

MODYFIKACJA PRZESTRZENI POROWEJ ZAIMPREGNOWANYCH PIASKOWCÓW SZYDŁOWIECKICH

MODIFICATIONS OF PORE SPACE OF IMPREGNATED SZYDŁOWIEC SANDSTONES

AGNIESZKA KŁOPOTOWSKA¹

Abstrakt. W artykule przedstawiono wyniki analiz porozymetrycznych piaskowca szydłowieckiego, poddanego zabiegom wzmacniania strukturalnego przy użyciu różnych związków krzemoorganicznych, opartych na estrach etylowych kwasu krzemowego. Analizowano dwa rodzaje piaskowca: z obiektu budowlanego z terenu Warszawy i z kamieniołomu w Śmiłowie. Wykształcenie mikrostrukturalne produktów hydrolytycznej polikondensacji po czterotygodniowym okresie sezonowania obserwowano w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM). Utworzony w porach piaskowca żel krzemionkowy obniżył porowatość badanych skał w zakresie od 9 do 24%, jak również zmodyfikował przestrzeń porową. W wyniku impregnacji zmniejszyła się średnica porów badanych piaskowców i jednocześnie poprawiły się parametry fizyczno-mechaniczne tych skał.

Słowa kluczowe: piaskowce szydłowieckie, strukturalne wzmacnianie, żel krzemionkowy, hydrolytyczna polikondensacja.

Abstract. The article presents the results of porosimetric analysis of Szydłowiec sandstone subjected to the procedure of structural strengthening by means of several silica-organic compounds based on ethyl esters of silicic acid. Two types of sandstones were analyzed during the study: the first from a building in Warsaw and the second from the quarry in Śmiłów. Microstructures of hydrolytic polycondensation products after 4 weeks of seasoning were observed using scanning by electron microscope (SEM). Silica gel, which was formed in pores of the sandstones, slightly reduced the porosity of the stones and modified the space of pores. The diameter of pores of the sandstones decreased and the physical and mechanical parameters improved as a result of impregnation.

Key words: Szydłowiec sandstones, structural strengthening, silica gel, hydrolytic polycondensation.

WSTĘP

W zabytkowym budownictwie Warszawy szczególną rolę odgrywają białe, jasnokremowe, czasem jasnoszare piaskowce szydłowieckie, będące najpospolitszą użytkową odmianą piaskowców jurajskich w Polsce (Kozłowski, 1986). Najczęściej spotykane są jako płyty okładzinowe, cokoły czy elementy dekoracyjne. Surowiec ten zawdzięcza powszechność wykorzystania wyjątkowo dobrym cechom, jakimi są łatwość obróbki i eksploatacji. Wiele obiektów budowlanych wykonanych z tego kamienia straciło jednak swoje walory,

ulegając degradacji na przestrzeni lat. W związku z powyższym wielu konserwatorów podejmuje prace, których celem jest zabezpieczenie przed dalszą destrukcją i spowolnienie tempa wietrzenia. Jedną z metod zapobiegających tej destrukcji jest impregnacja wzmacniająca strukturę kamieni (Rembiś, 2010), polegająca na wprowadzeniu w przestrzeń porową odpowiednich preparatów, które mają właściwości wiążące i mogą zastąpić zniszczone spoiwo (Łukaszewicz, 2002). Obecnie większość zabiegów wzmacniających prze-

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa
a.jarzabkiewicz@student.uw.edu.pl

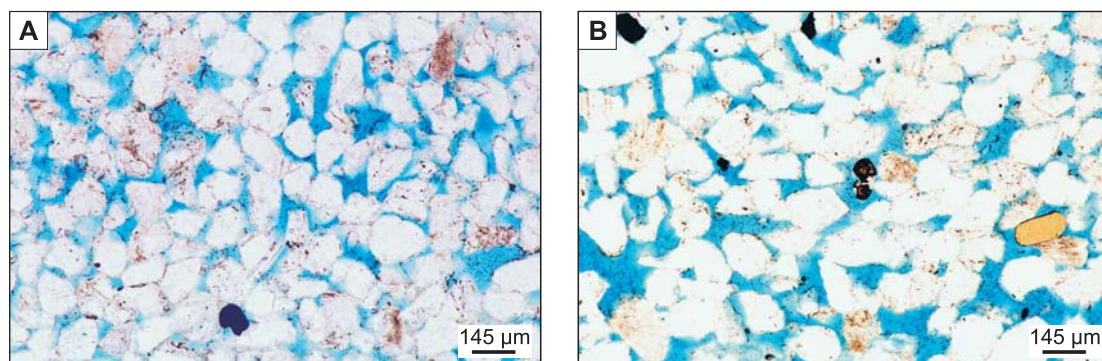


Fig. 1. Obraz mikroskopowy płytek cienkich piaskowców szydłowieckich przy równoległych nikolach: typ A, typ B

Photomicroscopy of thin-section of Szydłowiec sandstones, under normally transmitted light:
type **A** sandstone, type **B** sandstone

prowadzanych jest z użyciem tetraetoksyksylanu (TEOS) bądź też jego oligomerów. Efektem finalnym jest polisiloksanowy żel, który tworzy się w trakcie dwóch równocześnie przebiegających reakcji: hydrolizy grup etoksylogowych z utworzeniem silanoli (reakcję tę często katalizuje katalizator metaloorganiczny) oraz kondensacji grup wodorotlenowych z utworzeniem żelu krzemionkowego (Snethlage, 2011).

Wielu badaczy (Fitzner, Kownatzki, 1991; Mosquera i in., 2002; Andriani, Walsh, 2003; Labus, 2009, 2010) podkreśla fakt, że sposób wykształcenia przestrzeni porowej skał odgrywa kluczową rolę w procesie ich niszczenia. Należy więc przypuszczać, że zmiany, jakie zajądą w porowatej strukturze kamienia pod wpływem impregnacji, mogą mieć istotne znaczenie w ograniczeniu procesu wietrzenia. Dokładne określenie charakteru tych zmian jest podstawą oceny skuteczności konkretnych impregnatów zastosowanych w poszczególnych typach skał (Mosquera i in., 2002).

Tego typu badania przeprowadzono z wykorzystaniem preparatów na bazie etylowych estrów kwasu krzemowego (TEOS) w celu oceny zmian mikrostrukturalnych w zaimpregnowanych piaskowcach szydłowieckich.

Piaskowce szydłowieckie, będące przedmiotem badań, pochodziły z dwóch źródeł: z terenu Domu Dziecka przy ul. Nowogrodzkiej w Warszawie, pobrany z elementu dekoracyjnego schodów (typ A), oraz z kamieniołomu w Śmiłowie, świeży, niezwiędziany materiał o zbliżonym wykształceniu litogenetycznym (typ B). W obu skałach obserwuje się piaskową, bardzo drobną i równoziarnistą strukturę, w której ziarna są jednolicie rozmieszczone. Skały cechuje bardzo duża porowatość, widoczne są liczne, rozległe, dobrze komunikujące się między sobą pory w kształcie wieloboków foremnych (fig. 1). Szczegółowa charakterystyka petrograficzna tych piaskowców została przedstawiona we wcześniejszej publikacji (Kłopotowska, 2011).

METODYKA BADAŃ

Zabieg wzmocnienia strukturalnego wykonano dwoma preparatami produkcji niemieckiej (Remmers), opartymi na estrach etylowych kwasu krzemowego (TEOS) o różnej zawartości substancji czynnej: KSE 300 (100%) oraz KSE OH (75%). Specyfikacje produktów przedstawiono w tabeli 1. Strukturalne nasycenie uzyskano w wyniku zanurzenia próbek w roztworze na głębokość 1 cm i nasycania przez 24 h drogą kapilarną (zabieg wzmocnienia przeprowadzano w upalne lato). Dalsze badania prowadzono po upływie 4 tygodni, podczas których, przy współudziale wody pochodzącej z atmosfery w postaci pary wodnej czy też wody kondensacyjnej zaabsorbowanej w porach kamieni, nastąpiła hydrolityczna polikondensacja, w konsekwencji czego wytworzył się żel krzemionkowy (Łukaszewicz, 2002). Próbkę sezonowano w nieklimatyzowanym pomieszczeniu w tem-

peraturze ok. 25°C. Dodatkowym wariantem badania była hydrofobizacja wybranych próbek za pomocą preparatu Funcosil WS (Remmers, 2007), którą wykonuje się w celu zabezpieczenia kamienia przed wnikaniem wody. Metodyka hydrofobizacji była analogiczna jak wyżej.

Analizy porozymetryczne przestrzeni porowej badanych piaskowców wykonano przy użyciu porozymetru ręciovego PORE SIZER 9320. Metoda ta polega na wstrzykiwaniu w przestrzeń porową skały metalicznej ręciov pod stopniowo zwiększającym się ciśnieniem. W trakcie pomiarów mierzy się objętość porcji ręciov, która została wciśnięta pod coraz większym ciśnieniem w przestrzeń porową skały. Średnice porów, do których włączana jest ręciov, otrzymuje się z równania Washburne'a (1921). Na podstawie analizy krzywych kumulacyjnych wylicza się także szereg parametrów cha-

Tabela 1

Specyfika preparatów użytych do badań
The specification of products used during study

Nazwa preparatu	Przeznaczenie	Natura chemiczna	Rozpuszczalnik	Zawartość substancji czynnej [% wag.]	Gęstość [g/cm ³]	Ilość wytrąconego żelu
KSE 300	wzmacnianie	oligomery tetraetoksyilanu	bez rozpuszczalnika	ok. 99	1	ok. 300 g/l
KSE OH	wzmacnianie	oligomery tetraetoksyilanu	etylometyloketon	ok. 75	0,95	ok. 300 g/l
FUNCOSIL WS	hydrofobizacja	alkiloalkoksylosilan	woda	ok. 10	1	ok. 10% wag.

rakteryzujących strukturę przestrzeni porowej skały, tj. porowatość, powierzchnię właściwą przestrzeni porowej, średnią kapilarną, średnicę progową (średnicę, przy której rozpoczyna się ciągły przepływ mediów przez skałę), a także

gęstość objętościową skały. Badania mikrostruktur powstałych w trakcie impregnacji oraz charakter ich połączenia ze składnikami skały obserwowano w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM).

WYNIKI BADAŃ

Piaskowce szydłowieckie odznaczają się bardzo dobrymi właściwościami zbiornikowymi, na co wyraźnie wskazuje makroporowy charakter wykształcenia przestrzeni porowej. Ponadto cechuje je stosunkowo duża porowatość (17,03–23,97%). Średnio wartości porowatości w obu badanych typach są zbliżone, choć nieco większą wartość osiąga piaskowiec typu A. Może to wynikać z pewnego stopnia przeobrażenia tej skały pod wpływem procesów wietrzeniowych. Przeliczenie zmierzonych parametrów pozwoliło na wykreślenie histogramów dystrybucji porów w obrębie przestrzeni porowej. Można z nich wnioskować o istnieniu domi-

nującego przedziału porów. Utworzony żel krzemionkowy wyraźnie zmodyfikował przestrzeń porową piaskowców, powodując zmniejszenie liczby porów o średnicach w zakresie 10–25 mm na rzecz porów mniejszych 1–10 mm. Przykładowe histogramy wielkości porów przy różnych warunkach impregnacji przedstawiono na [figurze 2](#).

Badania porozymetryczne piaskowców wykazały, że w wyniku przeprowadzenia specjalistycznych zabiegów impregnujących parametry charakteryzujące przestrzeń porową tych skał uległy istotnym zmianom ([tab. 2, 3](#)).

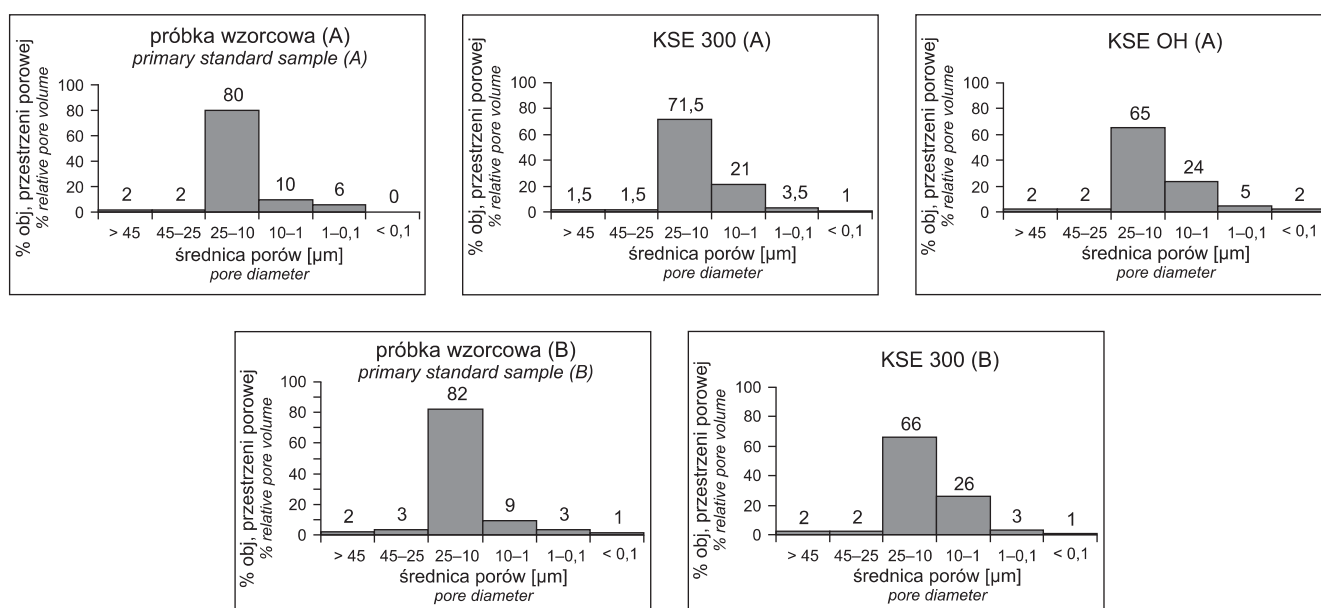


Fig. 2. Histogramy dystrybucji porów piaskowców po impregnacji

Pore size distribution of untreated and treated sandstones

Tabela 2

Parametry porozymetryczne piaskowców szydłowieckich obliczone metodą porozymetrii rtęciowej

Porosimetric parameters of Szydłowiec sandstones by Merkury intrusion porosimetry

Typ	Użyty preparat	Nr próbki	Pow. właściwa [m ² /g]	Porowatość Hg [%]	Pory >1 μm [%]	Średnia kapilarna [μm]	Średnica progowa [μm]	Gęstość szkielet. [g/cm ³]	Gęstość obj. [g/cm ³]
A	Próbka wzorcowa	2	0,141	17,69	94,5	2,49	15	2,45	2,02
		25	0,202	23,97	96	2,38	20	2,62	1,99
		26	0,403	23,27	94	1,15	20	2,63	2,01
	KSE300	5	0,195	15,74	95,5	1,57	18	2,44	2,05
		5a	0,238	16,60	95	1,21	18	2,77	2,31
		6	0,217	16,80	96	1,52	20	2,44	2,03
	KSE300+FWS	10	0,093	19,84	96	4,14	19	2,56	2,05
		20	0,223	21,90	95	1,94	20	2,60	2,03
		21	0,206	21,20	95	2,01	20	2,60	2,05
	KSEOH	14	0,126	20,29	95,5	3,11	18	2,60	2,07
		14a	0,279	20,25	97	1,41	20	2,58	2,06
		15	0,390	18,57	93	0,92	20	2,56	2,08
	KSEOH+FWS	18	0,104	15,14	94	2,81	18	2,44	2,07
		17	0,186	20,63	96	2,17	20	2,59	2,05
		18a	0,275	14,50	97	1,01	20	2,44	2,09
B	próbka wzorcowa	102	0,080	17,03	96	4,17	18	2,47	2,05
		27	0,135	21,86	95	3,14	20	2,65	2,07
		28	0,184	21,70	96	2,28	20	2,65	2,07
	KSE300	105	0,075	17,63	96	4,47	19	2,55	2,10
		2a	0,219	18,50	95	1,60	20	2,58	2,11
		3	0,215	17,79	97	1,58	20	2,55	2,10
	KSE300+FWS	112	0,069	13,42	96,5	3,69	18	2,44	2,12
		23	0,183	18,01	95	1,86	20	2,58	2,12
		24	0,215	18,58	95	1,64	20	2,60	2,12

Wprowadzenie w przestrzeń porową piaskowców preparatów wzmacniających spowodowało redukcję porowatości średnio o ok. 9–24% dla piaskowca typu A i o 11% dla typu B. Efekt ten był najbardziej zauważalny po zastosowaniu KSE 300 na piaskowcu typu A (spadek o 24%). Potwierdzają to pomiary gęstości objętościowej badanych skał, gdzie największy jej przyrost odnotowano również dla preparatu KSE 300 w piaskowcu typu A – wzrost średnio o ok. 6%. Pomiary masy próbek po impregnacji wskazują jednak, że największa, choć stosunkowo niewielka ilość żelu, wytrąciła się po użyciu preparatu KSE OH (średnio ok. 2,83 g, przy 2,41 g dla KSE 300 w typie A i 2,24 g w typie B). Dodatkowo hydrofobizacja obniżyła porowatość średnio o 3–22%, z największym jednak skutkiem po zastosowaniu preparatu Funcosil WS z KSE OH (spadek porowatości o 22%).

Średnia kapilarna w piaskowcach szydłowieckich waha się w przedziale 1,15–4,17 μm, zaś wielkość całkowitej powierzchni właściwej porów mieści się w przedziale

0,080–0,403 m²/g. Po zabiegu wzmacniania strukturalnego również odnotowano spadek przeciętnej średnicy porów. Najszersze pory, odpowiedzialne za szybki kapilarny przepływ cieczy, uległy zawężeniu. Stąd wartość średniej kapilary zmniejszyła się o ok. 10–28%. Spadek ten najbardziej zaznaczył się po zastosowaniu KSE 300 (średnio o 28% dla piaskowca typu A i 20% dla piaskowca typu B). Użycie zaś preparatu KSE OH obniżyło wartość średniej kapilary o 10%. Dodatkowa hydrofobizacja w większym stopniu zróżnicowała ten parametr, powodując jego obniżenie o ok. 1–25%, zaś w przypadku zastosowania Funcosilu WS łącznie z preparatem KSE 300 w piaskowcu przeobrażonym nastąpił jego wzrost o ok. 34%. Zmniejszenie średniej kapilary na skutek impregnacji jest przejawem zapełniania produktami kondensacji dużych przestrzeni międzyziarnowych, dominujących w objętości skały przed impregnacją, bez wnikania jednocześnie w pory najmniejsze – poniżej 1mm. W konsekwencji tego wzrasta udział porów mniejszych (1–10 mm). Dodatkowy

Tabela 3

Zmiany właściwości fizyczno-mechanicznych badanych piaskowców po zabiegu wzmocnienia strukturalnego (Kłopotowska, 2011, wersja uzupełniona)

Changes in physical and mechanical properties of Szydłowiec sandstones after the treatment (Kłopotowska, 2011, updated version)

Typ	Parametr	Przed impregnacją	Po impregnacji							
			KSE300		KSEOH		KSE300+FWS		KSEOH+FWS	
A	n_w [%]	9,1	7,1	-22%	6,8	-25%	5,9	-35%	7,5	-18%
B		7,5	6,9	-5%	no	no	2,5	-63%	no	no
A	R_c [MPa]	65,94	78,00	18%	79,00	20%	83,28	26%	74,45	13%
B		84,85	94,53	11%	no	no	91,19	7%	no	no
A	P [%]	21,64	16,38	-24%	19,70	-9%	20,98	-3%	16,76	-22%
B		20,20	17,97	-11%	no	no	16,67	-17%	no	no

no – nie określono / not determined

wpływ na to może mieć charakter wykształcenia żelu krzemionkowego, a dokładniej obecność w obrębie żelu licznych, esowatych spękań, powstałych w trakcie skurczu żelu na skutek odparowywania rozpuszczalnika (Scherer i in., 1997).

Z obserwacji mikroskopowych wynika, że żel polisiloksanowy, powstały w wyniku hydrolytycznej polikondensacji estrów kwasu krzemowego, w obu typach piaskowców ma podobne wykształcenie. Tylko częściowo zabudowuje przestrzeń międzyziarnową, tworząc grube, dobrze przylegające do ziaren kwarcu powłoki, w obrębie których występują

drobne, częściowo krystaliczne formy o charakterze gruzelkowym (fig. 3). Preparat Funcosil WS po zabiegu hydrofobizacji odkłada się zaś w postaci cienkiej, makromolekularnej warstwy zarówno na ziarnach szkieletu ziarnowego, jak i wypełniając przestrzeń porową, bez skłonności do pęknięcia. Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo niedużej ilości wytrąconego żelu nieregularne kształty porów uległy podczas impregnacji „wygładzeniu” (fig. 3d), w większym stopniu spełniając założenia modelu walcowego wykształcenia kanalików porowych (Rembiś, 2010).

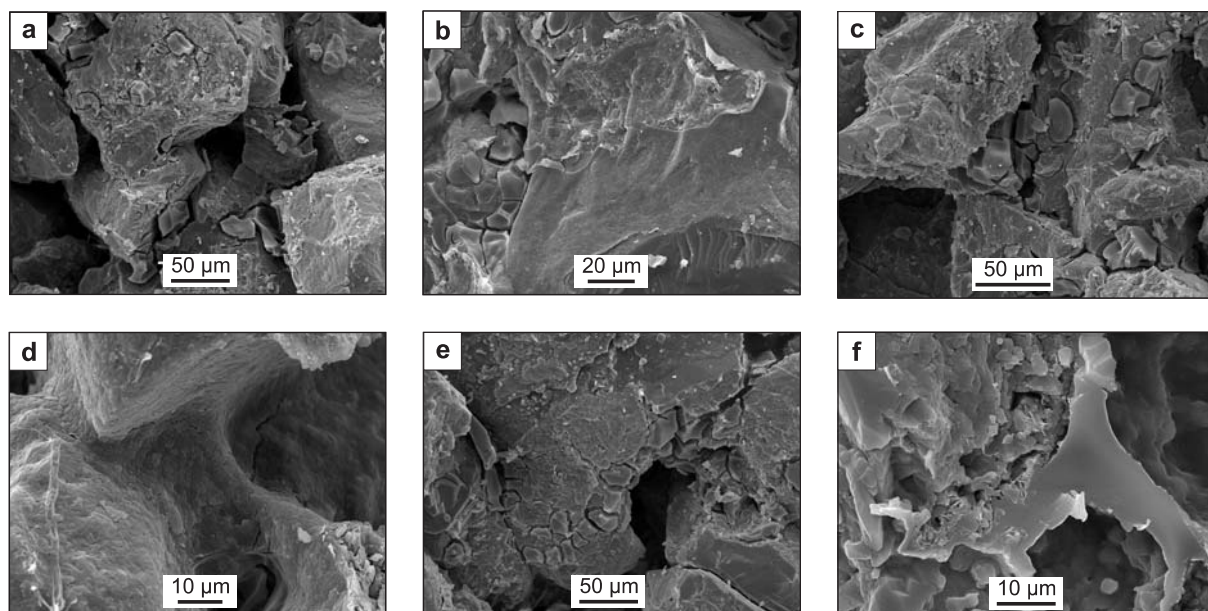


Fig. 3. Rozłożenie żelu polisiloksanowego w strukturze piaskowców: a – typ A, KSE 300, b – typ A, KSE 300+Funcosil WS, c – typ A, KSE OH, d – typ A, KSE OH+Funcosil WS, e – typ B, KSE 300, f – typ B, KSE 300+Funcosil WS

SEM images of the distribution of silica gel within sandstones: **a** – type A sandstone, treated with KSE 300, **b** – type A sandstone, treated with KSE 300+Funcosil WS, **c** – type A sandstone, treated with KSE OH, **d** – type A sandstone, treated with KSE OH+Funcosil WS, **e** – type B sandstone, treated with KSE 300, **f** – type B sandstone, treated with KSE 300+Funcosil WS

PODSUMOWANIE

Charakter zelu krzemionkowego, jego rozłożenie w porach, jak również siatka spekan niewątpliwie wpływają na skuteczność wzmocnienia. Impregnacja preparatami KSE 300 i KSE OH nieznacznie ograniczyła porowatość badanych piaskowców szydłowieckich. Wpłynęła również na zmniejszenie kapilar poprzez wypełnienie większych porów produktami kondensacji TEOS, zamieniając je w pory o mniejszych średnicach. Wyniki wcześniejszych prac (Kłopotowska, 2011) sugerują poprawę podstawowych właściwości użytkowych analizowanych piaskowców, tj. nasiąkliwość wagową, porowatość czy wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie. Uzasadniają one skuteczność przeprowadzonych zabiegów.

Dodatkowa hydrofobizacja różnie wpłynęła na poprawę tych parametrów. Obniżone wartości nasiąkliwości świadczą o zasadności przeprowadzenia wspomnianego zabiegu, równocześnie sugerując ograniczenie wnikania w głąb skały agresywnych roztworów. Dokonując oceny poszczególnych impregnatów stwierdzono, że w wyniku działania preparatu KSE 300 nastąpiła największa modyfikacja przestrzeni porowej w badanych piaskowcach. Niemniej jednak po zastosowaniu preparatu KSE OH zmiany podstawowych właściwości fizyczno-mechanicznych są wyraźniejsze.

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. Environ.*, **62**: 77–84.
- FITZNER B., KOWNTAZKI R., 1991 — Porositatseigenschaften und Verwitterungsverhalten von sedimentaren Naturwerksteinen. *Bauphysik*, **13**, 4: 111–119.
- KŁOPOTOWSKA A., 2011 — Odporność piaskowca szydłowieckiego na krystalizację soli w aspekcie wzmocnienia strukturalnego. *Górnictwo i Geoinżynieria, Kwart. AGH*, **35**, 2: 341–347.
- KOZŁOWSKI S., 1986 — Surowce skalne Polski. Wyd. Geol., Warszawa.
- LABUS M., 2009 — Parametry porozymetryczne górnokredowych piaskowców ciosowych jako czynnik warunkujący ich odporność na wietrzenie. *Geologia, Kwart. AGH*, **35**, 2: 263–275.
- LABUS M., 2010 — Zastosowanie metod modelowania hydrochemicznego w ocenie wietrzenia skał klastycznych na przykładzie piaskowca kredowego ze złoża Radków. *Gosp. Sur. Mineral.*, **26**, 1: 83–92.
- ŁUKASZEWICZ J., 2002 — Badania i zastosowanie związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych. UMK, Toruń.
- MOSQUERA M.J., POZO J., ESQUIVIAS L., RIAS T., SILVA B., 2002 — Application of mercury porosimetry to the study of xerogels used as stone consolidants. *J. Non-Crystalline Solid*, **311**: 185–194.
- REMBIŚ M., 2010 — Piaskowce modyfikowane związkami krzemooorganicznymi oraz zmiany ich porowatości i wytrzymałości na zginanie pod działaniem siły skupionej. *Geologia, Kwart. AGH*, **36**, 1: 67–108.
- REMMERS, 2007 — Instrukcje techniczne KSE 300, KSE OH, Funcosil WS.
- SCHERER G.W., WHEELER G.E., 1997 — Stress development during drying of Conservare OH. Proc. of 4th Intern. Symp. on the Conservation of Monuments in the Mediterranean: 355–362. Rhodes.
- SNETHLAGE R., 2011 — Stone conservation. *W: Stone in architecture, properties, durability* (red. S. Siegesmund, R. Snethlage). Germany.
- WASHBURN E.W., 1921 — Note on the method of determining the distribution of pore sizes in a porous materials. *PNAS*, **7**: 115–116.

SUMMARY

Over the years many building constructions made of stone have been subjected to progressive aging. Therefore there is a necessity to prevent them from this phenomenon. Despite being theoretically in applied correctly, the conservation treatments using remedies designed for an appropriate lithological type do not bring expected results because of the lack of mutual effects between the stone structure and the used remedy under specified environmental and climatic conditions. Many researchers (Fitzner, Kownacki, 1991; Mosquera *et al.*, 2002; Andriani, Walsh, 2003; Labus, 2009, 2010)

draw attention to the fact, that the way of formation of pore space in rocks plays a key role in the process of degradation. Therefore changes that occur within the pore space of rocks under the influence of impregnation may be extremely significant in limiting the process of weathering. It is essential to determine the character of these changes in order to evaluate the effectiveness of impregnants used with specific types of stones (Mosquera *et al.*, 2002). Bearing that in mind, the paper presents the results of porosimetric analysis of Szydłowiec sandstone, which was structurally reinforced by means

of different silica-organic compounds based on ethyl esters of silicic acid (TEOS).

Two types of sandstones were subjected to analysis: one from a building structure in Warsaw, another from a quarry in Śmiłów (both have similar lithogenetic formation).

Silica gel, that was formed in sandstone's pores during hydrolytic polycondensation, modified the pore space resulting in reduction of porosity ranging from 9% to 24%. Furthermore, after the treatment of structural strengthening, the widest pores were narrowed and caused the reduction of average pore diameter by 10–28%. The effectiveness of

treatments is confirmed by the results of previous studies (Kłopotowska, 2011) indicating the improvement of basic utility parameters of analyzed sandstones ie. weight water absorption, porosity or uniaxial compressive strength. Additional hydrophobization influenced heterogeneously the improvement of the parameters. However the studies of Kłopotowska (2011) have proved, that hydrophobization is significant during weathering processes, as it largely reduces penetration of the stone by aggressive solutions and slows down the process of deterioration.

