

## Mechanizm rozpadu piaskowców wywołany krystalizacją soli

Ewa Słaby\*, Luiza Galbarczyk-Gąsiorowska\*, Jerzy Trzciniński\*, Henryk Górka\*,  
Paweł Łukaszewski\*, Agnieszka Dobrowolska\*

Na podstawie testów krystalizacji siarczanów i azotanów zbadano mechanizm rozpadu triasowych i jurajskich piaskowców z SE obrzeża G. Świętokrzyskich w wyniku oddziaływania soli. Piaskowce z tego obszaru są stosowane jako materiał budowlany w architekturze Warszawy. Jako próbkę odniesienia zastosowano piaskowiec z fasady budynku LOT-u. Piaskowiec ten był poddany w ostatnim czterdziestolecu oddziaływaniu zanieczyszczonej atmosfery centrum aglomeracji. W próbkach piaskowca z kamieniołomów (przed jak i po teście) oraz w próbce odniesienia zbadano więźbę (skład, mikrostrukturę, wykształcenie składników), porowatość i wytrzymałość. W wyniku krystalizacji siarczanów wyraźnie wzrosła anizotropia struktury, zmalała porowatość i wytrzymałość. Widoczne jest osłabienie więźby skały. Niezauważalne jest ługowanie składników spoiwa lub ziaren kwarcu. Krystalizacja azotanów redukuje porowatość skały w znacznym stopniu przy zachowaniu prawie nienaruszonej więźby. Jakkolwiek próbka referencyjna wykazuje ślady ługowania składników piaskowca i niewielki wzrost przepuszczalności skały to jednak najważniejszą, zauważalną zmianą jest niszczenie więźby. Wydaje się, że głównym mechanizmem niszczenia piaskowców w zabytkach Warszawy jest naprężenie wywołane krystalizującą solą. Rozsadzanie mechaniczne więźby skały dominuje nad procesem ługowania składników.

**Słowa kluczowe:** rozpad piaskowców, budowle Warszawy, krystalizacja soli, test laboratoryjny, analiza mikrostrukturalna, charakterystyka naprężenie-odkształcenie

Ewa Słaby, Luiza Galbarczyk-Gąsiorowska, Jerzy Trzciniński, Henryk Górka, Paweł Łukaszewski & Agnieszka Dobrowolska —  
**The mechanism of sandstone deterioration caused by salt crystallisation.** Prz. Geol., 49: 124–133.

*Summary.* Tests of sulphate and nitrate crystallisation in Triassic and Jurassic sandstones from outcrops of the SE margin of the Holy Cross Mts were performed to determine the deterioration effect of salts on these rocks. The sandstones from this area have been used for centuries as a building stone material in the Warsaw architecture. As a reference sample a piece of the sandstone from the LOT building was used. During the last forty years this sandstone has been affected by atmospheric pollution derived from downtown. In sandstone samples from outcrops, as well as in a reference sample, fabric (composition, microstructures, habit of phases), porosity and durability were examined — before and after the tests. As a result of sulphate crystallisation, the anisotropy of the structure distinctly increases, whereas the porosity and the durability decreases. The weakening of the rock fabric is visible. No leaching of matrix components or quartz grains is noticeable. The nitrate crystallisation reduces the porosity of the sandstone even to a greater extent; the fabric of a sample is still preserved. Although the reference sample shows traces of washing-out of sandstone components and a small increase of permeability, the most important change is a fabric destruction in the rock. The prevailing deterioration mechanism of sandstone destruction in Warsaw monuments seems to be linked to bursting salt crystallisation. The strain caused by the salt crystallisation prevails over the leaching of rock's components which is a process of lesser importance.

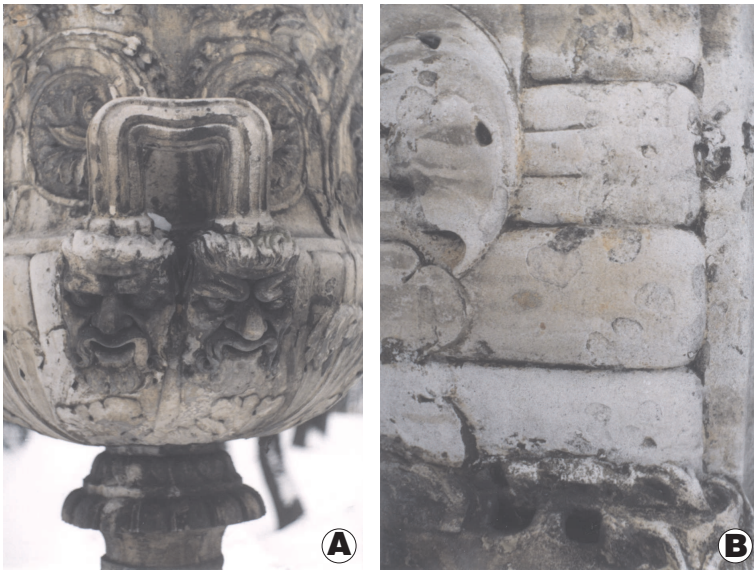
**Key words:** sandstone deterioration, Warsaw monuments, salt crystallisation, laboratory test, microstructural analysis, stress-strain characteristics

W budowlach zabytkowych Warszawy liczne elewacje, detale architektoniczne oraz rzeźby są wykonane z piaskowców triasowych i jurajskich, które były dostarczane z kamieniołomów Gór Świętokrzyskich. Okres intensywnego stosowania tych materiałów skalnych w architekturze stolicy rozpoczyna się w XVI w. i można stwierdzić iż trwa on do dziś. Piaskowce te, zwane od miejsca ich eksploatacji: tumlińskimi, kunowskimi, kieleckimi i szydlowieckimi charakteryzują się ciekawą kolorystyką, jak i znaczną odpornością na procesy wietrzenia. Piaskowce triasowe charakteryzują się barwami od wiśniowych do różowych, jakkolwiek są spotykane również piaskowce kremowe. Piaskowce jurajskie wykazują całą paletę odcieni od bieli poprzez barwy kremowe, szare do lekko brunatnawych. Są odporne piaskowce zarówno triasowe, jak i jurajskie zawdzięczają składowi mineralnemu, jak i teksturze. Te same cechy ułatwiają formowanie z nich nawet finezyjnych detali. Z piaskowców kunowskich (liasowych) została wykonana m.in.: elewacja Pałacu na Wodzie, mauzoleum Potockich w Wilanowie oraz figura Matki Boskiej Passawskiej na Krakowskim Przedmieściu. Z piaskowców kunowskich i szydlowieckich (liasowych) wykonano deta-

le architektoniczne i rzeźby w kościołach: Świętego Krzyża, Wizytek, o.o. Pijarów i Karmelitów Bosych oraz tympanon w Pałacu Krasieńskich. Piaskowce kieleckie z łomów w Krynkach (liasowe) i Dołach Biskupich (retu) były materiałem użytym do wykonania dekoracji rzeźbiarskiej w Pałacu Ostrogskich i in. (Jarmontowicz i in., 1994). Znane są liczne przykłady użycia piaskowców w budowlach użyteczności publicznej powstałych w XIX, jak i XX w.

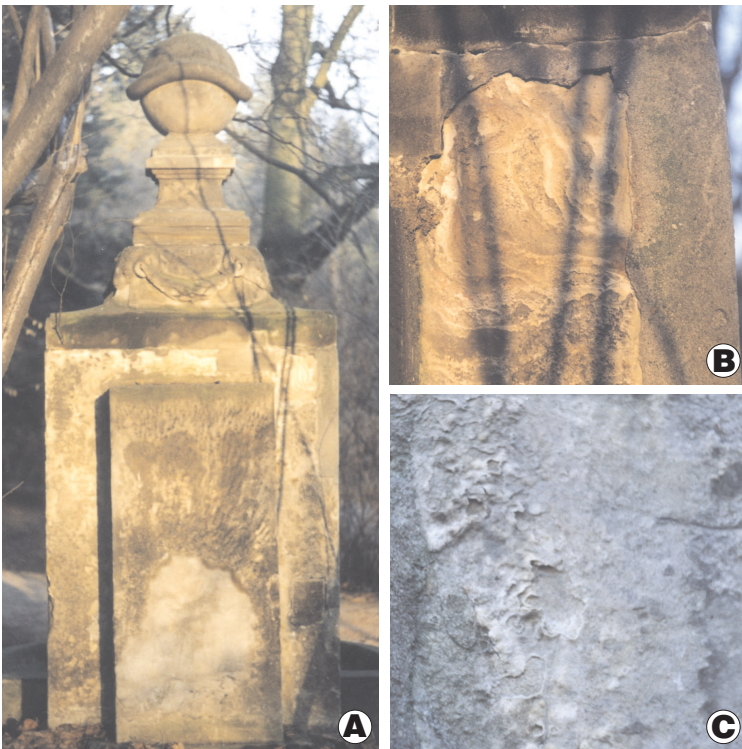
Szybkość rozpadu piaskowców zależy od wielu czynników. Stosowany w niniejszej pracy termin „rozpad” obejmuje zarówno procesy wietrzenia wywołane oddziaływaniem czynników naturalnych, jak i antropopresją. Anglojęzycznym odpowiednikiem stosowanego w pracy terminu „rozpad” jest wyrażenie *deterioration*, które to wyrażenie stosowane jest również w wersji spolszczonej „deterioracja” (Wilczyńska-Michalik & Michalik, 1995). Proces wietrzenia piaskowców jest sumą różnorodnych oddziaływań natury chemicznej, fizycznej jak i biologicznej. Obserwując zachowanie piaskowców w zabytkowych budowlach Warszawy można odnieść wrażenie, że proces ich dezintegracji stymulowany jest głównie biodeterioracją (ryc. 1), jak i krystalizacją soli, indukowaną wpływami antropogenicznymi (ryc. 2). Celem pracy jest ukazanie mechanizmu rozpadu piaskowców retu i liasowych pod wpływem krystalizacji soli poprzez wykonanie symulacji krystalizacji tychże soli w warunkach laboratoryjnych. Tak

\*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa



**Ryc. 1.** Ubytki substancji skalnej w piaskowcowej wazie, Stara Pomarańczarnia, Łazienki; A — widok ogólny, B — detal ukazujący dezintegrację granularną i łuszczenie

**Fig. 1.** Losses of the sandstone material — a vase from the Old Orangery, Łazienki; A — general view, B — detail showing granular disintegration to crumbling



**Ryc. 2.** Rozpad piaskowca, studnia w Parku Łazienkowskim, A — widok ogólny, B — dezintegracja granularna, C — wykwyty solne

**Fig. 2.** Sandstone deterioration, a well in the Łazienki garden, A — general view, B — granular disintegration, C — salt efflorescences

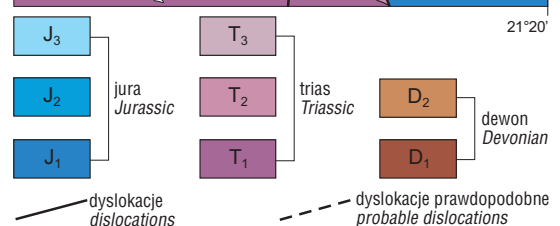
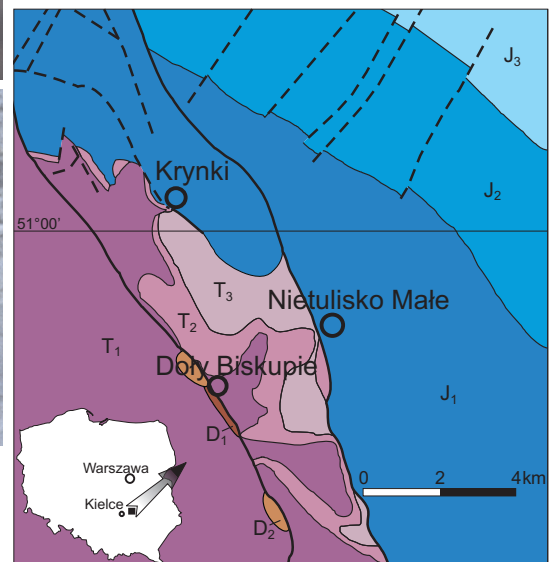
przeobrażone piaskowce porównano do piaskowców, które ponad czterdzieści lat były wystawione na oddziaływanie atmosfery Warszawy. Próbkę piaskowca przeobrażonego pochodziły z płyt okładzinowych elewacji zewnętrznej budynku LOT-u, zlokalizowanego przy jednej z najruchliwszych ulic Warszawy, ul. Waryńskiego.

### Charakterystyka petrograficzna piaskowców retu i liasowych

Do testu krystalizacji siarczanów zostały pobrane próbki piaskowców triasowych (retu) z dwóch nieczynnych łomów w Dołach Biskupich oraz piaskowców jurajskich (liasowych) z nieczynnych kamieniołomów: Krynki, Nietulisko (ryc. 3, 4). Piaskowce z Krynki należą do formacji skłobskiej, a piaskowce z Nietuliska do formacji drzewickiej. Obie formacje prezentują środowisko sedimentacyjne płytkiego przybrzeża i plaży (Szyperko-Teller, 1997; Deczkowski, 1997; Maliszewska, 1997). Z każdego kamieniołomu pobrano i poddano badaniom pięć próbek.

Petrografia osadów pstrego piaskowca była przedmiotem licznych badań (patrz m.in. Kuberska, 1997). Dlatego też poniżej przedstawiono jedynie podstawowe informacje o petrografii pobranych do badań próbek.

**Piaskowiec z Dołów Biskupich.** Pobrano dwie próbki piaskowca różniące się barwą. Jedna z próbek miała barwę szarą na świeżym przełamie. Po spatynowaniu piaskowiec miał zabarwienie lekko różowe. Druga próbka miała zabarwienie kremowe. Obie próbki mają podob-



**Ryc. 3.** Szkic paleogeograficzny osadów triasu i jury południowo-wschodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (Wróblewski & Wróblewska, 1961)

**Fig. 3.** Paleogeographic map of Triassic and Jurassic sediments in the SE margin of the Holy Cross Mts. (Wróblewski & Wróblewska, 1961)

ny skład litologiczny. Jest to piaskowiec sublityczny o uziarnieniu grubszym od pozostałych dwóch piaskowców jurajskich, omawianych poniżej. Litoklasty występują w ilości prawie 25% objętościowych i są to fragmenty kwarcytów oraz sporadycznie skał węglanowych. Ziarna kwarcu mają zwykle zarysy automorficzne i oblepione są spoiwem krzemionkowo-ilastym (ryc. 5a-1, 2). W wielu miejscach spoiwo to rekrystalizuje w chalcedon. Mineralem ilastym w spoiwie jest illit i kaolinit. Obok ziaren kwarcu występują pojedyncze kryształy tlenków Fe-Ti, turmalinu, cyrkonu oraz biotyty.

Skład petrograficzny piaskowców liasowych opisanych poniżej, jak również ich geneza zostały dokładnie opracowane przez Maliszewską (patrz m.in. Maliszewska & Teofilak, 1967, 1968, Maliszewska, 1997). Poniżej przedstawiono skrótowy opis próbek pobranych do badań.

**Piaskowiec z Krynek.** Jest to jasnokremowy piaskowiec drobnoziarnisty, kwarcowy o spoiwie krzemionkowo-ilastym. Ziarnom kwarcu towarzyszą dość liczne minerały ciężkie: tlenki Fe-Ti, cyrkon, turmalin oraz śladowe ilości rozłożonych łuszczyków. Ziarna kwarcu są nieforemne, oblepione spoiwem krzemionkowym oraz kaolinitowym (ryc. 5b-1, 2). Piaskowiec jest niemalże pozbawiony litoklastów.

**Piaskowiec z Nietuliska.** Jest to piaskowiec kwarcowy o uziarnieniu nieco grubszym od piaskowca z Krynek. Jego skład mineralny jest bogatszy. Jakkolwiek dominującym składnikiem jest kwarc to jednak pojawiają się również litoklasty m.in. kwarcytów w ilości do 5% objętościowych. Powierzchnia ziaren kwarcu jest zniszczona, z licznymi śladami korozji (ryc. 5c-1, 2). Towarzyszą im pojedyncze ziarna turmalinu, biotyty i tlenków Fe-Ti. Spoiwo piaskowca to głównie krzemionka z niewielką domieszką illitu. Wypełnia ono niewielką część przestrzeni międzyziarnowej. Ma charakter kontaktowy. Kremowa barwa piaskowca jest ciemniejsza od piaskowca z Krynek.

### Badania eksperymentalne

**Test krystalizacji soli.** Symulację badania odporności skały na rozpad w wyniku krystalizacji soli przeprowadzono w oparciu o normę niemiecką DIN 52 111 *Prüfung von Naturstein und Gesteinskörnungen; Kristallisationsversuch mit Natriumsulfat* tj. test krystalizacji siarczanu sodu w próbkach skalnych. W celu porównania mechanizmu oddziaływania różnych soli dodatkowo wykonano test krystalizacji azotanów. Zarówno azotany sodu, jak i siarczany sodu powstają pospolicie w budowlach czerpiąc składniki z wód opadowych, gruntowych, rozpuszczanych ekskrementów, jak i z zapraw łączących poszczególne detale architektoniczne wykonane z materiałów skalnych. Zaprawą są głównym dostarczycielem alkaliów dla krystalizujących soli. Symulacja laboratoryjna krystalizacji siarczanów i azotanów nie odpowiada w pełni warunkom, w jakich powstają one w budowlach. Powstawanie bowiem soli w budowlach silnie wspomagane jest działalnością mikroorganizmów (Bock & Krumbein, 1988). W wypadku obu wymienionych soli taką rolę odgrywają bakterie. Niemniej mechanizm oddziaływania już wykrystalizowanej soli na więźbę skały będzie podobny bez względu na to czy geneza tejsze soli jest wynikiem procesu o charakterze nieorganicznym czy mieszanym. Dlatego wydaje się, że testy

krystalizacji soli mogą być użytecznym narzędziem przy diagnozowaniu odporności skały na działanie czynników antropogenicznych.

Symulacja wg DIN 52 111 obejmuje dwa cykle nasycania próbek roztworami  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o zmiennym stężeniu. W pierwszym cyklu roztwór jest nasycony, w drugim jego stężenie wynosi 10g/100 ml. Nasycanie znormalizowanej próbki trwa 16 godzin. Po każdym cyklu próbka suszona jest do stałej wagi (6 godzin) w temperaturze 110°C. Liczba cykli krystalizacji soli z roztworów nasyconych wynosi 10, z roztworów nienasyconych 50. Zmiany masy próbki są rejestrowane po każdym cyklu.

W wyniku nasączenia próbki roztworem soli siarczanu sodu następuje krystalizacja syntetycznego mirabilitu. Suszenie próbki powoduje zmianę struktury wykrystalizowanej soli przy dehydratacji. Mirabilit przechodzi w tenardyt. Ponowne nasączenie roztworem próbki skutkuje ponownym przejściem fazowym tenardytu w mirabilit, jak i dalszą swobodną krystalizacją mirabilitu z roztworu. Siarczan sodu wybierany jest do testu krystalizacji ze względu na jedną z największych zmian objętościowych przy przejściu fazowym pomiędzy postacią uwodnioną i bezwodną. Wskaźnik wzrostu objętości dla tej reakcji wynosi 4,2. Dla przykładu przejście bassanitu w gips skutkuje tylko wzrostem objętości 1,4.

W celu zbadania mechanizmu oddziaływania krystalizujących soli na piaskowce liasowe wykonano dwutygodniową symulację z użyciem nienasyconego roztworu siarczanu sodu. Dla porównania mechanizmu niszczącego oddziaływania siarczanów na teksturę skały, wykonano również symulację krystalizacji syntetycznego nitronatrytu. Do symulacji użyto roztworu 10g/100 ml azotanu sodu. Nitronatryt jest solą bardzo często pojawiającą się w materiałach skalnych w budowlach. Jest to sól bezwodna. Jej oddziaływanie na piaskowce powinno być odmienne od siarczanu sodu.

Ograniczenie symulacji, do dwóch tygodni, zamiast przewidzianych normą 6 tygodni miało na celu prześledzenie i zidentyfikowanie mechanizmu deterioracji piaskowca w początkowych etapach krystalizacji soli, gdy procesy destrukcji są stosunkowo dobrze widoczne, a nie powodują jeszcze zupełnej dezintegracji skały.

Analizę fazową próbek przed symulacjami, jak i po symulacjach wykonano przy pomocy mikroskopu elektronowego z mikroanalizatorem oraz klasycznego mikroskopu polaryzacyjnego. Zbadano zmiany masy w trakcie symulacji, zmiany porowatości i wytrzymałości próbek przed i po symulacjach.

**Badania porowatości.** Jedną z najważniejszych cech strukturalnych materii skalnej jest jej porowatość. Każda skała jest ośrodkiem w różnym stopniu porowatym. Elementy strukturalne (składniki mineralne) budujące szkielet każdej skały tworzą różnorodne układy. Pomiędzy tymi elementami znajduje się przestrzeń porowa, którą tworzą poszczególne przestrzenie o różnych wymiarach i nazywane porami. Pory mogą być wypełnione cieczą lub gazem. Suma objętości wszystkich porów w skale składa się na jej porowatość całkowitą. Pory mogą być klasyfikowane ze względu na ich morfologię (kształt), wielkość (wymiar) oraz sposób rozmieszczenia (ułożenie). Opracowano klasyfikację porów uwzględniając ich morfologię i wielkość (Grabowska-Olszewska, 1983; Grabowska-Olszewska i in., 1984). Ze względu na morfologię wyróżnia się pory: izometryczne,



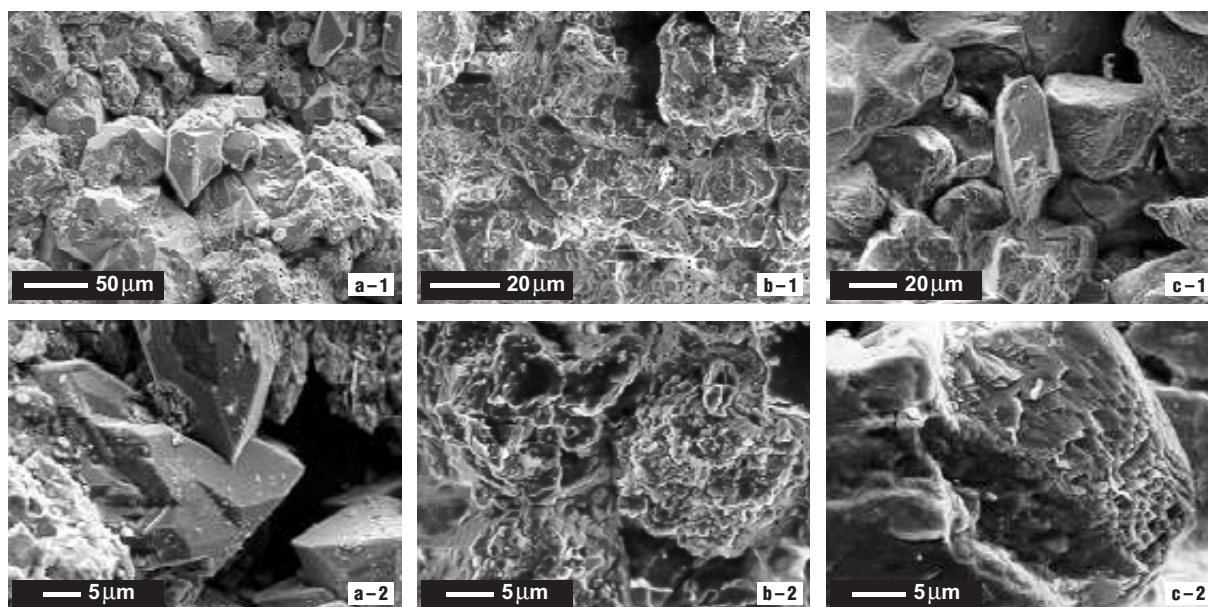
Ryc. 4. Nieczynny łom piaskowca w Krynkach  
Fig. 4. Abandoned sandstone open pit in Krynki

anizometryczne, szczelinowate, a ze względu na ich wymiar: ultrapory, mikropory, mezopory oraz makropory.

Oznaczenia porowatości próbek wykonano metodą ilościowej analizy mikrostrukturalnej. Ilościową analizę mikrostrukturalną w skaningowym mikroskopie elektro-

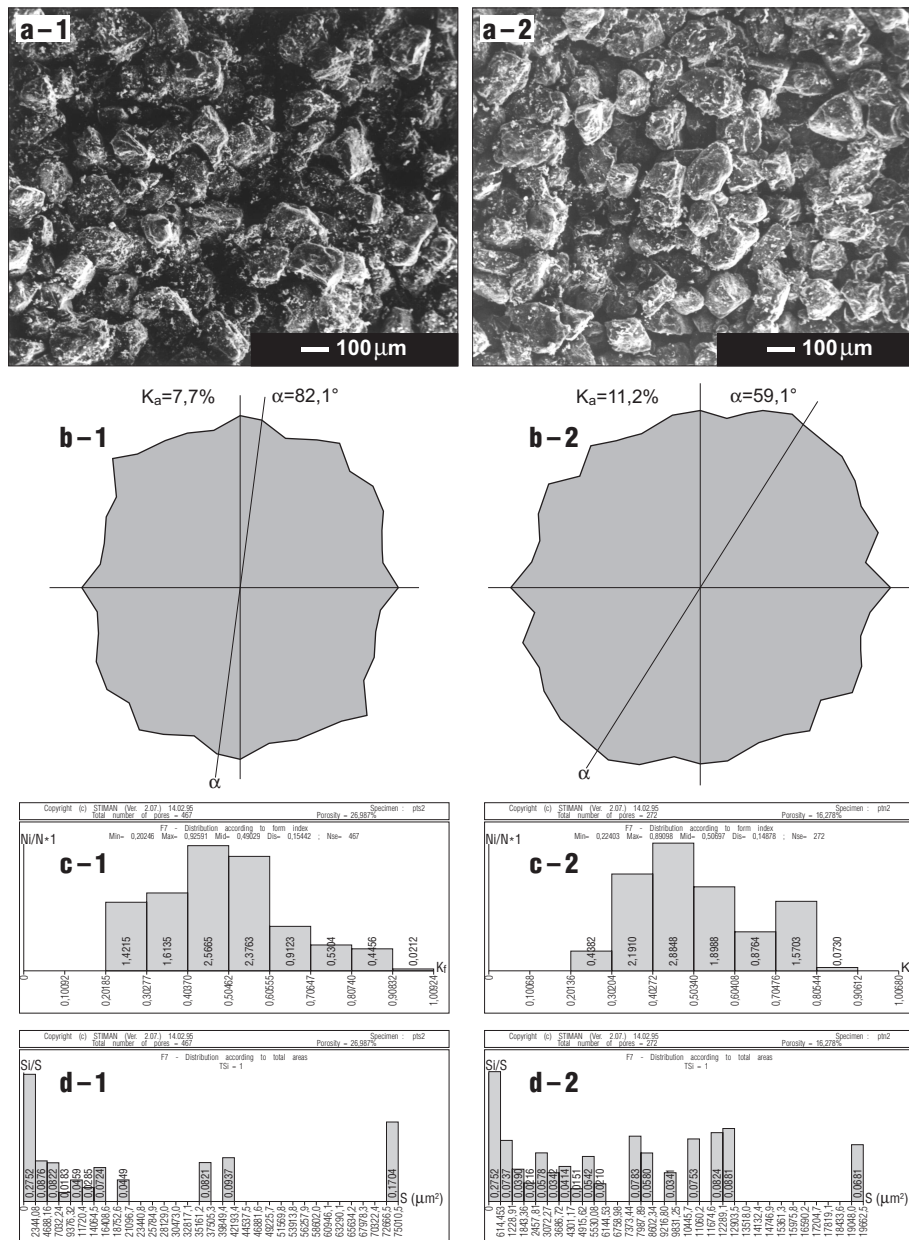
nowym (SEM) przeprowadzono dzięki zastosowaniu systemu SEM — komputer oraz specjalistycznego oprogramowania (Kaczyński & Trzciniński, 1997; Trzciniński, 1998). Analiza ta pozwoliła z dużą dokładnością ocenić cechy morfometryczne i geometryczne przestrzeni porowej piaskowców. Powierzchnię próbki, na której przeprowadzono analizy, przygotowano w taki sposób, aby była równa, pozbawiona wyszczerbień i wystających elementów. Powierzchnię taką uzyskano dzięki otrzymaniu równego przełamu, który oczyszczono taśmą adhezyjną i strumieniem powietrza. Program STIMAN — *Structural Image Analysis* (Sergeev i in., 1984; Osipov i in., 1989) umożliwił rejestrację i opracowanie cyfrowych obrazów przygotowanych w SEM oraz obliczenie ilościowych parametrów mikrostruktury. Analizę przeprowadzono przy powiększeniach 50, 100 i 200 razy, badając po dwie próbki piaskowca przed i po teście.

Głównymi parametrami morfometrycznymi wyznaczanymi przy pomocy ilościowej analizy mikrostrukturalnej w SEM były: średnica  $D$ , powierzchnia  $S$ , obwód  $P$  porów, porowatość  $n$  oraz całkowita liczba porów  $N$ . W celu oceny kształtu porów został wyznaczony współczynnik formy elementów strukturalnych  $K_f$  (ryc. 6c-1, 2). Im pory są bardziej wydłużone i płaskie, tym wartość współczynnika bliższa jest zeru. Dla porów coraz bardziej okrągłych wartość jego zbliża się do jedności. Inną ważną cechą geometryczną mikrostruktury jest orientacja elementów strukturalnych. Przedstawiona została ona za pomocą diagramu kołowego — róży orientacji oraz przeważającego kierunku orientacji  $\alpha$  (ryc. 6b-1, 2). Na podstawie róży orientacji wyznaczono wskaźnik anizotropii mikrostruktury  $K_a$  (ryc. 6b-1, 2), który pokazuje stopień orientacji elementów strukturalnych. Wskaźnik ten ma również duże znaczenie interpretacyjne. Im elementy strukturalne są bardziej wydłużone i lepiej zorientowane, tym wartość tego parametru ma wyższą



Ryc. 5. Obraz SEM piaskowców; a-1 — piaskowiec z Dołów Biskupicha, a-2 — ziarna kwarcu powleczone spoiwem krzemionko-  
wo-ilastym piaskowcu z Dołów Biskupich, b-1 — piaskowiec z Krynek, b-2 — oblepione spoiwem ziarna kwarcu z piaskowca z Krynek, c-1 — piaskowiec z Nietuliska, c-2 — powierzchnia ziarna kwarcu z piaskowca z Nietuliska

Fig. 5. SEM picture of sandstones; a-1 — sandstone sample from Doły Biskupie, a-2 — quartz grains coated with siliceous matrix, sandstone from Doły Biskupie, b-1 — sandstone sample from Krynki, b-2 — quartz grains covered by matrix, sandstone from Krynki, c-1 — sandstone sample from Nietulisko, c-2 — surface of a quartz grain in a sandstone from Nietulisko



**Ryc. 6.** Wyniki ilościowej analizy mikrostrukturalnej dla piaskowca z Nietuliska przed i po teście krystalizacji siarczanów; a-1 — obraz SEM piaskowca przed testem krystalizacji, a-2 — obraz SEM piaskowca po teście krystalizacji, b-1 — diagram anizotropii mikrostruktury próbki przed testem, b-2 — diagram anizotropii mikrostruktury próbki po teście, c-1 — histogram rozkładu współczynnika formy porów w próbce przed testem, c-2 — histogram rozkładu współczynnika formy porów w próbce po teście, d-1 — histogram rozkładu powierzchni porów w próbce przed testem, d-2 — histogram rozkładu powierzchni porów w próbce po teście

**Fig. 6.** The results of the microstructural analysis for a sandstone from the Nietulisko quarry performed before and after the sulphates crystallisation test; a-1 — SEM picture of the sandstone before the crystallisation test, a-2 — SEM picture of the sandstone after the crystallisation test, b-1 — anisotropy diagram of the sample microstructure before the test treatment, b-2 — anisotropy diagram of the sample microstructure after the test treatment, c-1 — histogram of the distribution of the pore form index in the sample before test treatment, c-2 — histogram of the distribution of the pore form index in the sample after test treatment, d-1 — histogram of the distribution of a pores area in the sample before test treatment, d-2 — histogram of the distribution of a pores are in the sample after the test treatment

wartość, a róża orientacji ma kształt coraz bardziej wydłużonej elipsy.

**Badania wytrzymałości.** Badania wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie piaskowców przeprowadzono w laboratorium Zakładu Geomechaniki przy wykorzystaniu prasy sztywnej z elektronicznie sterowanym postępowaniem obciążenia i odkształcenia MTS-815.

W badaniach tych próbki skalne ścisniano ze stałą prędkością przyrostu naprężenia 0,5 MPa/s.

W czasie trwania badań prowadzono za pomocą specjalnych czujników dokładną rejestrację odkształceń osiowych  $\epsilon_z$  i obwodowych  $\epsilon_{x,y}$ , co umożliwiło określenie odkształceń objętościowych  $\epsilon_v$  z zależności:

$$\epsilon_v = \epsilon_z + 2\epsilon_{x,y}$$

Na podstawie badań wytrzymałościowych w warunkach jednoosiowego ściskania sporządzono charakterystykę zależności między naprężeniem i odkształceniem osiowym  $\epsilon_z$  oraz obwodowym  $\epsilon_{x,y}$  i objętościowym  $\epsilon_v$  oraz wyznaczono następujące parametry geomechaniczne:

□ wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie  $R_c$  według wzoru:

$$R_c = P_{max}/A \text{ (MPa)}$$

gdzie:

$P_{max}$  — maksymalne (krytyczne) obciążenie próbki (kN),  
 $A$  — pole powierzchni przekroju poprzecznego próbki ( $m^2$ ).

□ moduł Younga  $E$  oraz współczynnik Poissona  $\nu$  odpowiednio dla liniowej charakterystyki  $\sigma - \epsilon_z$  i  $\sigma - \epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_v$  według wzoru:

$$E = (\Delta\sigma)/(\Delta\epsilon_z) \text{ (MPa)}, \nu = \epsilon_{x,y}/\epsilon_z$$

gdzie:

$\Delta\sigma$  — przyrost naprężenia jednoosiowego (MPa),

$\Delta\epsilon_z$  — przyrost jednostkowego odkształcenia osiowego,

□ moduł odkształcenia objętościowego  $K$  według wzoru:

$$K = E/3(1-2\nu) \text{ (MPa)}$$

□ dynamiczny moduł ścinania  $G$  według wzoru:

$$G = E/2(1+\nu) \text{ (MPa)}$$

### Wyniki badań

**Zmiany masy próbek — test krystalizacji siarczanów.** Wszystkie próbki po pierwszym nasączeniu wykazały straty masy, jakkolwiek ubytki masy nie były jednakowe (ryc. 7). Ubytki te należy tłumaczyć naruszeniem więzby piaskowca w trakcie wycinania sformatowanych kształtek. Najszybsze ubytki masy zaobserwowano w piaskowcu z Nietuliska, najwolniejsze w piaskowcu z Dołów Biskupich.

Po pierwszej fazie, charakteryzującej się ubytkiem masy, próbki piaskowców z Krynek i Dołów Biskupich zaczęły powiększać masę. Proces ten uległ zahamowaniu po mniej więcej siedmiu cyklach. Następny etap charakteryzuje się utratą masy próbek. Proces ten jest szybszy w przypadku piaskowca z Krynek.

Nieco odmiennie zachowuje się piaskowiec z Nietuliska. Traci on masę przez pierwsze pięć cykli, zwiększa przez następne dwa cykle, aby ponownie zacząć zmniejszać masę w następnych siedmiu cyklach.

Krystalizujący siarczan, syntetyczny mirabilit już w pierwszym cyklu usuwa z powierzchni najslabiej związane ziarna. Suszenie próbki po nasączeniu powoduje przejście fazowe mirabilitu w tenardyt. W piaskowcu o małej ilości spoiwa, naprężenia wywołane stałą zmianą postaci siarczanu: siarczan uwodniony (mirabilit) → siarczan bezwodny (tenardyt) → siarczan uwodniony (mirabilit) powodują szybką dezintegrację skały. Siarczany krystalizują zarówno na powierzchni próbki, jak i w jej wnętrzu (ryc. 8a-1, 2). Piaskowce mniej porowate, z większą ilością spoiwa początkowo kumulują krystalizujący siarczan. Proces dezintegracji następuje z pewnym opóźnieniem. Krystalizacja siarczanów powoduje rozsadzanie mechaniczne piaskowców. Wydaje się, że naprężenia wywołane krystalizacją soli są jedynym czynnikiem niszczącym próbki. Korozja kwarcu w roztworach o obojętnym odczynie jest procesem bardzo powolnym, szczególnie poniżej pH 9,9. Stała reakcji dla ługowania kwarcu wynosi  $K_q=1 \times 10^{-4}$  (Dreuer, 1982). Nieco szybsze jest rozpuszczanie amorficznej krzemionki  $K_{aq}=2 \times 10^{-3}$ . Przy tak krótkim czasie symulacji zmiany wywołane ługowaniem składników są niezauważalne przy stosowanym warsztacie badawczym.

**Zmiany masy próbki — test krystalizacji azotanów.**

Syntetyczny nitronatryt pojawia się w próbkach w postaci kulistych skupień lub pól (ryc. 8b-1, b-2). Wszystkie próbki w trakcie krystalizacji syntetycznego nitronatrytu wykazywały wzrost masy (ryc. 9). Największy przyrost masy odnotowano w piaskowcu z Nietuliska, najmniejszy w próbce o najniższej porowatości z Dołów Biskupich. Krystalizujący nitronatryt zachowuje się jak spoiwo.

**Zmiany porowatości próbek.** Badania porowatości przeprowadzono dla próbek poddanych zarówno symulacji krystalizacji siarczanów, jak i azotanów. Poniżej omówione zostaną wyniki oznaczeń porowatości dla najbardziej porowatego piaskowca: z Nietuliska przed i po testem krystalizacji siarczanów. Obserwowane zmiany w próbkach piaskowca z Nietuliska dają najpełniejszy wgląd w mechanizm zmian wywołany krystalizacją soli.

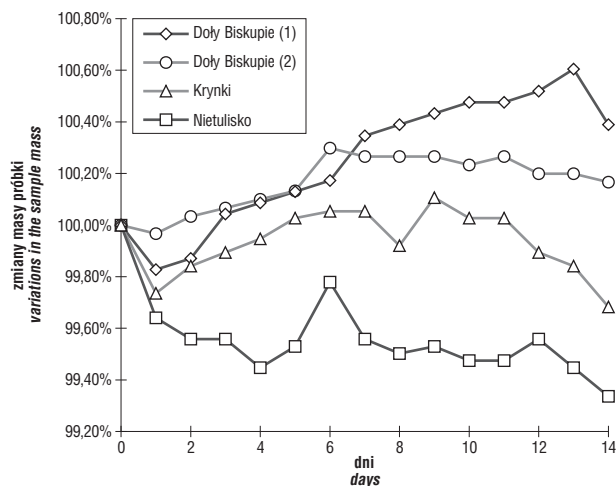
Otrzymane wyniki zestawiono w tabeli 1 i 2. Z przeprowadzonych badań wynika, że: średnie wartości parametrów przestrzeni porowej piaskowca po teście są niższe aniżeli przed jego przeprowadzeniem. Porowatość piaskowca w wyniku przeprowadzonego eksperymentu obniżyła się o ok. 7% w stosunku do porowatości przed testem. Zdecydowana większość parametrów przestrzeni

porowej ( $N, D_{av}, S_{av}, P_{av}, K_f, K_a$ ) ma bardziej zróżnicowane wartości skrajne przed testem niż po jego przeprowadzeniu (tab. 1). Zmniejszyła się ilość makro- i mezoporów w przestrzeni porowej piaskowca po teście (tab. 2). Rozkład współczynnika formy porów  $K_f$  (ryc. 6c-1, 2) dla próbek przed testem ma przebieg normalny, a po teście zmienia się na bimodalny. Jest to wynikiem spadku ilości porów izometrycznych oraz wzrostu ilości porów szczelinowatych w piaskowcu po eksperymencie. Wskaźnik anizotropii mikrostruktury  $K_a$  wzrósł prawie dwukrotnie, od 6,2% dla próbek przed testem do 11,3% dla próbek po teście krystalizacji siarczanów. Przeważający kierunek orientacji porów  $\alpha$  zmienia się

Tab. 1. Wyniki ilościowej analizy mikrostrukturalnej dla piaskowca z Nietuliska przed i po teście krystalizacji siarczanów — parametry mikrostruktury

Parametry mikrostruktury	Przed testem		Po teście	
	R	$\bar{x}$	R	$\bar{x}$
Porowatość $n$ %	25,3–27,0	26,2	16,3–22,2	19,3
Liczba porów $N \times 10^3$	0,2–0,5	0,35	0,3–0,4	0,35
Średnia średnica porów $D_{av}$ $\mu m$	22,6–32,4	27,5	26,4–26,8	26,6
Całkowita powierzchnia porów $S_f \times 10^3 \mu m^2$	440–469	455	289–444	367
Średnia powierzchnia porów $S_{av} \mu m^2$	942–2056	1499	1033–1061	1047
Całkowity obwód porów $P, \times 10^3 \mu m$	74–97	86	64–100	82
Średni obwód porów $P_{av} \mu m$	209–327	268	233–234	234
Średni współczynnik formy porów $K_{fav}$	0,49–0,54	0,52	0,49–0,51	0,50
Przeważający kierunek orientacji porów $\alpha^\circ$	65–82	74	59–73	66
Wskaźnik anizotropii mikrostruktury $K_a$ %	4,6–7,7	6,2	11,2–11,3	11,3

R — przedział zmienności,  $\bar{x}$  — średnia arytmetyczna



Ryc. 7. Zmiany masy próbek podczas testu krystalizacji siarczanów

Fig. 7. Variations in the sample mass during the sulphates test crystallisation

z bardziej pionowego dla próbek przed eksperymentem na bardziej poziomy dla próbek po eksperymencie.

Zmiany porowatości w próbkach poddanych testowi krystalizacji azotanów są podobne do tych zaobserwowanych przy krystalizacji siarczanów. Są jednak pewne różnice. Krystalizacja azotanów powoduje drastyczną redukcję porowatości o prawie 56%. Zanikają pory większe. W próbkach poddanych testowi krystalizacji azotanów nie wzrasta liczba porów szczelinowatych, jak również nie obserwuje się wyraźnej zmiany współczynnika anizotropii mikrostruktury skały.

**Zmiany wytrzymałości próbek.** Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawiono w tab. 3, a przykładowo

Tab. 2. Wyniki ilościowej analizy mikrostrukturalnej dla piaskowca z Nietuliska przed i po teście krystalizacji siarczanów — rodzaje porów

Rodzaj porów	Przed testem	Po teście
Pory izometryczne %	6,0	0,8
Pory anizometryczne %	42,6	42,1
Pory szczelinowate %	51,4	57,1
Ultrapore %	0	0
Mikropory %	0,6	0,7
Mezopory %	16,9	20,4
Makropory %	82,5	78,9

Tab. 3. Parametry wytrzymałościowe próbki piaskowca z Dołów Biskupich przed i po teście krystalizacji soli

Parametry geomechaniczne	Przed testem	Po teście
Wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie $R_c$ MPa	85,8	30,4
Moduł Younga $E$ MPa $\times 10^4$	1,01	0,28
Współczynnik Poissona $\nu$	0,35	0,34
Moduł odkształcenia objętościowego $K$ MPa $\times 10^4$	0,34	0,09
Dynamiczny moduł ścinania $G$ MPa $\times 10^4$	0,51	0,14

we charakterystyki naprężenie–odkształcenie piaskowców przed i po teście krystalizacji siarczanów na ryc. 10. Prezentowane dane dotyczą próbki, dla której uzyskano maksymalne wartości parametrów geomechanicznych przed testem krystalizacji tj. dla piaskowca z Dołów Biskupich.

W wyniku testu krystalizacji wytrzymałość próbki na jednoosiowe ściskanie uległa drastycznej redukcji. W próbce nastąpił znaczny przyrost odkształceń osiowych i objętościowych. Szczególnie dobrze jest widoczny on w pierwszej fazie kompaktacji tj. zaciskania porów i szczelin (ryc. 10B). Obniżenie wytrzymałości dobrze obrazują czterokrotne zmiany wartości takich parametrów geomechanicznych, jak moduł Younga, moduł odkształcenia objętościowego, dynamiczny moduł ścinania. Próbki poddane badaniom wytrzymałościowym, po teście krystalizacji, wykazują system spękań w płaszczyznach do siebie równoległych, co potwierdzają wyniki badań mikrostrukturalnych wskazujące na wzrost anizotropii struktury.

Krystalizacja azotanów nie powoduje drastycznych zmian w parametrach wytrzymałościowych piaskowca.

### Stan zachowania piaskowca z okładziny budynku LOT-u

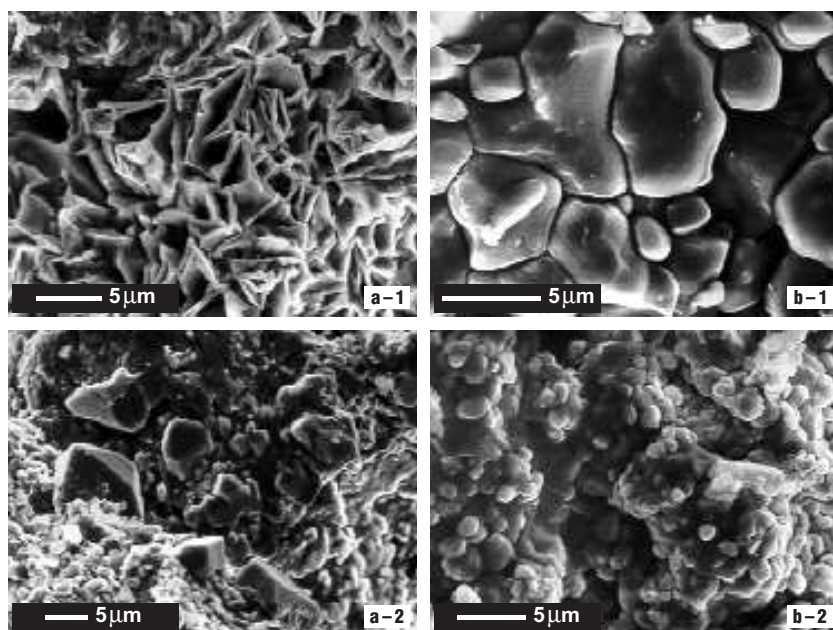
Próbki piaskowca liasowego z okładziny budynku LOT-u poddano następującym badaniom: analiza mikroskopowa (mikroskop skaningowy), badania wytrzymałości w stanie powietrzno-suchym oraz w stanie nasycenia wodą (zgodnie z normą PN-84/B-04110), badania nasiąkliwości zwykłej (zgodnie z normą PN-85/B-04101). Ścisano próbki walcowate o średnicy 3,56 cm przy szybkości wzrostu naprężenia od 0,5–1,0 MPa/s.

Uzyskane parametry wytrzymałościowe porównano z analogicznymi dla piaskowca szydłowieckiego (liasowego) z kamieniołomu „Śmiłów”, z którego najprawdopodobniej przed 40 laty pozyskano materiał na elewację (tab. 4).

Obserwacje mikroskopowe skały świeżej i poddanej oddziaływaniu atmosfery wielkiej aglomeracji wskazują na zasadnicze różnice. Powierzchnia ziaren piaskowca z okładziny jest wyraźnie ługowana (ryc. 11a–c). Spomiędzy ziaren została usunięta część spoiwa. Powiększona została przestrzeń międzyziarnowa. Przeobrażenia takiego należało oczekiwać biorąc pod uwagę większą wrażliwość krzemionki ze spoiwa na ługowanie. Wymiar obu zmian, jakkolwiek łatwych do zaobserwowania, nie przekracza kilku procent objętościowych próbek. O ile zmiany w zawartości spoiwa należy uznać za ewidentne, to wygląd powierzchni ziaren kwarcu w obu próbkach niekoniecznie musi być wynikiem ługowania indukowanego wpływami antropogenicznymi. Podobne ślady ługowania ziaren kwarcu można zaobserwować w piaskowcu z kamieniołomu w Nietulisku (ryc. 5c-2). Charakterystyka piaskowców z Nietuliska i Śmiłowa jest bardzo podobna. Samo pochodzenie piaskowca z okładziny nie zostało dokładnie ustalone.

Wyraźne różnice można zaobserwować porównując parametry wytrzymałościowe piaskowca zniszczonego i świeżego. W stosunku do próbki świeżo pobranej w kamieniołomie, piaskowiec z okładziny wykazuje ponad dwukrotnie niższą wytrzymałość na ściskanie w stanie powietrzno-suchym, jak i nasycenym wodą. Nasiąkliwość piaskowca przeobrażonego jest nieco większa niż świeżego, co potwierdza obserwacje mikroskopowe o niewielkim wzroście porowatości.

Obserwacje powyższe skłaniają do przypuszczeń, że oddziaływanie zanieczyszczonej atmosfery spowodowało



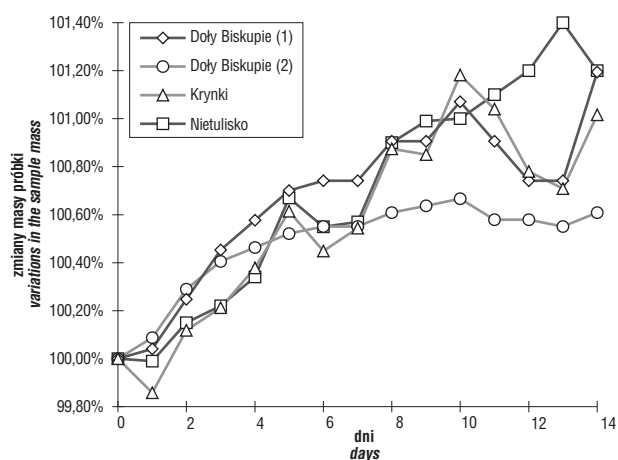
**Ryc. 8.** Postacie soli syntetycznych; a-1 — kryształy syntetycznego tenardytu na powierzchni piaskowca z Nietuliska, a-2 — kryształy syntetycznego tenardytu wewnątrz piaskowca z Nietuliska, b-1 — powłoki syntetycznego nitronatrytu na powierzchni piaskowca z Dołów Biskupich, b-2 — skupienia syntetycznego nitronatrytu na powierzchni piaskowca z Krynki

**Fig. 8.** Habits of synthetic salts; a-1 — crystals of synthetic tenardite on the surface of the Nietulisko sandstone, a-2 — crystals of synthetic tenardite inside the Nietulisko sandstone, b-1 — coats of synthetic nitronatrite on the surface of the Doły Biskupich sandstone, b-2 — accumulations of synthetic nitronatrite on the surface of the sandstone from Krynki

tylko w niewielkim stopniu proces ługowania substancji skalnej, natomiast wyraźnie zniszczyło więźbę skały. Efekt taki można uzyskać w wyniku długotrwałego oddziaływania soli np. siarczanów.

#### Sole i ich działanie — dyskusja wyników

Modelowanie krystalizacji soli w porach jest zadaniem niełatwym, ze względu na dużą ilość parametrów, których wielkość trudna jest do oszacowania. Najlepszym przybliżeniem modelu krystalizacji soli jest model przedsta-



**Ryc. 9.** Zmiany masy próbek podczas testu krystalizacji azotanów

**Fig. 9.** Variations in the sample mass during the nitrates test crystallisation

wiony przez Everetta (1961) dla krystalizującego lodu w materiale porowatym. Analogicznie do tego modelu wnioskować można, że kryształ soli formujący się w większych porach ma wyższy potencjał chemiczny niż ten rosnący w porach mniejszych. Stąd wypełnianie porów solami postępuje od porów większych do mniejszych. Tendencja ta jest widoczna w obu symulacjach tj. zarówno krystalizacji siarczanów jak i azotanów. Oddziaływanie jednak obu rodzajów soli na piaskowiec jest odmienne.

Uprzywilejowanie krystalizacji soli w większych porach znajduje odzwierciedlenie w uzyskanych oznaczeniach porowatości dla obu symulacji, jakkolwiek rozkład porów będących wynikiem krystalizacji soli jest odmienny. Krystalizujący w porach mirabilit ma najczęściej postać słupków tworzących promieniste skupienia. Rozrost kryształów powoduje nacisk na ścianki porów. Efektem tego nacisku jest nie tylko naruszenie więźby skały (patrz wyniki badań wytrzymałości), lecz również zmiana warunków w polu krystalizacji, wynikiem której jest rozpuszczanie powstałej już soli. Wielkość nacisku krystalizującej soli nie została jednoznacznie ustalona. Correns i Steinborn (1939) oszacowali ją na 20 N/mm<sup>2</sup>. Knacke i Erdberg (1975)

uważają, że nie przekracza ona 2 N/mm<sup>2</sup>. Innym naprężeniem pojawiającym się w skale jest ciśnienie związane z procesem przejścia fazowego bezwodnego siarczanu w uwodniony. Wydaje się, że naprężenie to odgrywa dużo większą rolę w procesie rozpadu próbek niż ciśnienie kry-

**Tab. 4.** Parametry wytrzymałościowe skał okładziny budynku LOT-u oraz niezwiertzałego piaskowca

Nr próbki	Nasiąkliwość wagowa (%)	Nasiąkliwość objęt. (%)	$R_c$ , (MPa)	$R_{c_n}$ (MPa)
<b>Próbki z elewacji na budynku LOT-u</b>				
S-1	—	—	13	—
S-2	—	—	11	—
S-3	—	—	12,5	—
S-6	8,6	16,7	—	6,0
S-7	8,1	16,0	—	8,0
S-10	9,0	17,6	—	7,0
<b>Próbki z kamieniołomu „Śmiłów”</b>				
N-1	—	—	21,5	—
N-2	—	—	19,0	—
N-3	—	—	22,5	—
N-8	7,9	15,3	—	11,5
N-9	7,6	14,6	—	13,0
N-10	7,8	15,1	—	13,5

$R_c$  — wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie w stanie powietrzonosuchym;  $R_{c_n}$  — wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie w stanie nasycenia wodą



stalizacji soli. Warunkiem stabilności mirabilitu jest obecność wysokiej wilgotności powietrza ( $RF_g=87\%$ ) nad nasyconym roztworem, z którego postępuje krystalizacja (Arnold, 1981). Jeśli warunki te nie zostają spełnione mirabilit zostaje przekształcony w tenardyt. Zmiana objętości jaka zachodzi przy tej przebudowie strukturalnej soli wynosi  $167\text{ cm}^3/\text{mol}$  i następuje przy suszeniu próbki i ponownym moczeniu próbki w roztworze. Przejście jednej postaci w drugą w wyniku dehydratacji jest bardzo szybkie i nie trwa zwykle dłużej niż 20 minut. Hydratacja jest związana z gwałtownym wzrostem ciśnienia, którego wartość osiągnąć może nawet  $4,83 \times 10^4\text{ kPa}$  dla temperatury pokojowej (Winkler & Wilhelm, 1970). Ze wzrostem temperatury wartość ta maleje. Efektem procesu krystalizacji soli uwodnionych i bezwodnych jest zmiana struktury skały, która staje się bardziej zamknięta i mniej przepuszczalna. Naprężenia wywołane krystalizacją soli i ich przejściem fazowym powodują spadek ilości makroporów i wzrost mezoporów, jak również porów szczelinowatych po eksperymencie. Struktura piaskowców stała się bardziej anizotropowa po przeprowadzeniu eksperymentu. Zmiana struktury, osłabienie wiązania spoiwo–ziarno powoduje szybką kompaktację skały obciążonej i jej spękanie.

Krystalizacja bezwodnej soli azotanów nie powoduje naprężeń w skale tak długo, jak długo nie zostaje wypełniona przestrzeń międzyziarnowa. Piaskowiec z Nietuliska o znikomej ilości spoiwa z systemem porów połączonych jest dobrym tego przykładem. Krystalizujący swobodnie w

porach nitronatryt przejmuje rolę spoiwa. Krystalizacja postępuje szybciej w porach większych. W chwili wypełnienia porów dalsza krystalizacja azotanów jest utrudniona. Krystalizujące sole wywierają nacisk na ścianki porów, co przy przekroczeniu pewnej określonej wartości tzw. liniowego ciśnienia wzrostu (Becker & Day, 1916; Correns & Steinborn, 1939; Correns, 1949; Mosebach, 1950/51; Buil, 1983) powoduje rozpuszczanie soli. Proces ten może wywoływać wzrost lokalnego stężenia składników w roztworze, co może uruchamiać proces osmozy pomiędzy sąsiednimi porami lub ponowną krystalizację soli przy przekroczeniu iloczynu rozpuszczalności również w porach mniejszych. Wydaje się, że odnotowywane niewielkie ubytki masy w końcowym etapie symulacji krystalizacji nitronatrytu mogą być spowodowane wzrostem ciśnienia roztworów w porach po zapelnieniu ich solami.

### Wnioski

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu można wysunąć następujące wnioski:

1) Krystalizacja siarczanów:

□ niszczenie mechaniczne wywołane naprężeniami wynikającymi z procesu krystalizacji soli jest dominującym mechanizmem rozpadu więzby badanych piaskowców,

□ obecność soli nie wywołuje wyraźnych procesów ługowania ziaren kwarcu; przy wieloletnim oddziaływaniu soli daje się jednakże zaobserwować proces ługowania spoiwa,

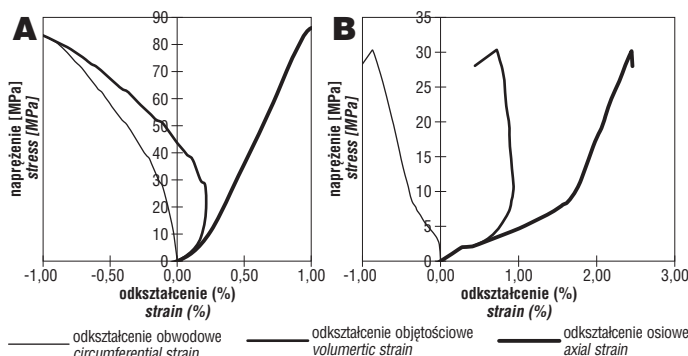
□ struktura piaskowców ulega znacznej zmianie po przeprowadzeniu eksperymentu, o czym świadczy wyraźne zróżnicowanie wartości parametrów ilościowych przestrzeni porowej (spadek ilości makroporów, wzrost mezoporów, wzrost porów szczelinowatych po eksperymencie),

□ struktura piaskowców po teście krystalizacji staje się bardziej anizotropowa,

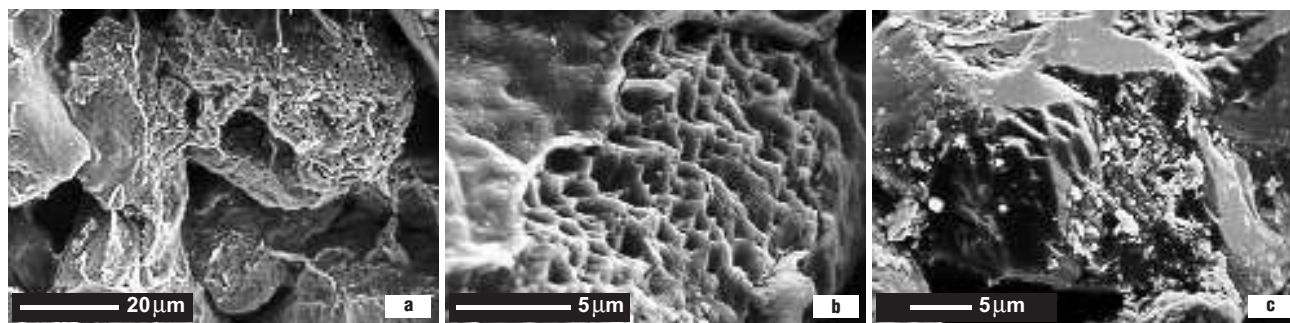
□ wzrost anizotropii ma wpływ na większą podatność materiału na zniszczenie w określonych kierunkach, a w kierunkach prostopadłych do nich może nastąpić wzmocnienie parametrów wytrzymałościowych skały,

□ naruszenie wiązania spoiwo–ziarno wpływa na drastyczną redukcję wytrzymałości piaskowca; poddany obciążeniu piaskowiec ulega szybkiemu odkształceniu objętościowemu szczególnie dobrze widocznemu w pierwszej fazie procesu tj kompaktacji.

2) Krystalizacja azotanów:



Ryc. 10. Przykłady pełnych charakterystyk napięcie–odkształcenie dla piaskowca z Dołów Biskupich; A — w stanie powietrznosuchym przed testem, B — w stanie powietrznosuchym po teście krystalizacji Fig. 10. An example of the full stress-strain characteristic — sandstone from Doły Biskupich; A — aero-dry condition before crystallisation test, B — aero-dry condition after crystallisation test



Ryc. 11a, b, c. Powierzchnia ziaren kwarcu z piaskowca z płyt okładzinowych budynku LOT-u Fig. 11a, b, c. The surface of the quartz grains in the sandstone facing plate — the LOT building

- krystalizacja powoduje redukcję przestrzeni porowej,
- nie powoduje wzrostu anizotropii struktury skały,
- nie powoduje drastycznej redukcji parametrów wytrzymałościowych skały.

### Podsumowanie

Omawiając oddziaływanie soli na więźbę piaskowców, należy zadać sobie pytanie o stosowalność uzyskanych wyników do prognoz rozpadu materiałów skalnych stosowanych w pracach renowacyjnych na terenie Warszawy. Znając sam mechanizm rozpadu nie jesteśmy bowiem w stanie precyzyjnie określić szybkości rozpadu tylko i wyłącznie na podstawie samego testu. Szybkość rozpadu uzależniona jest bowiem od wielu innych czynników poza emisją  $SO_x$  lub  $NO_x$  na obszarze aglomeracji. Przeprowadzone w laboratorium doświadczenie nad rozpadem próbek w atmosferze  $SO_2$  i ponowienie tejże próby poza laboratorium przy bezpośrednim oddziaływaniu atmosfery aglomeracji wskazuje, że tempo rozpadu na świeżym powietrzu jest większe niż w laboratorium (Henriksen, 1995). Reakcja rozpadu materiału skalnego w atmosferze będącej mieszaniną związków siarki i azotu jest szybsza niż analogiczna w atmosferze samych związków siarki lub samych związków azotu. Reakcję wspomaga wydawnie obecność ozonu, katalizuje obecność metali (Massey, 1999). Inhibitorem mogą być związki organiczne. Obecność naskorupień zbudowanych ze związków żelaza, siarczanów i związków organicznych odnotowują Wilczyńska-Michalik i Michalik (1995) na powierzchni piaskowców szydłowickich wbudowanych w zabytki Krakowa. Mimo tego, że test laboratoryjny nie odzwierciedla skomplikowanego systemu w jakim przebiegają reakcje na wolnym powietrzu, zasadne wydaje się sprawdzanie odporności stosowanych materiałów skalnych poprzez testy krystalizacji soli w różnych systemach w celu określenia mechanizmu rozpadu tych materiałów oraz wybrania typów skał najmniej podatnych na rozpad w skażonej atmosferze. Testy takie powinny być przeprowadzane dla materiałów stosowanych w postaci płyt okładzinowych na fasadach budynków, jak i dla materiałów stosowanych do wyrobu płyt chodnikowych. Szczególnie w tym drugim przypadku krystalizacja soli może mieć istotne znaczenie. Podsiąkanie wód, wchłanianie opadów przez porowaty materiał, sypanie solami mającymi ułatwiać utrzymanie nawierzchni w zimie stwarza realne możliwości krystalizacji różnorodnych kombinacji soli, których działanie będzie prowadzić do szybkiego niszczenia więzby materiału. Przebieg tego procesu będzie przypominać rozpad symulowany powyższymi badaniami laboratoryjnymi.

Badania do tej pracy zostały sfinansowane przez grant Wydziału Geologii UW BW 1419/33.

Autorzy pragną podziękować Recenzentowi za cenne uwagi terminologiczne i redakcyjne. Składamy również podziękowanie mgr R. Siudzie za udostępnienie zdjęć z Łazienek, które są umieszczone w pracy jako ryc. 2.

### Literatura

- ARNOLD A. 1981 — Salzmineralien in Mauerwerken. Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen, 61: 147–166.
- BECKER F.G. & DAY A.L. 1916 — Note on the linear force of growing crystals. Jour. Geology, 24: 313–333.
- BOCK E. & KRUMBEIN W.E. 1988 — Aktivitäten von Mikroorganismen und mögliche Folgen für Gestein von Baudenkmalern. Bau- und Bausanierung, Sonderheft: Bausubstanzerhaltung in der Denkmalpflege: 34–41.
- BUIL M. 1983 — Thermodynamic and experimental study on the crystallisation pressure of water soluble salts. Int. Koll. Werkstoffwiss. und Bausan. TAE, Esslingen: 373–381.
- CORRENS C. & STEINBORN W. 1939 — Experimente zur Messung und Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft. Zeitschrift für Kristallographie, 101: 117–133.
- CORRENS C. 1949 — Growth and dissolution of crystals under linear pressure. Discussions of the Faraday's Society, 5: 267–271.
- DECZKOWSKI Z. 1997 — Jura dolna. Litostratygrafia i litofacje. Sedymentacja, paleogeografia i paleotektonika. Pr. Państw. Inst. Geol., 153: 208–217.
- DREVER J.I. 1982 — The geochemistry of natural waters. Prentice-Hall.
- EVERETT D. H. 1961 — The thermodynamics of frost damage on porous solids. Transactions of the Faraday's Society, 57: 1541–1551.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B. 1983 — Osiadanie zapadowe lessów w świetle badań mikrostrukturalnych. Prz. Geol., 31: 162–165.
- GRABOWSKA-OLSZEWSKA B., OSIPOV V.I. & SOKOLOV V.N. 1984 — Atlas of the microstructure of clay soil. PWN.
- HENRIKSEN J.F. 1995 — Reactions of gases on calcareous stones under dry conditions in field and laboratory studies. Water Air and Soil Pollution, 85: 2707–2712.
- JARMONTOWICZ A., KRZYWOBŁOCKA-LAURÓW R. & LEHMANN J. 1994 — Piaskowiec w zabytkowej architekturze i rzębie. Towarzystwo Opieki nad Zabytkami, Warszawa.
- KACZYŃSKI R. & TRZCIŃSKI J. 1997 — Ilościowa analiza mikrostrukturalna w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) typowych gruntów Polski. Prz. Geol., 45: 721–726.
- KNACKE O. & ERDBERG R. 1975 — The crystallisation pressure of sodium sulfate decahydrate. Berichte der Bunsengesellschaft, 79: 653–657.
- KUBERSKA M. 1997 — Trias dolny (pstry piaskowiec). Charakterystyka petrograficzna. Pr. Państw. Inst. Geol., 153: 117–121.
- MALISZEWSKA A. & TEOFILAK A. 1967 — Petrografia liasu na Niżu Polskim. Biul. Inst. Geol., 207: 67–156.
- MALISZEWSKA A. & TEOFILAK A. 1968 — Petrografia osadów liasu w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. Biul. Inst. Geol., 216: 107–192.
- MALISZEWSKA A. 1997 — Jura dolna. Litostratygrafia i litofacje. Charakterystyka petrograficzna. Pr. Państw. Inst. Geol., 153: 206–208.
- MASSEY S.W. 1999 — The effects of ozone and  $NO_x$  on the deterioration of calcareous stone. Sc. Total Environm., 227: 109–121.
- MOSEBACH R. 1950–1951 — Neue Ergebnisse zur Frage des Wachstumsdruckes von Kristallen unter einseitigem Druck. Fortschritte der Mineralogie: 29/30: 25.
- OSIPOV V.I., SOKOLOV V.N. & RUMYANCEVA N.A. 1989 — Mikrostruktura glinistych porod. Izd. Niedra, Moskwa.
- SERGEEV Y.M., SPIVAK G.V., SASOV A.Y., OSIPOV V.I., SOKOLOV V.N. & RAU E.I. 1984 — Quantitative morphological analysis in a SEM-microcomputer system — part I, II. Jour. Microscopy, 135: 1–24.
- SZYPERKO-TELLER A. 1997 — Trias dolny (pstry piaskowiec), sedymentacja, paleogeografia i paleotektonika. Pr. Państw. Inst. Geol., 153: 121–133.
- TRZCIŃSKI J. 1998 — Ilościowa analiza mikrostrukturalna w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) gruntów poddanych oddziaływaniu wody. [W:] B. Grabowska-Olszewska (red.), Geologia stosowana. Właściwości gruntów nienasyconych. PWN: 113–150.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. & MICHALIK M. 1995 — Deterioracja materiałów skalnych w budowlach Krakowa. Prz. Geol., 43: 227–235.
- WINKLER E. M. & WILHELM E.J. 1970 — Salt burst by hydration pressures in architectural stones in urban atmosphere. Geol. Soc. Amer. Bull., 81: 567–572.
- WRÓBLEWSKI T. & WRÓBLEWSKA E. 1996 — Góry Świętokrzyskie; mapa geologiczno-krajoznawcza. Wyd. Kartograf. Pol. Agencji Ekologicznej, Warszawa.