Małgorzata LABUS Politechnika Śląska, Gliwice

# HYDROCHEMICZNY MODEL DETERIORACJI PIASKOWCÓW CIOSOWYCH

**Streszczenie.** Przeprowadzone badania, za pomocą geochemicznego symulatora *The Geochemist's Workbench 7*, miały na celu przybliżone określenie efektów wpływu niszczących czynników otoczenia na piaskowce ciosowe stosowane jako materiał budowlany. Miały one na celu określenie związków pomiędzy właściwościami petrofizycznymi, petrologicznymi oraz charakterystykami kinetycznymi składników budulca a jego degradacją pod wpływem wód opadowych o określonym składzie. Badania modelowe przeprowadzono dla dwu typów piaskowca kredowego – ze złoża Rakowiczki oraz Długopole.

pod wpływem wod opadowych o okresionym składzie. Badania modelowe przeprowadzono dla dwu typów piaskowca kredowego – ze złoża Rakowiczki oraz Długopole. Model krótkotrwałych reakcji kinetycznych wietrzenia surowców piaskowcowych z analizowanych złóż dowodzi, iż zobojętnienie kwaśnego odczynu wód opadowych związane jest z rozkładem minerałów węglanowych, a jego skala uzależniona jest od relatywnego udziału tych składników. Wielkość cementacji przestrzeni porowej na etapie odparowania okazała się znacznie wyższa dla surowca o większej porowatości, zawierającego w swym składzie anhydryt.

# HYDROCHEMICAL MODEL OF DETERIORATION OF QUADER SANDSTONES

**Summary**. The modelling, conducted with use of geochemical simulator *The Geochemist's Workbench* 7, estimated the influence of destroying environmental factors for quader sandstones used as a building material. The aim of the research was to examine the atmospherical water influence on stone building material of determined petrophysical, petrological and kinetic characteristic. Models of rock-water interactions were created for two types of quader sandstones, sampled from Rakowiczki and Długopole deposits (Lower Silesia).

Modelling the short-time sandstone weathering reactions prove that neutralization of acid reaction is connected to the decomposition of carbonate minerals, and the scale of the process is related to the content of the reactants. Cementation of pore space during the evaporation

cycle was greater for the rock of high porosity. The reason of this phenomenon is the presence of anhydrite in the sample.

## 1. Wstęp

Wietrzenie piaskowców jest zagadnieniem podejmowanym już od ponad stu lat, początkowo w odniesieniu do warunków naturalnych, a w ostatnich latach głównie pod kątem deterioracji antropogenicznej. Materiały skalne wykorzystywane w budownictwie narażone są na niekorzystne oddziaływanie czynników atmosferycznych, zwłaszcza zanieczyszczeń w środowisku miejskim czy przemysłowym. Intensywność wietrzenia chemicznego uzależniona jest od składu mineralnego skały, jej struktury i tekstury, a także od czynników zewnętrznych. Oddziaływanie wody opadowej z rozpuszczonymi w niej związkami chemicznymi, reagującymi ze składnikami skały, przyspiesza dezintegrację mechaniczną.

Szkodliwe oddziaływanie wód opadowych potęgowane jest przez ewentualne zanieczyszczenia. W atmosferze występują składniki pochodzące z naturalnego obiegu biogeochemicznego w przyrodzie oraz z działalności człowieka. Nawet w znacznych odległościach od bezpośrednich źródeł zanieczyszczeń oddziałują one na materiał skalny wskutek tzw. mokrej depozycji.

W wodach atmosferycznych obecne są substancje pochodzące z rozpuszczania gazów (należą do nich głównie: SO4<sup>-2</sup>, NH4<sup>+</sup>, NO3<sup>-</sup>, HCO3<sup>-</sup>) i fazy stałej zawieszonej w atmosferze (głównie: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>). Zróżnicowanie składu chemicznego wód opadowych zależy m.in. od odległości od akwenów morskich, skali zanieczyszczeń antropogenicznych, sezonowych zmian aktywności biologicznej, warunków morfologicznych i zmian klimatycznych. Przeciętna mineralizacja niezanieczyszczonych wód opadowych nad kontynentami zwykle nie przekracza kilkunastu mg/dm<sup>3</sup>; w ich składzie chemicznym dominują jony siarczanowe, chlorkowe i wapniowe. W opadach zanieczyszczonych substancjami antropogenicznymi, natomiast, największy udział mają jony azotowe i amonowe [5].

Celem podjętych badań modelowych było prześledzenie reakcji zachodzących pomiędzy wodą opadową a skałą, potencjalnym materiałem budowlanym. Modelowanie zostało przeprowadzone na przykładzie kredowych piaskowców ciosowych, pochodzących ze złoża Rakowiczki koło Lwówka Śląskiego oraz złoża Długopole zlokalizowanego w rowie Nysy. Badania modelowe zostały przeprowadzone przy użyciu geochemicznego symulatora The Geochemist's Workbench 7.

## 2. Charakterystyka skał

Do przeprowadzenia modelowania geochemicznego wykorzystano dane petrograficzne dla dolnośląskich piaskowców ciosowych. Wybrano skały z dwóch złóż: Rakowiczek (niecka północnosudecka) i Długopola (niecka śródsudecka).

Złoże Rakowiczki zlokalizowane jest w miejscowości Rakowice Małe w województwie dolnośląskim (rys. 1). Pod względem geologicznym złoże należy do niecki bolesławieckiej, będącej podrzędną jednostką niecki północnosudeckiej. W złożu Rakowiczki eksploatowane są piaskowce górnej kredy (koniaku). Są to piaskowce kwarcowe, drobnoziarniste, dobrze wysortowane o średnim stopniu obtoczenia ziaren. W wyniku przeprowadzonej analizy planimetrycznej w składzie mineralnym stwierdzono obecność ziaren kwarcu (80 – 94%), okruchów skał (do 3%) oraz spoiwa krzemionkowo-ilastego (9 - 12%), sporadycznie z nieznaczną domieszką związków żelaza.



Rys. 1. Lokalizacja złóż Rakowiczki i Długopole Fig. 1. Situation of Rakowiczki and Długopole deposits

Złoże Długopole położone jest w środkowej części rowu Górnej Nysy, w obrębie niecki śródsudeckiej. Eksploatowane w złożu piaskowce należą pod względem stratygraficznym do turonu dolnego. Są to skały o żółtawo-szarej barwie, strukturze drobnoziarnistej i teksturze masywnej. W składzie mineralnym występują głównie kwarc (89-95%) i skałenie (3-9%), przeważnie potasowe, silnie skaolinityzowane. Spoiwo ilasto-krzemionkowe stanowi od 4,5 do 9% składu tych skał.

Skały z obu złóż można zaklasyfikować do piaskowców kwarcowych.

Na podstawie ilościowej analizy rentgenowskiej (metodą wzorca wewnętrznego), wykonanej w Instytucie Nafty i Gazu, w Krakowie określono skład fazowy w obrębie przebadanych próbek. Dla obu złóż, ze względu na niewielkie zróżnicowanie składu w obrębie próbek pochodzących z tego samego złoża, wyniki uśredniono (tab. 2).

## 3. Założenia modelu

Opisane obliczenia nie obejmują przepływu mediów wewnątrz skały, zastosowanej jako element budowli. Model kinetyki reakcji obejmuje dla każdej ze skał dwa etapy, każdy trwający 24 godziny: etap I – pełne nasycanie przestrzeni porowej skały wodą opadową o zakładanym składzie, etap II – całkowite odparowywanie wody wypełniającej pory skały. Do obliczeń zastosowano bazę danych *thermo.dat*, wykorzystującą współczynniki aktywności, obliczone wg rozszerzonego równania Debye-Huckela.

W obliczeniach użyto uproszczonego równania kinetyki reakcji (rozpuszczania/ krystalizacji) wg Lasaga (1984 vide [1]):

$$\mathbf{r}_{\mathbf{k}} = \mathbf{A}_{\mathbf{S}} \mathbf{k}_{\mathrm{T}} \left( 1 - \frac{\mathbf{Q}}{\mathbf{K}} \right), \tag{1}$$

gdzie:

 $r_k$  - tempo reakcji (mol/cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>; rozpuszczanie -  $r_k > 0$ , krystalizacja -  $r_k < 0$ ),

As - reaktywna powierzchnia minerału [cm2],

 $k_T$  - stała reakcji [mol · cm<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>],

Q - iloczyn aktywności,

K- stała równowagi reakcji rozpuszczania.

Tempo reakcji zależy zatem od wartości stałej reakcji (tab.1) oraz od powierzchni właściwej fazy mineralnej (tab. 2). Przyjęto temperaturę reakcji 25°C.

Wartości powierzchni właściwej minerałów obliczono, zakładając model sferyczny ziaren mineralnych, o jednostkowej szorstkości. Przyjęte do obliczeń (na podstawie analizy planimetrycznej) średnice ziaren mineralnych przedstawiono w tab. 2.

Badania modelowe prowadzono przyjąwszy jednostkową objętość matrycy skalnej wynoszącą 10 dm<sup>3</sup>, przy porowatości wynoszącej 19,2% (2,4 dm<sup>3</sup>) w przypadku surowca z Rakowiczek oraz 14,4% (1,7 dm<sup>3</sup>) dla Długopola. Chemizm wód opadowych uwzględnionych w modelowaniu przedstawia tab. 3.

Tabela 1

Stałe tempa reakcji minerałów (w temp. 25°C) uwzględnione w modelowaniu

	Stała reakcji	
Minerał	k <sub>25</sub>	Żródło
	$[mol/m^2s^{-1}]$	
Kwarc	1,26. 10-14	Tester et al., 1994 [9]
Skaleń potasowy	1,00.10-12	Blum, Stillings, 1995 [2]
Kalcyt	1,60 10-09	Svensson, Dreybrodt, 1992 [8]
Albit	1,00. 10-12	Blum, Stillings, 1995 [2]
Kaolinit	1,00. 10-13	Nagy, 1995 [6]
Illit	1,00. 10-13	Knauss, Wolery, 1989 [4]
Dolomit	1,26 · 10-9	(jak syderyt) Steefel, 2001 [7]
Anhydryt	1,00.10-05	Dove, Czank, 1995 [3]

Tabela 2

Skład mineralny i powierzchnie właściwe szkieletu ziarnowego

	Udział składnika		Srednice	Powierzchnia właściwa
Minerał	[% obj.]		ziaren	[g/cm <sup>2</sup> ]
	Rakowiczki	Długopole	[mm]	
Kwarc	96,6	79,0	0,5	4,53
Skaleń potasowy	-	11,0	0,3	7,82
Kalcyt	-	1,0	0,03	73,80
Albit	-	2,0	0,3	7,65
Kaolinit	0,9	3,0	0,002	1156,49
Illit	0,9	3,0	0,002	1085,75
Anhydryt	0,8	-	0,03	67,49
Dolomit	0,8	1,0	0,03	69,81

### Tabela 3

(dane niepubl IMGW Poznań), $pH = 6$				
Parametr	Stężenie [mg/dm <sup>3</sup> ]			
Na <sup>+</sup>	0,23			
$K^+$	0,21			
Ca <sup>2+</sup>	0,9			
Mg <sup>2+</sup>	0,3			
HCO3.	2,7			
Cl	0,7			
SO4 <sup>2-</sup>	0,88			
NH4 <sup>+</sup>	4,1			
NO <sub>3</sub>	3,8			

# 4. Rezultaty obliczeń modelowych

Poniżej przedstawiono rezultaty modelowania reakcji woda-skała dla piaskowców ze złóż Rakowiczki i Długopole.



Rys. 2. Zmiany wartości: a - odczynu oraz b - porowatości matrycy skalnej próbki Rakowiczki na etapie nasycania skały wodą opadową

Fig. 2. Changes in: a - pH, and b - rock matrix porosity (Rakowiczki sample) on the stage of rock saturation with the precipitation water

## Piaskowiec Rakowiczki

Początek etapu nasycania, trwający około 0,06 dnia, charakteryzuje raptowny wzrost porowatości o 4,7 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> (wartość początkowa to 0,192), po jego zakończeniu następuje systematyczny spadek do wartości około 5,7 $\cdot$ 10<sup>-4</sup> poniżej poziomu wyjściowego (rys. 2). Odczyn wód opadowych w reakcji ze skałą wzrasta w czasie 0,25 dnia o 2,2 pH i stabilizuje się na poziomie 8,2 pH (rys. 2).



Rys. 3. Zmiany objętości składników mineralnych w próbce Rakowiczki na etapie nasycania skały wodą opadową

Fig. 3. Changes of rock matrix mineral volume on the stage of rock saturation with the precipitation water (Rakowiczki sample)



Rys. 4. Zmiany objętości składników mineralnych próbki Rakowiczki na etapie odparowywania opadu Fig. 4. Changes of rock matrix mineral volume on the stage of evaporation of the precipitation water (Rakowiczki sample)

Opisany, początkowy wzrost porowatości jest efektem rozkładu anhydrytu. Rozpoczynający się z opóźnieniem (0,06 dnia) proces krystalizacji gipsu odpowiada za odwrócenie trendu zmian, zachodzących w przestrzeni porowej. Rozkład anhydrytu oraz krystalizacja gipsu następują w objętościach odpowiednio 19 i 28 cm<sup>3</sup>. Pozostałe minerały uczestniczą w relatywnie niższych ilościach (o dwa bądź trzy rzędy wielkości) w reakcjach między wodą opadową i matrycą skalną (rys. 3). Rozkład dolomitu powoduje wzrost pH, który zostaje przerwany w momencie zapoczątkowania krystalizacji kalcytu z roztworu porowego.

Po reakcjach etapu I woda porowa i skała tworzą system o nowym (w stosunku do warunków początkowych) składzie. System ten uczestniczy w dalszych reakcjach – etapu II (rys. 4). Za najbardziej znaczące należy uznać przeciwstawne sobie i dążące niemal do bilansu objętości reakcje rozkładu dolomitu i krystalizacji aragonitu oraz krystalizację gipsu i przeciwstawny jej rozkład anhydrytu. Bilans objętości rozkładanych i krystalizujących faz mineralnych wskazuje na proces cementacji około 54,5 cm<sup>3</sup> przestrzeni porowej. W obydwu etapach kwarc oraz minerały ilaste ulegają powolnemu rozkładowi i uczestniczą w reakcjach w nieznacznej objętości.

#### **Piaskowiec Długopole**

W przypadku surowca z Długopola szybki, lecz niewielki wzrost porowatości  $1,0\cdot10^{-6}$  (wartość początkowa to 0,144) trwa 0,25 dnia. Do zakończenia etapu I porowatość wzrasta zaledwie o  $1,3\cdot10^{-4}$  (rys. 5).



Rys. 5. Zmiany wartości: a – odczynu oraz b – porowatości matrycy skalnej próbki Długopole na etapie nasycania skały wodą opadową

Fig. 5. Changes in: a – pH, and b – rock matrix porosity on the stage of rock saturation with the precipitation water (Długopole sample)

Na etapie nasycania następuje wzrost pH o 3,5 wobec pierwotnej wartości. Stabilizacja odczynu wód nasycających przestrzeń porową następuje na poziomie 9,5 pH, po czasie 0,2 dnia (rys. 5).



Rys. 6. Zmiany objętości składników mineralnych w próbce Długopole na etapie nasycania skały wodą opadową Fig. 6. Changes of rock matrix mineral volume on the stage of rock saturation with the precipitation water (Długopole sample)

Wzrost porowatości jest głównie spowodowany rozkładem kalcytu i dolomitu, jego spowolnienie następuje wskutek rekrystalizacji CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, wywołanej przez dostawę jonów Mg<sup>2+</sup> pochodzących z rozkładu illitu (rys. 6).



Rys. 7. Zmiany objętości składników mineralnych w próbce Długopole na etapie odparowywania opadu
Fig. 7. Changes of rock matrix mineral volume on the stage of evaporation of the precipitation water (Długopole sample)

W etapie II istotniejszą rolę odgrywa jedynie krystalizacja dolomitu i kalcytu z odparowywanego roztworu porowego (rys. 7). Bilans objętości rozkładanych i krystalizujących faz mineralnych odpowiada procesowi cementacji zaledwie o około 0,004 cm<sup>3</sup> przestrzeni porowej.

## 5. Podsumowanie

Dla celów opisanego modelowania kinetycznego reakcji wietrzenia piaskowców ciosowych ze złóż Rakowiczki i Długopole skład matrycy skalnej oznaczono metodą rentgenograficzną, natomiast porowatość surowca wyznaczono laboratoryjnie metodą porozymetrii rtęciowej. Zakładana temperatura reakcji wynosiła 25°C, modelowanie prowadzono w dwu etapach, trwających po 24 h. Etap pierwszy odzwierciedlał procesy zachodzące w skale pod wpływem kontaktu z wodą opadową, reprezentującą tereny miejskie, w pełni nasycającą przestrzeń porową; etap drugi służył oszacowaniu efektów całkowitej ewaporacji roztworu wypełniającego pory skały. Dla jednakowych warunków początkowych stwierdzono odmienne zachowanie surowca, pochodzącego z obydwu złóż.

W przypadku piaskowca ze złoża Rakowiczki początek etapu nasycania charakteryzuje raptowny wzrost porowatości o 4,7·10<sup>-4</sup>, po którego zakończeniu następuje systematyczny spadek do wartości około 5,7·10<sup>-4</sup> poniżej poziomu wyjściowego. Odczyn wód opadowych w reakcji ze skałą wzrasta o 2,2 pH. W etapie drugim najbardziej znaczący jest rozkład anhydrytu i przeciwstawna mu krystalizacja gipsu. Bilans objętości reagujących faz mineralnych wskazuje na proces cementacji około 54,5 cm<sup>3</sup> przestrzeni porowej.

Dla surowca z Długopola obserwowany jest w etapie pierwszym niewielki wzrost porowatości o 1,3·10<sup>-4</sup>. Odczyn wód nasycających przestrzeń porową wzrasta o 3,5 pH wobec pierwotnej wartości. W etapie II bilans objętości faz mineralnych odpowiada procesowi cementacji zaledwie około 0,004 cm<sup>3</sup> przestrzeni porowej i jest efektem krystalizacji dolomitu i kalcytu z odparowywanego roztworu porowego.

Model krótkotrwałych reakcji kinetycznych wietrzenia surowców piaskowcowych z analizowanych złóż dowodzi, iż zobojętnienie kwaśnego odczynu wód opadowych związane jest z rozkładem minerałów węglanowych, a jego skala uzależniona jest od relatywnego udziału tych składników w skale. Wielkość cementacji przestrzeni porowej (na etapie odparowania) okazała się znacznie wyższa dla surowca zawierającego w swym składzie anhydryt. Zjawisko to obserwowano dla piaskowca z Rakowiczek, mimo wyższej porowatości i wyższego udziału kwarcu - składnika o niższej reaktywności.

W obydwu analizowanych przypadkach cementacja była także związana z krystalizacją niewielkich objętości minerałów węglanowych.

Uzyskane wyniki umożliwiają oszacowanie wpływu kolejnych parametrów, m.in. składu matrycy skalnej, tempa reakcji i jej efektów (rozpuszczanie albo krystalizacja składników skały oraz zmiany porowatości) na deteriorację analizowanych skał.

### BIBLIOGRAFIA

- 1. Bethke C.M.: Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling, Cambridge University Press, 2008.
- Blum A.E., Stillings L.L.: Chemical weathering of feldspars. [w:] White A.F., Brantley S.L. (Eds.), Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Min. Soc. Am. Rev. Min., 31: 1995, s.291-351.
- Dove P.M., Czank C.A., Crystal chemical controls on the dissolution kinetics of the isostructural sulfates: Celestite, anglesite, and barite, Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 1995, s.1907-1915.
- 4. Knauss, K.G., Wolery, T.J.: Muscovite dissolution kinetics as a function of ph and time at 70° C. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 1989, s.1493–1501.
- 5. Macioszczyk A. (red.): Podstawy hydrogeologii stosowanej. Wyd. Naukowe PWN, Warszawa 2006.
- Nagy, K.L.: Dissolution and precipitation kinetics of sheet silicates. Chem. Weathering Rates Silic. Miner., 31: 1995, s.291–351.
- 7. Steefel C.I.: Crunch. Lawrence Livermore National Laboratory, 2001.
- Svensson U., Dreybrodt W.: Dissolution kineticsof natural calcite minerals in CO2-water systems approaching calcite equilibrium. Chemical Geology. v.10, Amsterdam 1992, s.129-145.
- Tester, J.W., Worley, G.W., Robinson, B.A., Grigsby, C.O., Feerer, J.L.: Correlating quartz dissolution kinetics in pure water from 258 to 625 °C, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 1994, s.2407–2420.

Recenzent: Prof. dr hab. Lidia Chodyniecka