typu A i 4,17 mm dla typu B.

TABELA 1

#### Procentowy udział porów w przestrzeni porowej badanych skał

Typ	Preparat	Udział porów o określonej wielkości w objętości całej przestrzeni porowej skały [%]					
		> 45 µm	45–25 µm	25–10 µm	10–1 µm	1–0,1 µm	< 0,1 µm
A	—	1,5	1	80	12	4,5	1
B	—	1,5	2	83,5	9	3,5	0,5

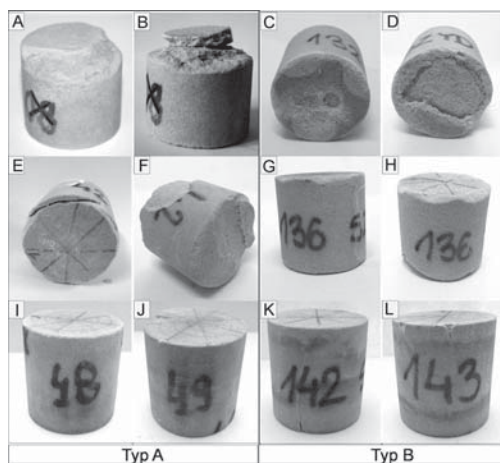
TABELA 2

**Zmiany właściwości fizyczno-mechanicznych  
badanych piaskowców po zabiegu wzmocnienia strukturalnego**

Typ piaskowca	Parametr	przed impregnacją	po impregnacji			
			KSE300		KSE300 + FWS	
A	$n_w$ [%]	9,1	7,1	-22%	5,9	-35%
B		7,5	6,9	-5%	2,5	-63%
A	$R_c$ [MPa]	65,94	78,00	18%	83,28	26%
B		84,85	94,53	11%	91,19	7%
A	$V_p$ [m/s]	3798	4090	8%	4070	7%
B		3355	4219	26%	4162	24%

#### 4. Ocena odporności badanych piaskowców poddanych wzmocnieniu strukturalnemu na krystalizację soli

Podczas badania na krystalizację soli w trakcie kolejnych cykli nasączenia i suszenia, począwszy od cyklu 5, widoczna była nieznaczna zmiana powierzchni próbek nieimpregnowanych. Zaobserwowano wypadanie ziaren mineralnych i w efekcie powstanie ubytków na powierzchni badanych piaskowców (w przypadku jednej z próbek zaobserwowano odspojenie się górnej przypowierzchniowej warstwy — rys. 2a). To samo zjawisko, ale w dużo mniejszej skali zaobserwowano również na próbkach poddanych strukturalnemu wzmocnieniu (w jednym przypadku stwierdzono odspojenie 2–3 mm zaimpregnowanej warstwy równoległe do powierzchni próbki — rys. 2e). Od tego momentu zwiększała się wraz z każdym kolejnym



**Rys. 2.** Zdjęcia próbek poddanych testowi na krystalizację soli: a, b, c, d) próbki kontrolne (nieimpregnowane); e, f, g, h) próbki wzmocnione strukturalnie; i, j, k, l) próbki wzmocnione i hydrofobizowane. Kolumna I w każdym typie obrazuje wygląd próbek w momencie pojawienia się pierwszych objawów osypywania się powierzchni, kolumna II – po zakończonym teście

cyklem chropowatość, następowało usuwanie mniej odpornych ziaren i osłabienie spoiwa. Wierzchnia strefa, najbardziej narażona na sól krystalizującą między poszczególnymi ziarnami, przybrała charakter cukrowaty. Początkowo ostre i wyraźne krawędzie uległy zaokrągleniu.

Po finalnym przepłukaniu próbek wodą stwierdzono ubytki masy od 1,63–6,5% dla próbek nie impregnowanych, od 0,7–3,11% dla próbek poddanych strukturalnemu wzmocnieniu, natomiast dla próbek dodatkowo hydrofobizowanych makroskopowo nie zauważono żadnych zmian, a pomiary masy wykazały minimalny jej spadek od 0,01–0,02% (tabela 3).

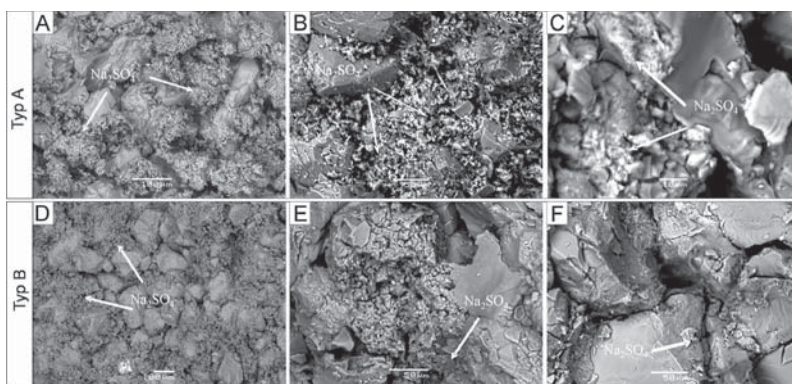
TABELA 3

**Zmiany masy badanych piaskowców po teście krystalizacji soli (średnie dla 4 pomiarów)**

Preparat	Ubytek masy [%]	
	Typ A	Typ B
—	–6,50%	–1,63%
KSE300	–3,11%	–0,70%
KSE300+FWS	–0,02%	–0,01%

Pomimo zaobserwowanych makroskopowo zmian powierzchni zaimpregnowanych próbek pomiary masy wykazały tylko jej niewielkie straty. Zjawisko to mogło być powodem wnikięcia soli z roztworu, głęboko do wnętrza materiału skalnego i jej krystalizacji w istniejących pustkach. Ubytki spoiwa i ziaren mineralnych kompensowane były powstawaniem nowych związków o większym ciężarze.

Obserwacje w SEM potwierdziły wspomniane zmiany wykazując obecność w przestrzeni porowej jak i na powierzchni badanych piaskowców kryształów tenardytu o pokroju izometrycznym w formie licznych skupień tworzących agregaty (rys. 3). Podobne zjawisko zaobserwowali Rodriguez–Navarro i in. (2000). Autorzy wspominają, że jest to efekt dehydratacji mirabilitu [7].



**Rys. 3.** Obraz SEM piaskowców nasyconych siarczanem sodu. Widoczne kłaczki tenardytu tworzące większe skupienia (agregaty): kolumna: I — próbki kontrolne; II — po wzmocnieniu strukturalnym; III — po wzmocnieniu i hydrofobizacji

Do analizy postępu degradacji zastosowano badania nieniszczące (ultradźwiękowe). Ujawniły one zmianę struktury wewnętrznej badanych skał podczas kolejnych cykli badawczych. W przypadku próbek kontrolnych jak i wzmocnionych strukturalnie, zauważono ogólny spadek prędkości fali związany najprawdopodobniej z częściowym rozpuszczeniem spoiwa i powstaniem defektów wewnętrznych. Po kolejnych cyklach w niektórych próbkach zauważono lokalny wzrost prędkości fali, który mógł być spowodowany wypełnianiem pustek przez wykryształizowaną sól i zwiększaniem w ten sposób szczelności skały przy jednoczesnym zwiększaniu masy. Po zakończonym teście wyliczono wskaźnik zmian  $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ , obliczany ze wzoru [2]:

$$B = \frac{V_{px} - V_{pps}}{V_{pps}} \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

- $B$  — wskaźnik zmiany prędkości fali podłużnej [%],
- $V_{px}$  — prędkość propagacji fali podłużnej po krystalizacji soli [m/s],
- $V_{pps}$  — prędkość fali podłużnej w stanie powietrzno–suchym [m/s].

Na jego podstawie uzyskano procentowe wielkości zmian prędkości fali po badaniu wpływu krystalizującej soli (tabela 4). Spadek prędkości fali ultradźwiękowej dla próbek nieimpregnowanych wyniósł od 6,12–6,68%, dla próbek wzmocnionych strukturalnie od 9,01–11,46% i dla próbek dodatkowo hydrofobizowanych zdecydowanie najmniej od 0,11–1,59%.

TABELA 4  
**Zmiany prędkości fali podłużnej badanych piaskowców po teście krystalizacji soli (średnie z 4 pomiarów)**

Preparat	Wskaźnik $B_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$	
	Typ A	Typ B
—	-6,68%	-6,12%
KSE300	-11,46%	-9,01%
KSE300+FWS	-0,11%	-1,59%

## 5. Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych testów stwierdzono, że ciśnienie wygenerowane krystalizacją siarczanu sodu w przestrzeni porowej, w wyniku cyklicznie powtarzającej się hydratacji i dehydratacji soli, miało największy wpływ na strukturę próbek nieimpregnowanych (następowało odpadanie przypowierzchniowych warstw i rozpad ziarnisty materiału). Stąd wniosek, że piaskowce sztywniejsze charakteryzują się brakiem odporności na krystalizujący siarczan sodu. Mniej negatywne działanie powodował siarczan sodu w próbkach wzmocnionych strukturalnie, powodując jedynie zaokrąglenie krawędzi i wypadanie pojedynczych

ziaren. Ponadto w przypadku jednej próbki zaobserwowano, że nierównomierne rozłożenie produktów kondensacji estrów kwasu krzemowego (KSE300) w strukturze kamienia, związane z rozdziałem fazowym preparatu, może mieć negatywny wpływ podczas wspomnianych testów (odspajanie zaimpregnowanej warstwy równoległej do powierzchni próbki). Najbardziej odporne okazały się próbki wzmocnione strukturalnie i dodatkowo hydrofobizowane, w których nie zaobserwowano przejawów wykruszania się składników skały.

Zastosowanie KSE300 do wzmocnienia kamienia nie uodporniło wprawdzie całkowicie badanych piaskowców na niszczące działanie soli, ale spowodowało, że ich odporność w stosunku do stanu pierwotnego poprawiła się. Najkorzystniejszym wydaje się zastosowanie po zabiegu wzmacniania strukturalnego środka hydrofobizującego. Zabezpiecza on kamień przed wnikaniem wody wraz z rozpuszczonymi w niej szkodliwymi solami ograniczając w dużym stopniu postęp degradacji.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają także na stwierdzenie, że większym zmianom uległ piaskowiec przeobrażony (typ A). Może to być związane z obecnością w jego strukturze większej ilości porów mniejszych (tabela 1). Badania m.in. S. Yu i C. T. Oguchi [9] wykazały, że przy zbliżonej porowatości całkowitej kamienie posiadające więcej mikroporów absorbują więcej soli, a zatem są bardziej podatne na zniszczenie wywołane jej krystalizacją.

## LITERATURA

- [1] *Lukaszewicz J. W.*: Badania i zastosowanie związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych. Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń, 2002
- [2] *Pinińska J.*: Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał. Część IV. Karpaty fliżowe, Tom 7. Zakład Geomechaniki, Wydział Geologii UW, Warszawa, 2003
- [3] PN-EN 12370. Metoda badania kamienia naturalnego. Oznaczenie odporności na krystalizację soli
- [4] *Rembiś M.*: Wpływ impregnacji związkami krzemooorganicznymi piaskowców stosowanych w pionowych okładzinach kamiennych na ich odporność wobec siły wrywającej bolec kotwy. Biuletyn PIG 439/2; 2010, s. 441–446
- [5] *Rembiś M., Smoleńska A.*: Deterioracja oraz rekonstrukcja piaskowców i wapieni z obiektów zabytkowych. Świat Kamienia, Nr 3 (16), 2002, s. 108–110
- [6] *Rembiś M., Smoleńska A.*: Odporność wybranych piaskowców karpaccich na krystalizację soli i zmiany mikrostruktur. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 26, Zeszyt 1, Kraków, 2010
- [7] *Rodriguez-Navarro C., Doehne E., Sebastian E.*: How Does Sodium Sulfate Crystallize? Implications for the Decay and Testing of Building Materials. Cement and Concrete Research 30, 2000, pp. 1527–1534
- [8] *Smoleńska A., Rembiś M.*: Podatność wybranych piaskowców na ich strukturalne wzmacnianie. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 19, Zeszyt 3, Kraków, 2003, s. 5–15
- [9] *Yu S., Oguchi C.T.*: Is Sodium Sulphate Invariable Effective in Destroying Any Type of Rock. [w:] Prikrýl R., Torok A. (red.), Natural Stone Resources for Historical Monuments, London, Geological Society, Special Publication 33, 2010