

Małgorzata LABUS

Instytut Geologii Stosowanej, Politechnika Śląska, Gliwice

CHARAKTERYSTYKA PRODUKTÓW WIETRZENIA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH NA PRZYKŁADZIE XVI-WIECZNEGO BUDYNKU Z SANGERHAUSEN

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań pięciu próbek materiałów budowlanych pobranych z wnętrza XVI-wiecznego budynku. Cztery z nich to próbki piaskowców kwarcowych, drobno- i średnioziarnistych. W zewnętrznych strefach są one bardzo silnie zwietrzałe - występują łuszczące i odpajające się powłoki. Jedna z próbek jest materiałem sztucznym – zaprawą murarską. W badanych próbkach stwierdzono obecność soli rozpuszczalnych w wodzie: gipsu, kizerytu, halitu, sylwinu, chloromagnezytu i hydrofilitu. Najwyższą zawartość gipsu wykazuje próbka piaskowca o spoiwie węglanowym. Próbka pochodząca z podłogi budynku, jako najbardziej narażona na podciąganie kapilarne zmineralizowanych wód gruntowych, wykazuje największe zanieczyszczenie chlorkami.

BUILDING MATERIALS WEATHERING PRODUCTS CHARACTERISTIC - CASE OF 16TH CENTURY BUILDING IN SANGERHAUSEN (GERMANY)

Summary. The work presents investigation results of five samples of building materials taken from the inside of 16th century building. Four of them are samples of quartz sandstones, fine- and medium-size grained. In the outer parts they are significantly weathered, what is visible thanks to peeling off and rebounding crusts. One of the samples is mortar. In the analysed samples the presence of the water soluble salts were determined: gypsum, kieserite, halite, sylvine, chloromagnesite and hydrofilitu. The richest in gypsum is sample of sandstone with carbonate binder. The sample collected from the floor of the building is subjected to capillary rise, and this is the reason of reach chlorides content.

1. Wstęp

Przebieg procesów wietrzenia, zachodzących w skałach, uzależniony jest nie tylko od czynników zewnętrznych, ale również od charakterystyki litologicznej skały, w tym od składu chemicznego i mineralnego, struktury i tekstury skały, porowatości i obecności mikro- i makropęknięć [3, 8, 9]. W przypadku skał użytych jako materiał budowlany duże znaczenie mają zmiany mikroklimatyczne i rodzaj ekspozycji elementów architektonicznych (tj. stopień nasłonecznienia, osłonięcia od deszczu, zawilgocenia przez podciąganie kapilarne z gruntu itp.) [1, 2].

W poniższej pracy przedstawiono wyniki analiz przeprowadzonych na próbkach materiałów budowlanych (głównie piaskowców i jednej próbce zaprawy), pochodzących z wnętrza XVI-wiecznego budynku z Sangerhausen (Niemcy). Oznacza to, iż w analizowanym przypadku wpływ warunków zewnętrznych (zanieczyszczenia powietrza, nasłonecznienia, omywania wodami opadowymi) nie jest znaczący. Jedynie w przypadku próbki pochodzącej z posadzki może mieć wpływ podciąganie kapilarne.

2. Skład mineralny

Próbki, w postaci rdzeni o średnicach 60 mm, zostały pobrane z wnętrza budynku. Opisane zostały nazwami oznaczającymi miejsce ich pobrania (element budowlany). Oznaczono je numerami od 1 do 5 w następujący sposób: 1 - brama, 2 - podłoga, 3 - parapet, 4 - cokół, 5 - parapet (cienka płytką zaprawy murarskiej).

Z próbek zostały wykonane preparaty do badań: mikroskopowych, rentgenograficznych, chemicznych i nasiąkliwości. W celu określenia składu mineralnego próbki zostały opisane makroskopowo i mikroskopowo. Badania mikroskopowe zostały przeprowadzone w świetle przechodzącym przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego typu "Axioskop" firmy Zeiss. Zastosowanie metody analizy obrazu (analyzer KS300 firmy Zeiss) pozwoliło na określenie porowatości skał i próbki zaprawy [4, 5].

Próbka 1 to piaskowiec drobnoziarnisty o teksturze bezładnej, porowatej. Zewnętrzne powierzchnie są dość dobrze zachowane. W obrazie mikroskopowym w spoiwie widoczny jest przede wszystkim wtórnie wykrystalizowany kalcyt, wśród minerałów ilastych niewielkie ilości glaukonitu oraz związki żelaza. Okruchy kwarcu, muskowitu i innych skał są słabo wysortowane i słaboobtoczone. Skała jest silnie porowata (19,44%).

Analiza planimetryczna wykazała w próbce 1 zawartość: kwarcu - 68.7%, skaleni alkalicznych - 2.3%, biotyту - 1%, okruchów skał - 1.2%, spoiwa - 26.8%.

Próbka 2 charakteryzuje się barwą różowo-szara, strukturą psamitową średnioziarnistą, teksturą zwięzłą i bezładną. Mikroskopowo można zaobserwować słabe wysortowanie ziarn tego piaskowca; wielkości okruchów wahają się od 0,02 do 1 mm. Można tu wyróżnić dwie generacje okruchów kwarcu, z których jedna jest skatakłazowana - wykazuje silne wygaszanie faliste. Skalenie alkaliczne są silnie zdegradowane, o zmętniałej powierzchni, często ulegające kaolinityzacji. Procesowi temu towarzyszy powstawanie serycytu. W spoiwie widoczne również nieprzezroczyste, ciemnobrunatne związki żelaza. Stąd też spoiwo tej skały można określić jako serycytowo-ilasto-żelaziste.

Analiza planimetryczna wykazała następujący udział procentowy składników: kwarc - 52.1%, skalenie alkaliczne - 6.7%, okruchy skał - 18.5%, muskowit - 2.4%, spoiwo - 20.3%.

Porowatość skały wynosi 15,64%.

Próbka 3 ma cechy makroskopowe zbliżone do próbki 2. Barwa różowo-szara. Struktura psamitowa drobnoziarnista. Tekstura zwięzła i bezładna. W porównaniu do próbki oznaczonej numerem 2 zaznacza się nieco większy udział spoiwa (również serycytowo-ilasto-żelazistego). Porowatość wynosi 14,92%.

Analiza planimetryczna wykazała następujący udział procentowy składników: kwarc - 49.8%, skalenie alkaliczne - 6.6%, okruchy skał - 15.4%, muskowit - 1.8%, spoiwo - 26.4%.

Próbka 4 ma czerwonawą barwę, strukturę psamitową, gruboziarnistą. Miejscami widoczne są intraklasty skały o strukturze aleurytowej, o rozmiarach dochodzących do kilkunastu milimetrów. Tekstura bezładna, silnie porowata. W obrazie mikroskopowym widoczne jest silne skatakłazowanie niektórych ziarn kwarcu. W ich obrębie sporadycznie widoczne wrostki muskowitu. Spoiwo można określić jako żelazisto-ilasto-serycytowe. Procentowy udział składników jest następujący: kwarc - 57.8%, muskowit - 4.7%, okruchy skał - 13.3%, spoiwo - 24.2%. Porowatość: 17,20%.

Próbka 5 jest to cienka płytką (ok. 5 mm) zaprawy murarskiej, pokryta jednostronnie złuszczającą się powłoką farby. Z drugiej strony, widoczne są fragmenty czerwono-różowego piaskowca, bardzo silnie związanego zaprawą. Próbka ma barwę ciemnoszara, jest silnie porowata (25,56%). Mikroskopowo widoczne jest bardzo silne zróżnicowanie wśród okruchów skał znajdujących się w spoiwie węglanowo-ilastym. Oprócz okruchów kwarcu widoczne są tu okruchy skał magmowych i ciemnych skał osadowych o strukturze aleurytowej.

3. Badania rentgenograficzne

Rozpoznanie składu fazowego próbek zostało przeprowadzone również na podstawie wyników rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Do badań zastosowano dyfraktometr HZG-4, wykorzystując monochromatyczne promieniowanie $\text{CuK } \alpha$ z filtrem Ni. Dyfraktogramy obejmowały zakres $5\text{-}35^\circ 2\theta$.

Poniżej podano skład próbek określony na podstawie analizy rentgenowskiej [6, 7]. Niektóre minerały udokumentowane są na dyfraktogramach jednym lub kilkoma pikami, niewystarczającymi do jednoznacznego stwierdzenia obecności tych minerałów w próbce. W takich przypadkach oparto się również na wynikach analizy mikroskopowej, a w poniższym zestawieniu minerał taki oznaczono znakiem: (?).

Próbka 1: kwarc, dolomit, kalcyt, skaień potasowy (?),

Próbka 2: kwarc, muskowitz, illit,

Próbka 3: kwarc, skaień potasowy (?), muskowitz (?),

Próbka 4: kwarc, kaolinit, muskowitz (?),

Próbka 5: kwarc, dolomit, kalcyt.

Analiza rentgenograficzna nie ujawniła obecności składników wtórnych w badanych próbkach.

4. Ilościowa analiza soli rozpuszczalnych w wodzie

Badania wykonano na eluatach, uzyskanych z próbek piaskowców i zaprawy, w teście wymywalności.

Składniki rozpuszczalne znajdujące się w próbkach zostały wymyte przy zastosowaniu wody destylowanej w warunkach quasi-dynamicznych. Przez odwirowanie oddzielono składniki nierozpuszczalne, które nie przeszły w warunkach testu do roztworu wodnego.

Dla uzyskanych wyciągów wodnych wykonano oznaczenia następujących wskaźników: twardość ogólna i twardość węglanowa. Ponadto oznaczono zawartości anionów: $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{Cl}^-]$, $[\text{HCO}_3^-]$ i kationów: $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{Mg}^{2+}]$, $[\text{Na}^+]$, $[\text{K}^+]$.

W tabeli I przedstawiono wyniki testu wymywalności.

Tabela 1

Wyniki analiz chemicznych wyciągów wodnych uzyskanych z próbek skał [mval/dm³]

Próbka	1	2	3	4	5
twardość ogólna	23,20	10,40	10,80	6,40	22,40
twardość węglanowa	2,40	0,70	1,00	0,40	2,50
SO ₄ ²⁻	12,25	1,02	4,29	3,02	6,38
Cl ⁻	0,40	6,40	0,60	1,00	0,40
HCO ₃ ⁻	2,39	0,70	1,00	0,40	2,49
Ca ²⁺	21,60	8,40	8,00	6,00	20,40
Mg ²⁺	1,60	2,00	2,80	0,40	1,60
Na ⁺	0,25	2,30	0,40	0,70	0,20
K ⁺	0,10	1,20	0,20	0,25	0,15

Jak widać z powyższego zestawienia, w próbkach występuje najwięcej jonów wapnia Ca²⁺ (szczególnie w próbkach 1 i 5), co wiąże się z podwyższonymi zawartościami anionów, takich jak: SO₄²⁻ i HCO₃⁻.

Poniżej (tab.2) przedstawiono zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie, oszacowane na podstawie wyników zawartych w tabeli 1.

Tabela 2

Zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie [ppm] w próbkach skał, oszacowane na podstawie testu wymywalności

substancja		1	2	3	4	5
węglan	kalcyt CaCO ₃	2393	698	998	400	2494
	gips CaSO ₄ ·2H ₂ O	9184	878	1251	2249	4133
siarczany	kizeryt MgSO ₄ ·H ₂ O	1084	-	1958	280	1083
	halit NaCl	146	1346	234	410	116
chlorki	sylwin KCl	75	896	149	187	112
	chloromagnezyt MgCl ₂	24	963	-	-	25
	hydrofilit CaCl ₂	-	483	-	28	-
	nadmiar Ca ²⁺	1236	1026	913	707	2130

Dla wszystkich próbek widoczny jest znaczny nadmiar jonu Ca²⁺. W przypadku próbki 5 (zaprawy), gdzie nadmiar ten jest największy, może on być związany z występowaniem wapnia w próbce w postaci Ca(OH)₂. We wszystkich przypadkach pamiętać należy o tym, że test wymywalności ze względu na długotrwałą procedurę może być obarczony błędem, wynikającym z uwolnienia pewnej ilości zdysocjowanego HCO₃⁻. Część jonów wapnia mogła

więc wchodzić w skład kalcytu (większej ilości niż wykazano w tabeli 2), część natomiast mogła być związana z nieoznaczonymi tu anionami, np. NO_3^- .

Podany w tabeli 2 skład jest pewnym przybliżeniem, zwłaszcza że wiele wymienionych w tabeli substancji może ulegać, w zależności od warunków zewnętrznych, hydratacji bądź dehydratacji. Stopień uwodnienia soli zależy nie tylko od pory roku czy chwilowych wahań pogody, ulega również zmianie w trakcie przygotowania próbek do analizy [7,8,9].

Kalcyt (CaCO_3), występujący w znacznych ilościach zwłaszcza w próbce 1 (w spoiwie piaskowca) i w próbce 5 (zaprawie), jest ich naturalnym składnikiem i nie można go traktować jako zanieczyszczenie. Pozostałe sole wymienione w tabeli 2 są składnikami wtórnymi, których występowanie związane jest z wietrzeniem skał, spowodowanym np. zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego lub kapilarnym podciąganiem zmineralizowanych wód gruntowych. Zwłaszcza próbka 2 (pochodząca z podłogi) w znacznym stopniu zanieczyszczona jest chlorkami. Przyczyną jest prawdopodobnie wspomniane podciąganie kapilarne z gruntu.

Najwyższą zawartość gipsu wykazuje próbka 1 ze względu na znaczną naturalną zawartość węglanów w spoiwie. W przypadku piaskowców o spoiwie węglanowym proces krystalizacji gipsu jest bardziej niszczący niż dla skał czysto węglanowych, np. wapieni. Obecności gipsu nie zaobserwowano w tej próbce w trakcie badań mikroskopowych, prawdopodobnie wskutek wypłukania tego minerału podczas przygotowywania szlifu.

5. Badanie szybkości kapilarnego podciągania wody i nasiąkliwości

Dla zdolności kapilarnego podciągania wody istotne znaczenie ma skład litologiczny skały (szczególnie spoiwa) i jej tekstura.

Badania przeprowadzono na wyciętych sześciennych próbkach o boku 4 cm. W przypadku próbki 5, ze względu na jej pierwotny kształt (w formie plastra o grubości około 5 mm) wycięto płaską próbkę o wysokości 4 cm. Próbki zostały zanurzone w wodzie destylowanej do wysokości 10 mm. Zachowując stały poziom wody w naczyniu, mierzono czas jej wznoszenia się. Wyniki podano w tabeli 3.

W przypadku próbki 4 widoczna była różnica wielkości podciągania kapilarnego w zewnętrznej zwietrzalej strefie próbki. W strefie tej o szerokości około 6 mm już po 1 godzinie woda została podciągnięta na całą wysokość próbki, tj. do wysokości 4 cm.

W przypadku próbki 5 wyraźnie widoczne są stosunkowo wysokie wartości podciągania kapilarnego. Nie są one jednak wiarygodne ze względu na kształt próbki.

Tabela 3

Wysokość podciągania kapilarnego wody w próbkach skał [mm]

Czas	1	2	3	4	5
5 min	5	5	2	3	8
10 min	6	8	4	5	12
20 min	6	11	5	6	20
30 min	7	12	5	7	22
1 h	9	15	7	9	37
2 h	9	15	7	9	38
2h 30 min	10	16	9	10	40
3h	10	16	10	12	40

Oznaczanie nasiąkliwości skał wodą zostało przeprowadzone w oparciu o Polską Normę PN-85/B-04101. Do badań przygotowano próbki jak dla badań podciągania kapilarnego. Wyniki badań podano w tabeli 4.

Tabela 4

Masy substancji wymytych z próbek skał [mg/kg]

Próbka	1	2	3	4	5
m_w	10,82	7,91	3,90	2,60	9,50

Największą wartość nasiąkliwości wykazuje próbka 5, co spowodowane jest jej budową (jest to próbka zaprawy), jak również nieodpowiednim do tego typu badań kształtem.

6. Podsumowanie

Przebadano pięć próbek materiałów budowlanych pobranych z wnętrza XVI-wiecznego budynku. Cztery z nich to próbki piaskowców kwarcowych, drobno- i średnioziarnistych. W zewnętrznych strefach są one bardzo silnie zwietrzałe - występują łuszczące i odpajające się powłoki. Szczególnie dotyczy to próbki 1 pochodzącej z bramy. Próbka oznaczona numerem 5 jest odmienna od pozostałych ze względu na kształt (cienka płytko o grubości ok. 5 mm) i na charakter (sztuczne spoiwo murarskie).

Zestawiając wyniki powyższych badań, można przedstawić krótką charakterystykę analizowanych próbek:

Próbka 1 charakteryzuje się najwyższą, spośród próbek piaskowców, wartością nasiąkliwości wagowej, co spowodowane jest jej znaczną porowatością. Obecność węglanów

w spoiwie (kalcytu i dolomitu) wpływa na znaczne zasolenie. Szczególnie dużo występuje tu gipsu, co z kolei powoduje łuszczenie się zewnętrznych partii skały.

Próbka 2 jest to zwięzły piaskowiec średnioziarnisty. Skalenie alkaliczne, wchodzące m.in. w jego skład, silnie wietrzeją, przechodząc w minerały ilaste. Charakteryzuje się ona największą prędkością podciągania kapilarnego spośród wszystkich badanych próbek piaskowców. Ta cecha, a także fakt, iż próbka 2 jest fragmentem podłogi, sprawiają, iż jest ona najsilniej zanieczyszczona chlorkami.

Próbka 3 pod względem petrograficznym wykazuje największe podobieństwo do próbki 2. Wśród składników rozpuszczalnych w wodzie stwierdzono jednak znacznie mniejszy udział chlorków, większy natomiast udział siarczanów. Wynika to prawdopodobnie z miejsca pobrania próbki (parapet) - bardziej narażonego na wpływ czynników atmosferycznych, mniej natomiast na wpływ roztworów podciąganych z gruntu.

Próbka 4 jest to gruboziarnisty piaskowiec z intraklastami o wielkościach dochodzących do kilkunastu milimetrów. Znaczny udział minerałów ilastych w spoiwie powoduje, iż skała łatwo się ściera (brudzi palce). Wśród składników rozpuszczalnych w wodzie największy udział ma gips.

Próbka 5 to cienka płytką zaprawy murarskiej. Charakteryzuje się ona bardzo dużą porowatością. Stąd też (oraz z charakterystycznego kształtu próbki) wynika bardzo wysoka nasiąkliwość i szybkość podciągania kapilarnego. Ze względu na to, że jest to materiał sztuczny, trudno określić, jaki udział wśród soli rozpuszczalnych w wodzie stanowią składniki pierwotne, a jaki wtórne.

7. Wnioski

1. Badane skały (piaskowce) w partiach zewnętrznych są silnie zwiertzałe, co widoczne jest makroskopowo – w postaci zewnętrznych łuszczących się i odpajających powłok.
2. Stwierdzono występowanie soli rozpuszczalnych w wodzie, będących produktami wietrzenia badanych skał. Należą do nich: gips, kizeryt, halit, sylwin, chloromagnezyt i hydrofilit.
3. Próbką pobrana z podłogi budynku w największym stopniu zanieczyszczona jest chlorkami. Przyczyną jest podciąganie kapilarne zmineralizowanych wód gruntowych.
4. Próbką pochodząca z parapetu – elementu wystawionego na wpływ atmosfery jest w znacznym stopniu zanieczyszczona siarczanami.

5. Najwyższą zawartość gipsu – czynnika powodującego rozsadzanie skały – wykazuje próbka piaskowca o spoiwie węglanowym.
6. Największą wartość nasiąkliwości wykazuje próbka zaprawy. Spośród piaskowców największą nasiąkliwością charakteryzuje się skała o największej porowatości.

LITERATURA

1. Andriani G.F., Walsh N.: Fabric, porosity and water permeability of calcarenites from Apulia (SE Italy) used as building and ornamental stone, *Bull. Eng. Geol. Env.* 62, 2003, p.77-84.
2. Domasłowski W. (red.): Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych. UMK, Toruń 1993.
3. Fitzner B., Kownatzki R.: Porositatseigenschaften und Verwitterungsverhalten von sedimentaren Naturwerksteinen. *Bauphysik* 13, 1991, s.111-119.
4. Labus M.: Computer image analysis in clastic rocks porosity measurement, *Terra Nostra, Schriften der Alfred-Wegener-Stiftung* 03/2002, 8th Annual Conference of IAMG, s.361-366, Berlin 2002.
5. Labus M.: Wykorzystanie komputerowej analizy obrazu do badania własności porozymetrycznych piaskowców górnego karbonu. *Arch. of Mining*, 49, z.1.,2004, s.71-84.
6. Michiejew W.I.: Rentgienometriczieskij opriedielitel mineralow. Moskwa 1957.
7. Mineral Powder Diffraction File: Int.Centre for Diffraction Data, 1986.
8. Mirwald P.W., Zallmanzig J.: The influence of air pollution on natural stone. *Goldschmidt Informiert* 1/86, 1986, p.10-19.
9. Visser H., Brüggerhoff St., Skalli M., Mirwald P.W.: Stone deterioration of the Werner Chapel in Bacharach (Rhine), VIth Int. Congr. of Deterioration and Conservation of Stone, Toruń 1988.

Recenzent: Prof. dr hab. Janusz Janeczek