

Zniszczenia powierzchniowe wapieni jako efekt oddziaływania procesów naturalnych i czynników antropogenicznych

Katarzyna Kulesa*

Szybki rozwój techniki w ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat spowodował pojawienie się nowego zagrożenia dla skał i zbudowanych z bloków skalnych obiektów zabytkowych. Tym zagrożeniem są przede wszystkim zanieczyszczenia atmosfery, gleby i wody. Z wielokrotnością one tempo niszczenia skał. Problem określenia wielkości wpływu tego czynnika na niszczenie bądź lepsze zakonserwowanie skały oraz próba odpowiedzi na pytanie czy skała może być wyznacznikiem stanu środowiska stanowi główny cel przeprowadzonych i opisywanych w artykule badań. Wybranymi obiektami, z których pobierano próbki do analiz, gdzie znaczący jest wpływ szkodliwych zanieczyszczeń emitowanych przez uciążliwe dla środowiska zakłady przemysłowe, były zamki: Królewski w Krakowie i Ogrodzieniec w Podzamczu.

Lokalizacja badanych obiektów

Oba obiekty położone są na obszarze Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej (ryc. 1). Jej trzon stanowią skały wieku paleozoicznego, przykryte od strony północno-wschodniej monoklinalną pokrywą mezozoiczną, triasem i jurą. Ponad płaską jej powierzchnię wznoszą się ostańcowe skałki wapienne w wielu miejscach uwieńczone ruinami zamków. Wapień skalisty jest najbardziej charakterystyczną skałą występującą na obszarze Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, powstała w górnej jurze-oksfordzie (Gradziński, 1972). Cechuje go brak uławicenia, nierzadko gruzłowaty charakter, znaczna twardość i zwięzłość. Ten typ wapieni tworzył się dzięki obecności na dnie morza jurajskiego raf gąbkowych, w obrębie których gromadził się muł wapienny (Głazek, Pacholewski, Rózkowski, 1990). Górnojurajskie wapień skaliste wykorzystywane jako bloki nie podlegały specjalnym obróbkom lub konserwacji, jedynie wstępemu ociosaniu. Pochodzą one z okolicznych kamieniołomów (w Krzemionkach, Pychowicach, Sułoszowej) i są skałami powszechnie używanymi w budownictwie już od XI w.

W rejonie Podzamcza zostały pobrane próbki zarówno ze skał naturalnych, jak i z wapiennych bloków skalnych budujących mur okalający zamek. Ruiny Zamku Ogrodzienieckiego znajdują się na zachód od Pilicy, na Górze Janowskiego (504 m n.p.m.) w Podzamczu (ryc. 1). Zamek był budowany w latach 1530–1545 i w latach swojej świetności architekturą i przepychem dorównywał Wawelowi.

Z położonego na Wzgórzu Wawelskim, na wysokości 210 m n.p.m. Zamku Królewskiego w Krakowie pobrano próbki tylko z bloków wapienia jurajskiego. Zamek jest zaliczany do zabytków klasy 0. Pierwsze odnowienie Wawelu odbyło się w 1905 r.

Atmosfera zarówno nad Wawelem, jak i nad Ogrodzieniecem jest znacznie zanieczyszczona. Aglomeracja Krakowa należy do najbardziej zanieczyszczonych obszarów w Polsce. Sytuację taką kształtuje położenie miasta w słabo prze-

wietrzanej dolinie Wisły oraz niesprzyjające kierunki wiatrów, wiejących wzdłuż osi wschód–zachód.

Dzięki dogodnej lokalizacji Zamku w Podzamczu na wysokim wzniesieniu, istnieje lepsza cyrkulacja powietrza i mniejsza koncentracja zanieczyszczeń. Dane dotyczące wybranych zanieczyszczeń w latach 1986–1994, świadczą o ich niższym stężeniu w rejonie Ogrodzieńca (ryc. 2). Jedynie stężenie pyłu zawieszzonego w latach 1986–1994 było niższe w Krakowie, natomiast stężenia SO_2 , NO_2 , F wyższe (wg WIOŚ-Kraków, OBiKŚ-Katowice).

Istota procesu wietrzenia

Oprócz naturalnych czynników atmosferycznych, powodujących wietrzenie, na skały oddziałują również zanieczyszczenia atmosferyczne. Łącząc się z wodą, niektóre ze związków chemicznych (np. NO_x , SO_2) zawartych w zanieczyszczonej atmosferze, stają się substancjami przyspieszającymi wietrzenie chemiczne skał. Naturalne i związane z czynnikami antropogenicznymi procesy wietrzenia, oddziałują zarówno na skały występujące w naturze jak i na bloki skalne ociosane lub oszlifowane w obrębie budowli.

Bardzo istotne jest rozgraniczenie naturalnych procesów wietrzenia od procesów związanych z czynnikiem antropogenicznym.

Proces naturalnego wietrzenia powoduje przeobrażenie skał na powierzchni Ziemi i w strefie przypowierzchniowej pod wpływem czynników egzogenicznych. Wyróżnia się zasadnicze dwa rodzaje wietrzenia skał: mechaniczne i chemiczne. Wśród czynników wietrzenia mechanicznego za najważniejszy uważa się proces krystalizacji minerałów wydzielających się z roztworów wodnych. Wymienić tu trzeba następujące zjawiska: zwiększanie objętości substancji wypełniającej przestrzeń zamkniętą przy przejściu ze stanu ciekłego w stały, ciśnienie wywierane przez kryształ w



Ryc. 1. Szkic lokalizacyjny

*Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec

Tab. 1. Stężenie poszczególnych jonów w roztworach wodnych wybranych próbek wapienia jurajskiego

Kationy (ppm)	Wawel (W-2)	Ogrodzieniec (O-3)
Wapń Ca^{2+}	355,11	364,50
Magnez Mg^{2+}	3,63	1,36
Sód Na^+	2,76	0,46
Potas K^+	0,78	1,56
ANIONY (ppm)		
Azotyny NO_2	0,00	<0,05
Azotany NO_3	0,15	<0,05
Chlorki Cl	53,00	4,00
Siarczany SO_4^{2-}	924,23	0,00
Metale ciężkie (ppm)		
Nikiel Ni	12,00	12,00
Żelazo Fe	5160,00	5520,00
Chrom Cr	84,00	39,00
Miedź Cu	60,00	69,00
Cynk Zn	248,00	142,00
Ołów Pb	<10,00	<10,00

czasie jego wzrostu oraz zwiększanie objętości substancji krystalizującej wskutek wiązania wody krystalizacyjnej. Innym czynnikiem jest działanie zamarzającej wody. Istotny wpływ na wymienione powyżej czynniki ma ilość, rozmieszczenie a także kształt wolnych przestrzeni między ziarnami minerałów, z których zbudowana jest skała.

Ponadto zmiany temperatury powodują skorupowe oddzielanie się części skały przez powstanie napięć wywołanych różnicą nagrzewania skały na powierzchni i w jej wnętrzu. Podrzedne znaczenie dla przebiegu zjawisk wietrzenia mechanicznego mają ruchy kapilarne wody (która wnikając do suchej skały powiększa jej objętość) oraz korzenie drzew wrastające w skałę. Proces wietrzenia mechanicznego przygotowuje i ułatwia wietrzenie chemiczne, w którym najważniejszymi czynnikami są: woda i dwutlenek węgla. Woda zawierająca rozpuszczony CO_2 przeprowadza węglany wapnia, magnezu i żelaza w łatwiej rozpuszczalne wodorowęglany tych związków. Połączenie wody z zanieczyszczeniami atmosferycznymi powoduje powstanie agresywnych dla skały substancji. Na przykład przy wilgotności powietrza 60%, tlenki siarki reagują z wodą tworząc kwas siarkowy. Powoduje on silną korozję skał, szczególnie tych, których głównym składnikiem jest węglan wapnia.

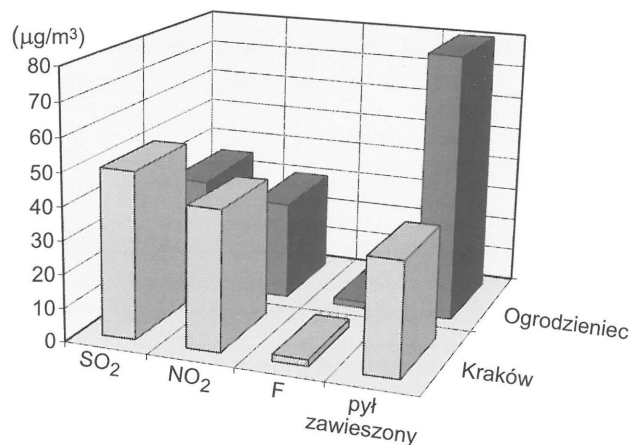
Korzenie roślin, które nie mają większego znaczenia przy wietrzeniu mechanicznym oddziałują bardzo intensywnie na skały, w których są zakorzenione. Substancje wydzielane przez nie zawierają CO_2 oraz inne substancje przyspieszające korozję skał. Wietrzenie skały oraz transport rozdrobnionej masy skalnej składają się na proces denudacji. W obszarach krasowych, do których zalicza się Wyżynę Krakowsko-Częstochowską, przeważa chemiczne rozpuszczanie masy skalnej. Stąd denudacja chemiczna jest najważniejszym rodzajem denudacji krasowej (Pulina, 1992).

Procesy wietrzenia wietrzenia nasilają się pod wpływem czynników antropogenicznych. Do czynników tych zalicza się:

- gazy: SO_2 , SO_3 , NO_2 , HCl , CO_2 ,
- kwasy organiczne,
- aerozole: H_2SO_4 , NH_4^+ , NaCl ,
- zanieczyszczenia stałe: sadze, pyły, substancje organiczne.

Metody badań

Próbki do badań pobierano z wymienionych wcześniej obiektów. Do ich analizy wykorzystano chemiczne i petro-

**Ryc. 2.** Stężenie wybranych zanieczyszczeń w Krakowie i Ogrodzieńcu w latach 1986–1994

graficzne metody badań. Za pomocą analizy chemicznej i petrograficznej wykonano badania powierzchni pobranych próbek. Przez powierzchnię rozumiano tu ok. 3 mm wierzchniej części skały. Analizie chemicznej poddawano roztwór wody pochodzący z wypłukiwania rozdrobnionych próbek wapieni według metody Z. Marczenko (Marczenko, Minczewski 1979). Odważano ok. 30 g próbki, zalewano około 15 ml wody destylowanej i ługowano (wypłukiwano aniony i kationy) przez ok. 48 godzin, podgrzewając próbkę do temperatury 60°C . Następnie przesączano i dopełniano do objętości 300 ml wodą destylowaną. W roztworze oznaczano zawartość kationów: Ca^{2+} i Mg^{2+} (metodą miareczkowania wersenianem dwusodowym), Na^+ i K^+ (metodą fotometrii płomieniowej) oraz anionów NO_2^- i NO_3^- (metodą kolorymetryczną), Cl^- (metodą miareczkową Mohra), SO_4^{2-} (metodą wagową). Oznaczenia zawartości metali ciężkich w roztworze dokonano metodą absorpcji atomowej (na spektrometrze AAS-Zeiss) metodą FASS (powietrze-acetylen). Wyniki przedstawiono w tab.1. Stężenia większości jonów w roztworach sporządzonych ze skał pobranych w Krakowie jest wyższe niż w Ogrodzieńcu. Najbardziej widoczna różnica występuje w przypadku siarczanów (Kraków — 924,23 ppm, Ogrodzieniec — 0,0 ppm). Świadczy to o dużej ilości kwaśnych opadów, które tworzą się w obszarach o dużych zanieczyszczeniach związkami siarki.

Badania petrograficzne (pod kierunkiem dr M. Marszałek, AGH Kraków) opierały się na wykorzystaniu mikroskopu scanningowego, za pomocą którego było możliwe wykonanie dokładnej analizy morfologii powierzchni pobranych próbek wapieni. W celu określenia składu mineralnego wapieni, poddano je badaniom rentgenograficznym przy użyciu metody proskowej Debye-Scherrer-Hulla. We wszystkich próbkach stwierdzono podobny skład mineralny. Głównym składnikiem naturalnym jest kalcyt, a także kwarc. Spośród składników antropogenicznych w każdej próbce ujawnia się gips.

Dyskusja wyników

Pokrywa zwietrzelinowa, zwana patyną stanowi nawarstwienie utworzone z naturalnych składników skały, konsolidujące jej strukturę, powstające w atmosferze pozbawionej zanieczyszczeń, co w przypadku badanych obiektów było nierealne. Sadze, pyły i substancje organiczne osiadające na powierzchni, spowodowały przede wszystkim jej zabrudzenie.

Tab. 2. Formy niszczenia wapiennych bloków budowlanych, klasa I

Formy należące do klasy pierwszej grupa				
Grupa	1	2	3 (ryc. 4)	4
Barwa	biała	biała	biała	biała
Powierzchnia	gładka, możliwość drobnych pęknięć, pojedyncze wżery	występują drobne odpryski, 1 mm grubości, nieliczne wżery	zróżnicowana, występują otwory o gł. 2–3 mm oraz odpryski o grubości 1–2 mm	duże zróżnicowanie, otwory do 5 mm gł. odpryski o grubości 3 mm, powierzchnia lekko proszkująca się

Tab. 3. Formy niszczenia wapiennych bloków budowlanych, klasa II

Formy należące do klasy drugiejgrupa			
Grupa	1	2 (ryc. 5)	3
Barwa	białoszara	białoszara z elementami czarnego nalotu	szaroczarna
Powierzchnia	urozmaicona, liczne wżery i kawerny (prawdopodobnie powstałe na drodze naturalnych procesów) o gł. 5–50 mm	mniej urozmaicona pod względem morfologii, liczne odpryski i rysy, pojawia się czarne naskorupienie.	W całości pokryta szarym lub czarnym nalotem, występują liczne drobne formy bulwiaste, rysy i odpryski

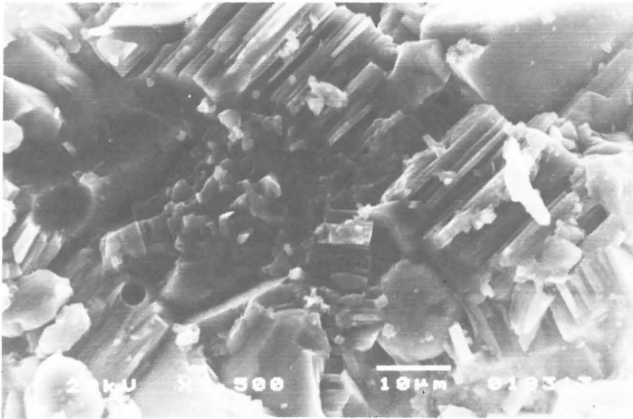
Nawarstwiając się i przylegając do obiektów utworzyły drobnoporowe struktury o silnych właściwościach sorpcyjnych. Na skutek reakcji chemicznych, pod wpływem roztworu kwasu siarkowego, oraz węglowego, następuje uszczelnianie powierzchni skały przez powstawanie warstewki fałszywej patyny.

Powstające nawarstwienia uszczelniają i wywołują pełną wytrzymałość mechaniczną powierzchni skały. Za-

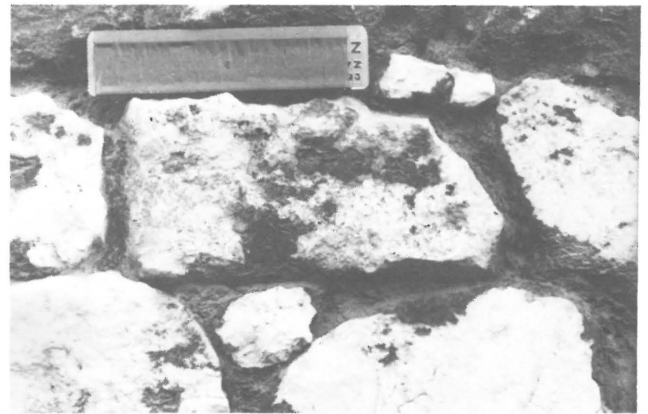
chodzi ona jednak kosztem zubożenia spoiwa w głębszych warstwach i ich osłabienia. Powstała skorupa nie zabezpiecza przed przenikaniem wody w głąb obiektu. Powstanie fałszywej patyny nie chroni skały przed zniszczeniem lecz stanowi bezpośredni lub pośredni czynnik jego przyspieszenia. Nawarstwienia na powierzchni skalnej mają zazwyczaj inny niż ona sama współczynnik rozszerzalności cieplnej. Zauważalna jest destrukcja skały także pod warstwą patyny. Powodują to między innymi naprężenia na granicy nagrzanej powierzchni i chłodnego wnętrza skały. Przykładem może być również działalność soli rozpuszczalnych, które nie mają możliwości wykrystalizowania na powierzchni, pod powłoką patyny niszczą warstwy podpowierzchniowe. Dochodzi wtedy do eksfoliacji. Wietrzenie takie jest charakterystyczne dla małych powierzchni (Ollier, 1969).

Czarne naskorupienia, rozwijające się na wapieniach podlegających działaniu czynników atmosferycznych i nie przemywanych bezpośrednio wodą opadową, prawie wyłącznie składają się z gipsu (ryc. 3) (Wilczyńska-Michalik i in., 1994).

Na niszczenie wapieni i tworzenie się na nich pokryw



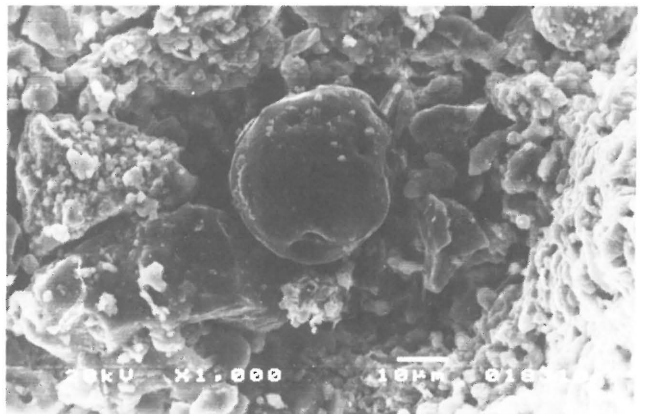
Ryc. 3. Tabliczkowe skupienia gipsu na powierzchni wapienia skalistego



Ryc. 5. Klasyfikacja zniszczeń powierzchniowych wapienia skalistego. Klasa II, grupa 2; skala=20 cm



Ryc. 4. Klasyfikacja zniszczeń powierzchniowych wapienia skalistego. Klasa I, grupa 3; skala=20 cm



Ryc. 6. Kula glinokrzemianowa na powierzchni wapienia skalistego

Tab. 4. Formy niszczenia wapiennych bloków budowlanych, klasa III

Formy należące do klasy trzeciej			
Grupa	1	2	3
Barwa	ciemnoszara z przewagą czerni	czarna	czarna, w miejscach skruszonych białozółta
Powierzchnia	urozmaicona z licznymi i wyraźnymi odpryskami, rysami o gł. do 20 mm i wżerami, w całości pokryta patyną	bardzo zróżnicowana, szczególnie pokryta patyną, która tworzy skorupę o wełnistej powierzchni	silnie zniszczona, następuje kruszenie się skorupy i warstwy występującej bezpośrednio pod nią, liczne kawerny i zagłębienia sięgające do kilku cm, następuje silne proszkowanie powierzchni

zwietrzelinowych w postaci fałszywej patyny duży wpływ ma położenie geograficzne obiektu, jego ekspozycja i narażenie na zanieczyszczenia atmosferyczne. Również warunki depozycji mają wpływ na wielkość korozji skał. Różnorodność warunków i czasu trwania wietrzenia pozwoliła na przeprowadzenie klasyfikacji zniszczeń wapieni skalistych na podstawie obserwacji makroskopowych wapiennych bloków budowlanych. Dokonano jej na podstawie wapieni z murów Zamku Królewskiego w Krakowie i Zamku Ogrodzienickiego w Podzamczu. Na podstawie obserwacji makroskopowej i dokumentacji fotograficznej określono trzy główne klasy zniszczeń powierzchni.

Do klasy pierwszej zaliczono formy o białym zabarwieniu powierzchni, wystawione na bezpośrednie działanie opadów, promieniowania słonecznego i wiatru. Wydzielono tu cztery grupy (tab. 2).

Formy częściowo pokryte szarym lub czarnym nalotem zaliczono do klasy drugiej. Należą tu obiekty wystawione na działanie opadów, promieniowania słonecznego i wiatru. Czarny nalot tworzy się w miejscach częściowo osłoniętych od bezpośredniego wpływu opadów, dzięki morfologii powierzchni. W klasie tej wyróżniono trzy grupy (tab. 3).

Klasę trzecią, w której wyróżnia się trzy grupy (tab. 4), stanowią formy prawie, lub w całości pokryte czarną skorupą. Obiekty należące do tej klasy są prawie w całości osłonięte przed bezpośrednim oddziaływaniem wód opadowych.

Możliwe jest, że formy klasy pierwszej są kontynuacją form klasy trzeciej, co świadczyłoby o cykliczności procesu powierzchniowego wietrzenia skał. W 10 grupie III klasy powierzchnia zaczyna kruszyć się i proszkować, spod czarnej skorupy odsłania się biała skała. Może być to początek nowego procesu wietrzenia. Niektóre bloki skalne należące do klasy I posiadały niewielką obwódkę z czarnego nalotu, co może stanowić pozostałość po całkowitym pokryciu nalotem. W przypadku budowlanych bloków skalnych, gdzie znany jest czas ich złożenia w danym miejscu, możliwe jest prowadzenie obserwacji dotyczących tego problemu.

Wnioski

Niszczenie skał wapiennych i wapiennych bloków budowlanych ma głównie charakter procesu chemicznego, związanego z obiegiem wody. Odbywa się to na drodze naturalnego wietrzenia jak i destrukcji spowodowanej obecnością czynników antropogenicznych.

Skała może być traktowana jako wskaźnik stanu środowiska, zwłaszcza w aspekcie zanieczyszczenia atmosfery. Świadczy o tym stopień destrukcji powierzchni. Zniszczenia powierzchni wapieni z dwóch badanych obszarów zo-

stały wstępnie sklasyfikowane. Jednak istnieje możliwość cykliczności wietrzenia powierzchni. To zjawisko oraz niższe stężenia zanieczyszczeń atmosferycznych może tłumaczyć słabiej wykształconą powłokę zwietrzelinową, na starszych niż w Krakowie, blokach wapiennych muru Zamku Ogrodzienickiego.

Patyna pokrywająca badane próbki nie jest czynnikiem ochronnym. Warstwę chroniącą skałę może stanowić patyna naturalna, powstała na drodze naturalnych procesów, bez udziału czynnika antropogenicznego. Jednak żadna z badanych próbek nie była pokryta patyną naturalną, o czym świadczy m.in. obecność na ich powierzchni pyłów przemysłowych (ryc. 6). Grubość skorupy pokrywającej wapienie z obszaru krakowskiego jest większa od grubości powłok na wapieniach z pozamiejskiego obszaru Ogrodzienica. Waha się ona zazwyczaj w granicach kilkudziesięciu m do 2–3 mm.

Niszczenie wapiennych budowli na obszarze bardziej lub mniej zanieczyszczonym przebiega w ten sam lub w bardzo podobny sposób. Różnice uwidaczniają się w wykształceniu określonych składników. Szczególnie jest to widoczne w przypadku zawartości gipsu na powierzchni skały. W obszarze miejskim zawartość gipsu jest większa niż poza nim. Natomiast poza miastem naskorupienia gipsowe zawierają mniej czarnych pyłów, a więcej związków organicznych. Różny jest także stopień krystalizacji gipsu. Związane jest to głównie z wielkością zanieczyszczeń i obecnością niektórych pierwiastków (np. Fe, Mn), które przyspieszają krystalizację gipsu.

Wietrzenie naturalne, jakiemu ulegają skały, jest spóźnione i przyspieszone przez wpływ antropopresji. Jednak bardzo trudno jest rozdzielić te dwa procesy na obecnym etapie badań. Dalsze próby, polegające na klasyfikacji powierzchniowych zniszczeń skał węglanowych w różnych obszarach za pomocą metod analizy chemicznej i petrograficznej, być może pozwolą na rozwiązanie tego problemu.

Literatura

- GŁAZEK J., PACHOLEWSKI A. & RÓŻKOWSKI A. 1990 — [In:] Hydrogeology of selected carst regions. IAH Int. Contr. Hydrogeol. Heise: 289–306.
- GRADZIŃSKI R. (red.) 1972 — Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa, Wyd. Geol.: 38–46.
- MARCZENKO Z. & MINCZEWSKI J. 1985 — Chemia analityczna, t. 1. PWN: 394–395.
- OLLIER C. 196 — Weathering. Longman Group Limited, London: 27–45.
- PULINA M. 1992 — Pr. Nauk. UŚl., 1254: 16–39.
- Stan środowiska w województwie krakowskim. 1986–1994 — Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Krakowie.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W., BANAŚ M. & MICHALIK M. 1994 — Zróżnicowanie mineralogiczno-chemiczne procesów wietrzenia skał węglanowych w obszarach o różnej koncentracji zanieczyszczeń atmosferycznych. Pol. Tow. Miner., Pr. Spec., Kraków: 208–209.
- Zanieczyszczenia atmosferyczne na terenie województwa katowickiego. 1986–1994 — Arch. Ośrodka Badań i Kształtowania Środowiska w Katowicach.