

Deterioracja materiałów skalnych w budowlach Krakowa

Wanda Wilczyńska-Michalik*, Marek Michalik**

Przyśpieszenie procesów niszczenia skał w zanieczyszczonej atmosferze oraz odmienny ich przebieg w stosunku do naturalnego wietrzenia są poznane w ograniczonym zakresie.

Niniejszy artykuł ma na celu przedstawienie stanu rozpoznania procesów niszczenia skalnych materiałów budowlanych często używanych w Krakowie (wapień jurajskie, dolomity libiąskie, wapień pińczowskie, piaskowce szydłowieckie, karpackie i in.) na podstawie badań autorów oraz danych z literatury. Badania te prowadzono przy zastosowaniu metod stosowanych w petrografii (mikroskopia optyczna, mikroskopia elektronowa, dyfrakcja rentgenowska, spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni, mikrosonda elektronowa, analiza dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego, różne metody analizy chemicznej).

Czynniki antropogeniczne powodujące niszczenie surowców skalnych

Gazowe i pyłowe zanieczyszczenie atmosfery. Gazowe i pyłowe zanieczyszczenia atmosfery są główną przyczyną niszczenia skalnych materiałów budowlanych w miastach. Istotny jest też wzrost wilgotności cyrkulacji powietrza, przy zwartej zabudowie.

Wysoka koncentracja SO_2 w atmosferze powoduje rozwój siarczanów w skałach zawierających minerały węglanowe. Zjawisko to zachodzi z większą intensywnością przy odpowiedniej koncentracji NO_x [17]. Istotne jest występowanie czynników ułatwiających utlenianie SO_2 — np. cząstek sadzy oraz oddziałujących katalitycznie niektórych metali zawartych w popiołach lotnych [9, 12], a



Ryc. 1. Cienka warstewka ciemnego pigmentu na piaskowcu. Collegium Novum, Kraków

Fig. 1. Thin layer of dark pigment on sandstone. Collegium Novum, Kraków

*Instytut Geografii, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, ul. Podchorążych 2, 30-084 Kraków

**Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Jagielloński, ul. Oleandry 2a, 30-063 Kraków



Ryc. 2. Białe i czarne strefy na wapieniu jurajskim. Strefa czarna pokryta naskorupieniem gipsowym o bardzo urozmaiconej morfologii. Brama Floriańska, Kraków (ściana północna)

Fig. 2. White and black zones on Jurassic limestone. Black zone covered by gypsum crust with complex morphology. Floriańska Gate, Kraków (northern wall)

także H_2O_2 powstałego w wyniku reakcji fotochemicznych w atmosferze i emitowanego w przypadku niekompletnego spalania paliw [9].

Mechaniczne oddziaływanie krystalizujących soli

Wysoka koncentracja zanieczyszczeń w opadach atmosferycznych powoduje, że oddziaływanie mechaniczne krystalizujących soli jest ważnym procesem, powodującym destrukcję skał o znacznej porowatości, niekoniecznie zawierających składniki nieodporne na działanie chemiczne zanieczyszczeń [32]. Istotną rolę, w procesie tego typu, odgrywa ustalająca się po pewnym czasie ekspozycji materiału skalnego różnica porowatości warstwy powierzchniowej i wewnętrznej [22]. Mechaniczne oddziaływanie krystalizujących soli jest istotniejsze, w porównaniu z zamrozem, nie tylko ze względu na większą siłę krystalizacji soli (np. gipsu), w porównaniu z lodem, lecz także ze względu na ograniczenie roli zamrozu do okresu wahań temperatury w zakresie ok. 0°C .

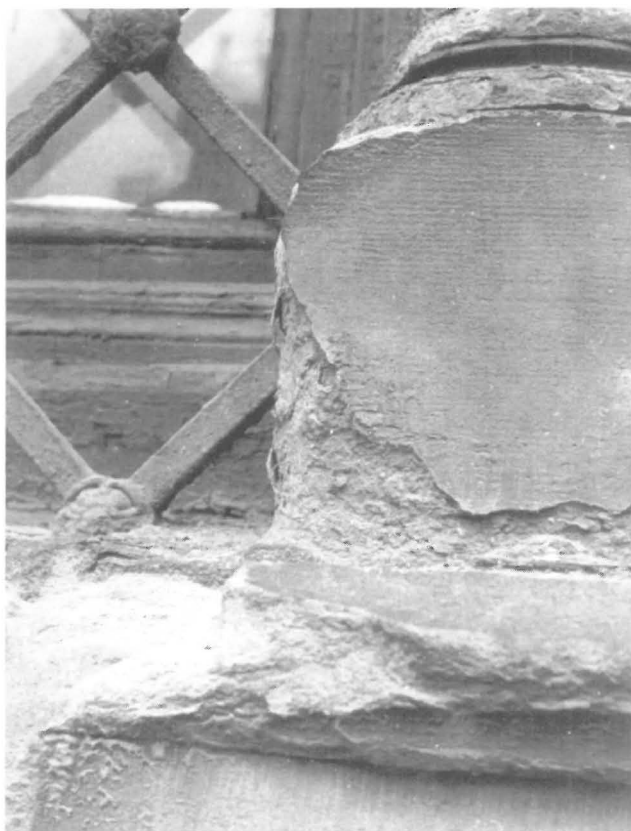
Zasiedlanie powierzchni skał przez specyficzne mikroorganizmy. Powierzchnie skał i warstwy podpowierzchniowe zasiedlane są przez mikroorganizmy (bakterie, grzyby, glony, porosty). Oddziałują one mechanicznie na powierzchnię skały, wytwarzają liczne kwasy organiczne i nieorganiczne uczestniczące w chemicznym niszczeniu skał oraz pigmenty powodujące zmianę zabarwienia powierzchni [20, 21, 28, 33, 34]. Przy wysokiej koncentracji zanieczyszczeń prawdopodobny jest rozwój specyficznych zespołów mikroorganizmów (np. bakterie siarkowe), których rola w warunkach naturalnych jest ograniczona. Mniejsza może być wtedy liczba gatunków, zwiększa się natomiast liczebność zespołów specyficznych.

Sposób eksploatacji złoża i obróbki bloków skalnych. Istotny wpływ na niszczenie skał ma sposób eksploatacji złoża i obróbki bloków [13]. Chropowatość powierzchni oraz występowanie mikroszczelin zwiększa powierzchnię



Ryc. 3. Zróżnicowanie efektów deterioracji dolomitu libiąskiego. Widoczne bloki z licznymi kawernami, intensywną eksfoliacją powierzchni, drobnymi wżerami oraz bloki nieznacznie uszkodzone. Mur wokół Katedry na Wawelu

Fig. 3. Different effects of deterioration of Libiąż dolomite. Block with numerous cavernes, intensive exfoliation of the surface, small pits and only slightly damaged are presented. Wall around Wawel Cathedral



Ryc. 4. Eksfoliacja powierzchniowych warstwek piaskowca glaukonitowego (karpackiego). Budynek Polskiej Akademii Umiejętności i Polskiej Akademii Nauk w Krakowie (fasada od strony ul. św. Marka)

Fig. 4. Exfoliation of surficial layers of glauconitic sandstone (Carpathian flysch). Polish Academy of Sciences building (facade exposed to St. Marek street)

Ryc. 6. Strefy wybielenia rozwinięte na płycie czarnego wapienia dębnickiego. Kościół O.O. Karmelitów w Krakowie

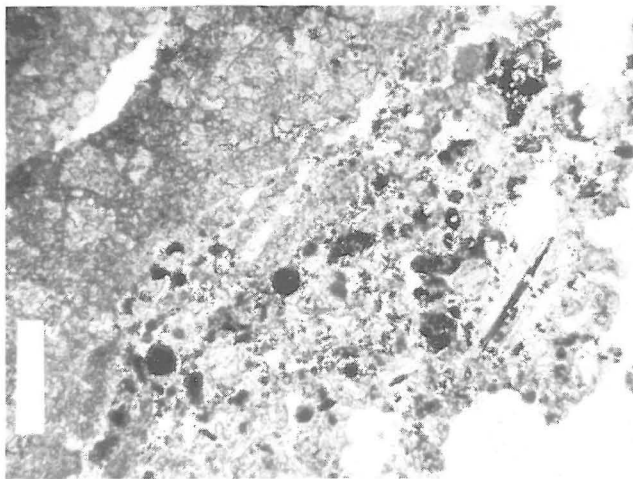
Fig. 6. Bleached zones on black Dębnik limestone. Carmelite church, Kraków →



Ryc. 5. Intensywna dezintegracja wapienia pińczowskiego (rzeźba św. Zygmunta w narożniku Kaplicy Wazów w Katedrze na Wawelu), powodująca zanik detali rzeźbionych

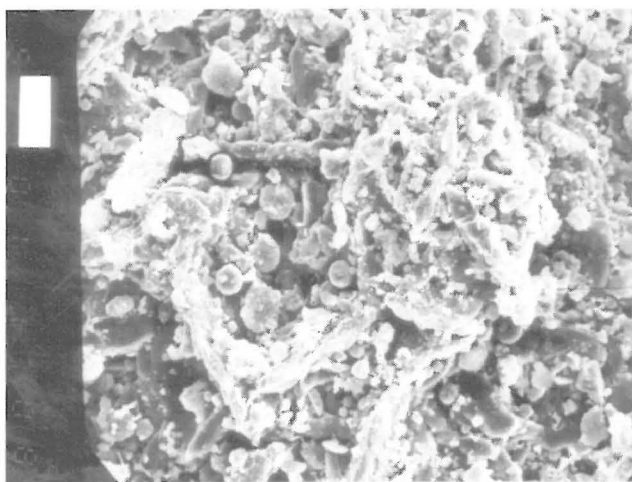
Fig. 5. Intensive disintegration of Pińczów limestone resulting in disappearance of carved details (statue of St. Sigismundus at the corner of Vasa Chappel at Wawel Cathedral)





Ryc. 7. Naskorupienia gipsowe z licznymi cząstkami ciemnych i zróżnicowanych morfologicznie pyłów na dolomicie libiąskim. Widoczne liczne pory w naskorupieniu i grzybkowata powierzchnia. Mikrofotografia, odcinek skali — 0,1 μm

Fig. 7. Gypsum crust on Libiąż dolomite with numerous dark differently shaped dust particles. Numerous voids in the crust and mushroom-shaped surface. Optical microscope, scale bar — 0,1 μm



Ryc. 8. Powierzchnia naskorupienia gipsowego na piaskowcu z muru oporowego nad Wisłą koło klasztoru S.S. Norbertanek. Gips występuje w postaci nieregularnych płytek. Liczne ziarna pyłów, wśród nich formy kuliste. SEM, odcinek skali — 40 μm

Fig. 8. Surface of gypsum crust on sandstone (wall over Wisła river near Norbertine monastery). Irregular gypsum plates and numerous dust particles; some with spherical morphology. SEM, scale bar — 40 μm

reakcji z agresywnymi składnikami atmosfery oraz rolę mechanicznego oddziaływania substancji krystalizujących w obrębie skały, ułatwia też zasiedlanie mikroorganizmów.

Wzajemne oddziaływanie różnych materiałów budowlanych. Materiały budowlane mogą na siebie oddziaływać poprzez uwalnianie z nich składniki. Przykładem są zaprawy cementowe, z których uwalnianie są rozpuszczalne sole [35, 42]. Również gips powstający na powierzchni skał węglanowych może być remobilizowany i oddziaływać destruktywnie na występujące w sąsiedztwie piaskowce, krystalizując w ich przestrzeniach międzyziarnowych [24].

Inne czynniki antropogeniczne mające niekiedy znaczny wpływ na niszczenie naturalnych materiałów budowlanych to np. wstrząsy oraz błędy budowlane, zaniedbania bądź niewłaściwa konserwacja.

Zewnętrzne przejawy oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery na skały

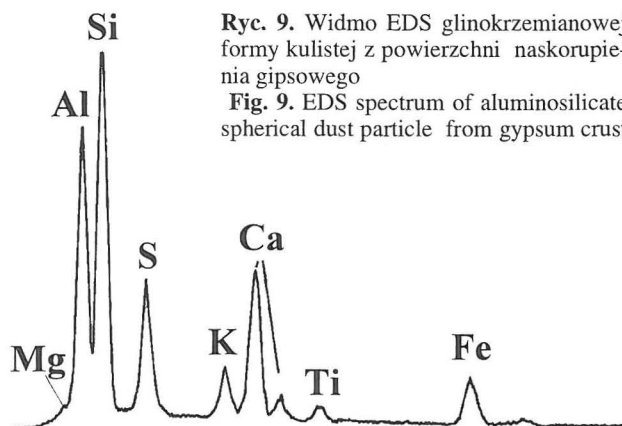
Przejawy oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery na skały uzależnione są od ich rodzaju (wapienie, piaskowce i in.), składu zanieczyszczeń, ich koncentracji, usytuowania powierzchni ścian do przeważających kierunków wiatrów, niosących opady atmosferyczne, wilgotności powietrza, sposobu ekspozycji (wysokość nad poziom gruntu i w stosunku do sąsiednich budynków, przemywania lub osłonięcie danej powierzchni przed deszczem, nasłonecznienie, podsiąkanie z gruntu, wystawienie na bezpośrednie działanie emitorów zanieczyszczeń np. ulic o dużym natężeniu ruchu, itp).

Przejawami zewnętrznymi oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery na surowce skalne są wykwit soli na powierzchni skał, naskorupienia wtórnych minerałów, obecność stref o ciemnej pigmentacji, odbarwienia, dezintegracja ziarna, zluszczenie się, rozwój struktury alveolarnej [2, 4, 5, 6, 11, 14, 19, 23, 24, 26, 29, 30, 36, 40, 41, 43, 44].

Szara, brunatna lub najczęściej czarna patyna bez istotnego udziału gipsu (ryc. 1) powstaje na piaskowcach nie zawierających spoiwa węglanowego (np. piaskowce szydłowieckie). Rozwój skonstrastowanych stref białych i czarnych z naskorupieniami gipsowymi (ryc. 2) jest pospolity na wapieniach górnej jury [4, 7, 8, 29]. W dolomitach libiąskich (ryc. 3) w obrębie powierzchni pokrytych ciemnymi naskorupieniami powstają kawerny i jamki [40]. Rozmieszczenie ich jest podporządkowane strukturze sedimentacyjnej skały (ryc. 3). Intensywna dezintegracja granularna powierzchni skały lub zluszczenie się są typowe dla piaskowców o spoiwie węglanowym [4, 8, 29], a także wapieni pińczowskich [14, 15, 19] (ryc. 4, 5). Reakcje skał z zanieczyszczonej atmosferą mogą powodować obniżenie intensywności barwy. Przykładem jest wybleienie czarnych wapieni, np. dębnickich (ryc. 6) lub obniżenie kontrastu białych, różowych i czerwonych smug w wapieniu krystalicznym tzw. różance.

Skład mineralny stref reakcji skał z zanieczyszczonej atmosferą oraz koncentracja niektórych pierwiastków chemicznych

W składzie naskorupień rozwijających się na skalnych surowcach budowlanych w Krakowie stwierdzono kilkanaście minerałów [4] i [Wilczyńska-Michalik, materiały



Ryc. 9. Widmo EDS glinokrzemianowej formy kulistej z powierzchni naskorupienia gipsowego

Fig. 9. EDS spectrum of aluminosilicate spherical dust particle from gypsum crust

niepublikowane]. Są to głównie siarczany: gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), bassanit ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,15\text{H}_2\text{O}$, heksahydrat ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), epsomit ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), melanteryt ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $\text{K}_2\text{Fe}[\text{SO}_4]_3$, langbeinit ($\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$), mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), syngeni ($\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), burkeit $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ oraz mniej liczne azotany: nitronatryt (NaNO_3), nitrammit

(NH_4NO_3), chlorki: halit (NaCl), sylwin (KCl), węglany: kalcyt (CaCO_3), dolomit ($\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$).

Lista ta nie zawiera faz organicznych (np. szczawianów wapnia) oraz wielu związków nieorganicznych (np. siarczany zawierające pierwiastki alkaliczne i ziem alkalicznych oraz Zn, Pb, Fe, fosforany zbliżone do apatytu, związki amonowe typu salmiaku i in.), które były stwierdzone przez autorów na powierzchni skalnych materiałów w obiektach zabytkowych w Krakowie, lecz w tak małych ilościach, że ich identyfikacja może budzić wątpliwości.

W naskorupieniach powierzchniowych występują też pyły naturalne (np. kwarc, minerały ilaste) oraz antropogeniczne (ryc. 7) związane z emisją zanieczyszczeń ze źródeł lokalnych (przemysł, energetyka profesjonalna, paleniska domowe grzewcze i kuchenne, transport samochodowy i in.) i napływających do Krakowa.

Zróżnicowana jest wielkość cząstek pyłów (od poniżej 1 μm do poniżej 1 m), ich kształt oraz skład [38, 39]. W pyłach z imisji w Krakowie istotne są tlenki żelaza i kuliste formy szkliw glinokrzemianowych (ryc. 8) zawierających Si, Al, Fe, Ca, S, K (ryc. 9); występują także węglany, krzemiany, siarczany i in. [39].

W powierzchniowych strefach reakcji na skałach dochodzi do koncentracji niektórych składników [28, 40]. Przykładowe dane z Krakowa i obszarów pozamiejskich (tab. 1) wskazują, że koncentracje w warstwach powierzchniowych w porównaniu ze skałą z podłoża mogą zawierać się w szerokim przedziale (od kilkudziesięciu do kilku razy).

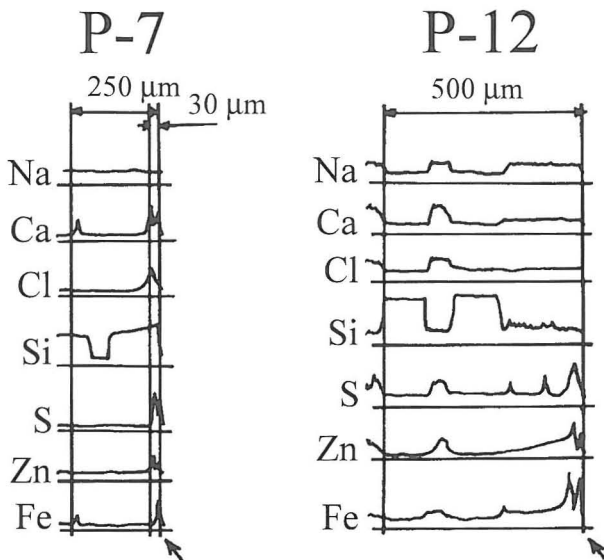
Grubość strefy podwyższonej koncentracji niektórych składników jest różna; zawiera się na ogół w granicach od 50 m do ponad 1 mm . Zależy to od rodzaju skały, jej ekspozycji, czasu oddziaływania i koncentracji zanieczyszczeń oraz od rozważanego pierwiastka (ryc. 10 i 11).

Barwa warstw zewnętrznych

W naskorupieniach gipsowych gromadzą się ziarna pyłów, często ciemno zabarwionych. W powstawaniu ciemnego zabarwienia naskorupień ważny jest udział drobnozdympersgowanych cząstek węglistych, a zwłaszcza sadzy. Oprócz źródeł przemysłowych istotną rolę w dostarczaniu sadzy do atmosfery pełnią paleniska domowe (grzewcze i kuchenne).

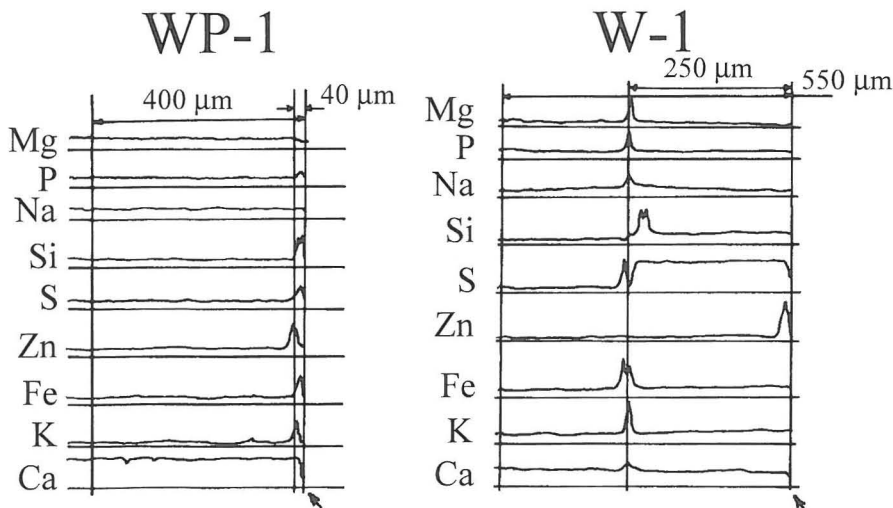
Ciemna pigmentacja powierzchni skał może być związana z zasiedleniem przez mikroorganizmy.

W niektórych piaskowcach zabarwienie powierzchni powodują cienkie nagromadzenia tlenków żelaza. Tlenki te, uwolnione w trakcie rozkładu minerałów zawierających żelazo (np. biotyt) mogą dyfundować z wnętrza skały poddanej penetracji roztworów z opadów atmosferycznych do powierzchni tworząc cienką warstwę pigmentu [Wilczyńska-Michalik i Michalik, materiały niepublikowane]. Także cząstki pyłów zawierających żelazo mogą podlegać rozkładowi na powierzchni skał i powodować ich ciemne zabarwienie.



Ryc. 10. Względny rozkład zawartości wybranych pierwiastków chemicznych w warstwie powierzchniowej na piaskowcach (analiza mikrosondą elektronową); P-7 — piaskowiec z muru bulwaru nad Wisłą, P-12 — piaskowiec z wiaduktu kolejowego przy ul. Lubicz, strzałka — brzeg próbki

Fig. 10. Distribution of selected elements in surficial layer on sandstone (electron microprobe analysis); P-7 — sample from the wall over Wisła river, P-12 — sample from railway bridge (Lubicz street), arrow — edge of the sample



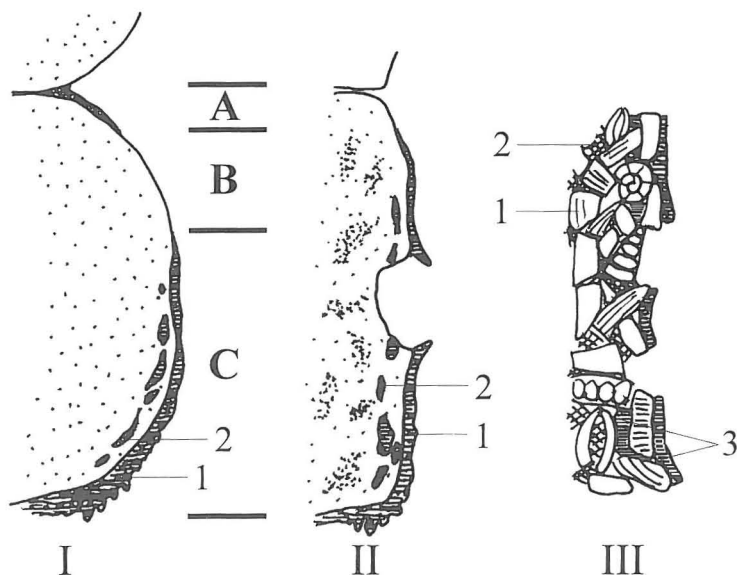
Ryc. 11. Względny rozkład zawartości niektórych pierwiastków chemicznych w warstwie powierzchniowej na wapieniach (analiza mikrosondą elektronową); WP-1 — wapień pińczowski z detalu rzeźbionego z zamku w Tenczyńku, W-1 — wapień jurajski z doliny Prądnika (Ojcowski Park Narodowy), strzałka — brzeg próbki

Fig. 11. Distribution of selected elements in surficial layer on limestones (electron microprobe analysis); WP-1 — Pińczów limestone from Tenczynek castle, W-1 — Jurassic limestone from Prądnik valley (Ojców National Park), arrow — edge of the sample

Tab. 1. Zawartości wybranych składników chemicznych w strefach reakcji na powierzchni skały (a) i w podłożu (b); Zn, Pb, Cd, Cu, Mn w ppm, Fe₂O₃, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl w % wagowych

Próbka	Zn	Pb	Cd	Cu	Mn	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl-
P-1 a	125	25	10	320	70	0.45	0.16	0.02	0,07
P-1 b	5	75	1	100	60	0.81	0.43	0.09	0,30
2 a	325	125	20	560	65	1,65	0,11	0,01	0,04
P-2 b	5	12	2	100	125	1,25	0,32	<0,01	0,18
P-3 a	80	75	10	1000	30	0,78	0,03	0,01	0,03
P-3 b	5	62	1	10	200	0,99	0,03	<0,01	0,13
P-5 a	125	100	50	320	120	3,40	2,30	0,07	0,15
P-6 b	10	35	1	150	65	1,45	1,64	0,07	0,10
P-7 a	225	50	50	32	210	1,05	0,05	0,01	0,05
P-7 b	5	12	1	12	190	1,35	1,34	0,07	0,50
P-9 a	5	49	1	7	95	1,55	31,60	0,12	0,66
P-12 a	120	52	25	31	210	1,70	5,45	0,09	0,12
P-12 b	200	100	25	63	700	3,50	2,55	0,08	0,16
W-1 a	125	85	100	15	65	0,21	4,65	0,06	0,21
W-1 b	5	60	20	65	150	0,25	0,37	<<0,01	0,06
W-2 a	82	35	80	15	93	0,14	1,90	0,03	0,05
W-2 b	5	15	<1	310	51	0,26	<0,01	0,01	0,08
WP-1a	5	75	2	5	70	0,70	0,16	0,01	0,28
WP-1b	5	25	2	25	65	0,39	0,37	<<0,01	0,06
D a	200	110	--	--	--	2,3*	---	1,00	---
D b	70	70	--	--	--	0,21*	---	0,3	---

P-1 — Zdezintegrowany piaskowiec karpacki z kościoła św. Anny. P-2 — Zwięzły piaskowiec karpacki z kościoła św. Anny. P-3 — Rozsyplawy piaskowiec karpacki z kościoła św. Anny. P-5 i P-6 — Rozsyplawy piaskowiec karpacki z kościoła św. Anny. P-7 — Rozsyplawy piaskowiec karpacki z bulwaru nad Wisłą w pobliżu klasztoru S.S. Norbertanek. P-9 — Piaskowiec z naskorupieniami w miejscu osłoniętym przed deszczem, lokalizacja jak P-7. P-12 — Rozsyplawy piaskowiec z wiaduktu przy ulicy Lubicz. W-1 — Wapień skalisty, Ojcowski Park Narodowy, wapień z ciemnopopielatą i czarną warstewką na powierzchni. W-2 — Wapień skalisty, Ojcowski Park Narodowy, wapień z popielatą warstewką na powierzchni. WP-1 — Wapień pińczowski z rzeźbionego detalu. zamek w Tenczyńku. D — Dolomit libiąski z bulwaru nad Wisłą, okolice Skałki. * Żelazo wyrażone jako Fe.



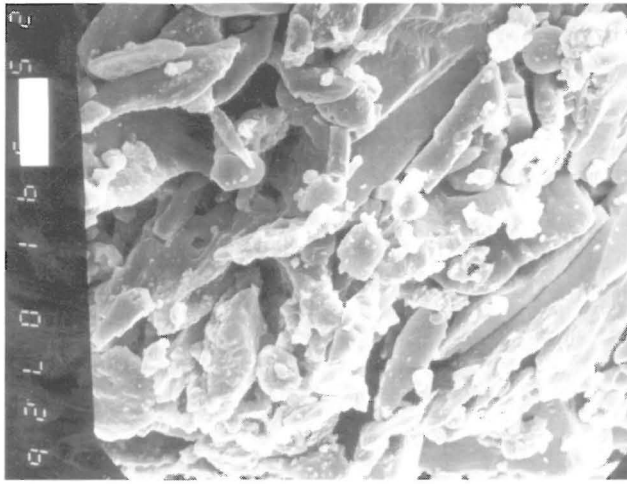
Ryc. 12. Strefy reakcji skał węglanowych z zanieczyszczoną atmosferą. I. Skały względnie jednorodne. A — strefa szara, B — strefa biała, C — strefa czarna, 1 — naskorupienie gipsowe, 2 — gips w laminkach i gniazdkach w obrębie skały. II. Skały niejednorodne, 1 — naskorupienia gipsowe, 2 — gips w skupieniach gniazdkowych. III. Skały węglanowe porowate, 1 — ziarna allochemiczne, 2 — cement kalcytowy, 3 — gips w naskorupieniach i w przestrzeniach porowych

Fig. 12. Zones of reactions of carbonate rocks with polluted atmosphere. I. Relatively homogeneous rocks. A — gray zone, B — white zone, C — black zone, 1 — gypsum crust, 2 — gypsum in laminae and nests. II. Heterogeneous carbonate rocks, 1 — gypsum crust, 2 — gypsum in nests. III. Porous carbonate rocks, 1 — allochems, 2 — calcite cement, 3 — gypsum in crusts and pore spaces

Struktura stref reakcji skał z zanieczyszczoną atmosferą

Skały węglanowe. Rozwój stref reakcji w skałach węglanowych uzależniony jest do cech teksturalnych.

Na masywnych i względnie jednorodnych skałach węglanowych (np. wapień jurajski) rozwijają się w miejscach podległych bezpośredniemu działaniu wód opadowych powierzchnie białe (strefa rozpuszczania, strefa regresji, ryc. 12, I, B). Miejsca nie wystawione na bezpośrednie przemycanie, lecz do których mają dostęp spływające wody opadowe pokrywają się czarnymi gipsowymi naskorupieniami (strefa krystalizacji, strefa akumulacji, ryc. 12, I, C, ryc. 12). W miejscach całkowicie niedostępnych dla wód opadowych rozwija się na skutek suchej depozycji strefa szara (ryc. 12, I, A). Zjawiska rozpuszczania (kalcytu) i krystalizacji (głównie gipsu) są przyczyną rozgraniczenia stref regresji i akumulacji (mechanizm CDCD; *Crystalization and Dissolution Controlled Distributon*; [42]). Warste-



Ryc. 13. Przekrój naskorupienia gipsowego na dolomicie libiąskim. Liczne duże płytkowe kryształy gipsu wykazujące częściowo równoległe uporządkowanie. Mur bulwaru nad Wisłą. SEM, odcinek skali — 40 μm

Fig. 13. Section of gypsum crust on Libiąż dolomite. Numerous big platy gypsum crystals with subparallel orientation. Wall over Wisła river. SEM, scale bar — 40 μm

wka gipsowa powstała na powierzchni masywnych wapieni zawiera liczne czarne ziarna oraz drobne fragmenty odspojonych od podłoża skał węglanowych (ryc. 12, I). W wapieniu takim w niewielkiej odległości od granicy wapieni — skorupa gipsowa rozwija się cienka, często nieciągła, warstewka gipsu. Przy dalszym zaawansowaniu procesu warstewka taka zwiększa swą grubość kosztem składników węglanowych i ostatecznie łączy się z warstwą zewnętrzną. Niekiedy następuje wtedy eksfoliacja warstewki powierzchniowej.

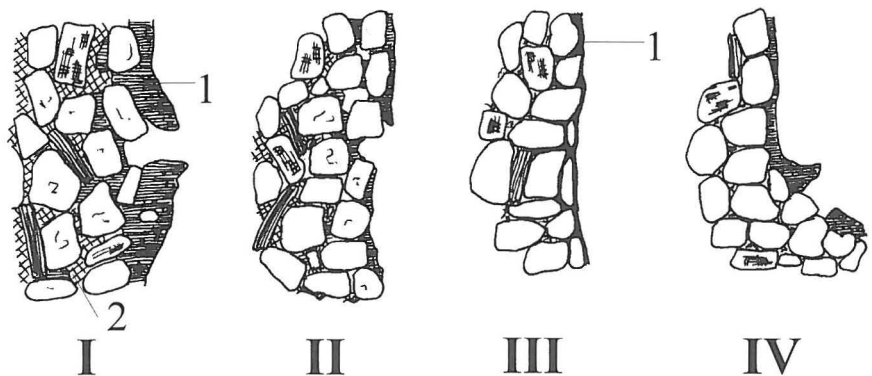
Występowanie w wapieniach minerałów ilastych przyspiesza proces niszczenia skał [24]. Często zaobserwować można wzdłuż laminek zawierających większą ilość minerałów ilastych, sorbujących wilgoć silniejszy rozwój naskorupień gipsowych.

W skałach węglanowych o niejednorodnej teksturze (np. niektóre odmiany dolomitów libiąskich) pod powierzchniową warstewką gipsową (ryc. 13) w nieregularnych i niekiedy dużych porach krystalizuje gips (ryc. 12, II). Wzrost objętości tych skupień gipsu przyczynia się do powstawania dużych kawern i jamek na powierzchni skały (ryc. 3) [40].

W skałach węglanowych silnie porowatych (np. niektóre wapienie pińczowskie) gips krystalizuje w obrębie porów przy ograniczonym niekiedy rozwoju powierzchniowej warstewki gipsowej (ryc. 12, III). Krystalizacja gipsu w porach może prowadzić do całkowitej dezintegracji skały (ryc. 5). Dane z literatury wskazują na bardzo ścisłą zależność między trwałością porowatych wapieni a rodzajem ich porowatości [14].

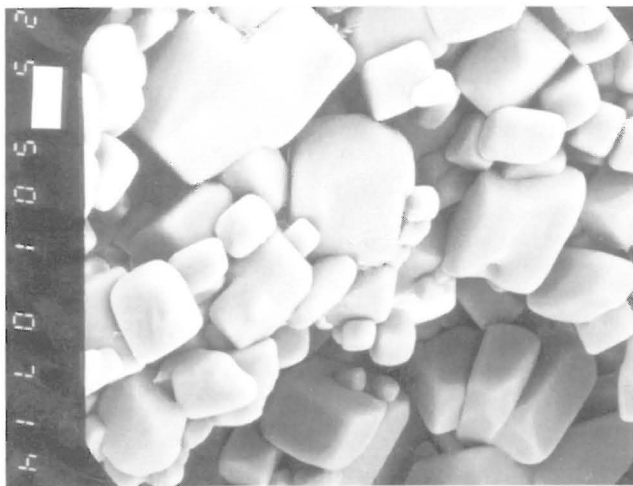
Na skałach węglanowych można dostrzec zróżnicowanie morfologii czarnych naskorupień. Wiąże się to ze zróżnicowaniem warunków krystalizacji na różnie eksponowanych powierzchniach [40]. Grubość naskorupień jest największa na powierzchniach przewieszonych; także morfologia jest tu bardziej urozmaicona (zmarszczki, formy grzybkowe). Na masywnych wapieniach jurajskich pospolicie występują naskorupienia pomarszczone lub o morfologii przypominającej krasowe pola ryżowe [4, 7]. Powstawanie naskorupień o takiej morfologii może być spowodowane pelżaniem gęstej zawiesiny gipsowej po względnie gładkich pionowych ścianach. Na powierzchniach wapieni o niejednorodnej strukturze, w których siły spójności między powierzchnią skały a zawieszoną kryształów mają wyższą wartość, naskorupienia takie nie występują.

Piaskowce. Piaskowce zawierające cement węglanowy (np. niektóre piaskowce karpackie) są szczególnie mało trwałe w zanieczyszczonej atmosferze miejskiej. Proces niszczenia polega głównie na usuwaniu cementu węglanowego i zastępowaniu go cementem gipsowym (ryc. 14, I). W literaturze można znaleźć informacje na temat przeobrażeń ziarn szkieletu piaskowców (np. rozkład skaleni i powstawanie kaolinitu, powstawanie hydromikrów kosztem łyszczyków, chlorytacja biotyty, zmętnienie powierzchni ziarn kwarcu) zachodzących pod wpływem kwaśnych roztworów [26, 27, 28]. W niektórych skałach usuwany cement węglanowy nie w pełni jest zastępowany gipsowym, co prowadzi do wzrostu porowatości w strefie reakcyjnej (ryc. 14, II). Można przypuszczać, że krystalizacja gipsu oddziałuje mechanicznie na ziarna szkieletowe piaskowca (kwarc, skaleni i in.), co w rezultacie powoduje wzrost odległości między nimi i osłabienie spójności warstwy wierzchniej skały. Warstwa zewnętrzna zawierająca cement gipsowy i najczęściej ciemno zabarwiona łatwo odpaja się (ryc. 4). Odpajanie to zachodzi szczególnie intensywnie w dolnych częściach poszczególnych bloków skalnych, które są silniej i dłużej wilgotne po



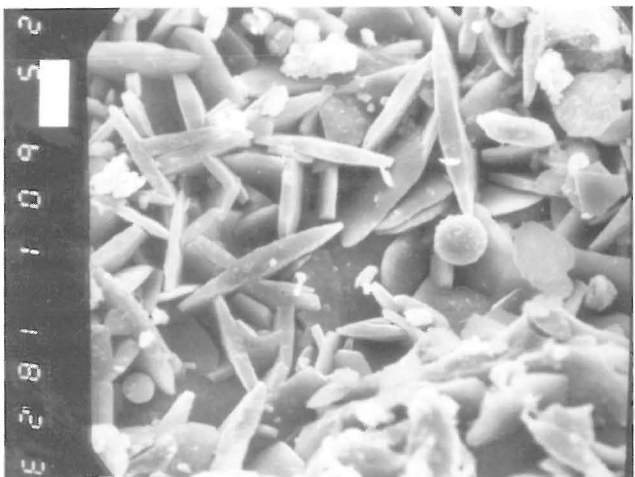
Ryc. 14. Warstwy powierzchniowe na piaskowcach rozwijające się w zanieczyszczonej atmosferze. I. Piaskowiec z cementem kalcytowym, 1 — gips w przestrzeniach międzyziarnowych i w naskorupieniu, 2 — cement kalcytowy, II. Piaskowiec z cementem kalcytowym; niekompletne zastępowanie kalcytu gipsem, III. Piaskowiec bez spoiwa węglanowego pokryty cienką warstwą ciemnego pigmentu (1), IV. Piaskowiec bez spoiwa węglanowego pokryty warstwą gipsu osadzonego z mokrej depozycji

Fig. 14. Surficial layers developed in polluted atmosphere on sandstones. I. Sandstones with calcitic cement, 1 — gypsum in pore spaces, 2 — calcitic cement, II. Sandstone with calcitic cement; incomplet replacement of calcite by gypsum, III. Sandstone without carbonate cement covered by thin layer of dark pigment (1), IV. Sandstone without carbonate cement covered by layer of gypsum deposited from atmosphere (wet deposition)



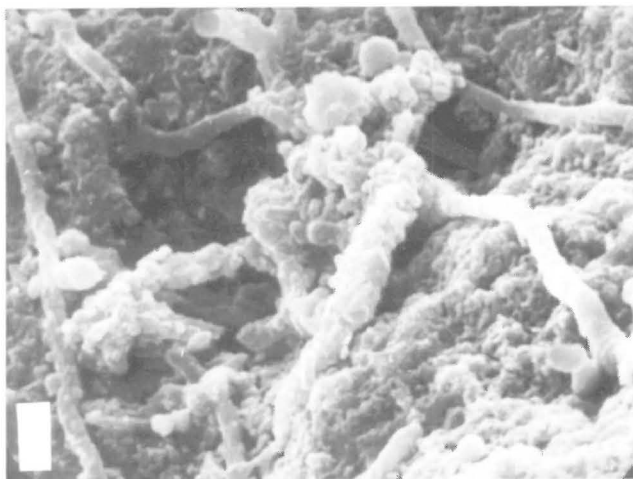
Ryc. 15. Powierzchnia naskorupienia halitowego na dolomicie libiąskim. Mur bulwaru nad Wisłą, pod mostem. SEM, odcinek skali — 20 μm

Fig. 15. Surface of halite crust on Libiąż dolomite. Wall over Wisła river, under the bridge. SEM, scale bar — 20 μm



Ryc. 16. Powierzchnia naskorupienia gipsu na bezwapniowym piaskowcu. Liczne płytkowe kryształy gipsu o soczewkowatych przekrojach oraz ziarna pyłów. Przyczółek mostu w Wieliczce. SEM, odcinek skali — 20 μm

Fig. 16. Surface of gypsum crust on carbonate-devoid sandstone. Many gypsum crystals with lenticular sections and dust particles. Bridge in Wieliczka. SEM, scale bar — 20 μm



opadach atmosferycznych. Podciąganie wilgoci z gruntu powoduje przyśpieszenie dezintegracji skały. Odszpanianie uzależnione jest także od cech litologicznych (uziarnienie, ilość cementu itp.) i jego przebieg często „naśladuje” struktury sedymentacyjne.

Piaskowce nie zawierające cementu węglanowego (np. piaskowce szydłowieckie) są grupą surowców skalnych o zróżnicowanej trwałości w zanieczyszczonej atmosferze. Trwałość uzależniona jest od takich cech, jak udział matriks, występowanie nietrwałych ziarn szkieletowych, obecność cementów odpornych na działanie atmosfery (cement krzemionkowy). Na powierzchniach piaskowców nie podlegających w atmosferze miejskiej łatwej dezintegracji (nie zawierających węglanów) często rozwija się cienka, ciemno zabarwiona i trudna do usunięcia warstewka złożona w zasadniczej części z tlenków żelaza (ryc. 14, III). Nachylone lub poziome powierzchnie piaskowców nie zawierających minerałów węglanowych pokrywane są czarną warstewką materiału składającego się głównie z gipsu krystalizującego z wód opadowych (ryc. 14, IV). Warstewki te zawierają niekiedy znaczne ilości substancji organicznych, a niekiedy też związków żelaza [8].

Wpływ koncentracji zanieczyszczeń powietrza na rozwój stref reakcji

Wpływ koncentracji zanieczyszczeń atmosfery na intensywność procesów niszczenia można określić porównując tempo niszczenia w obszarach miejskich i pozamiejskich. Z reguły tempo korozji powierzchni skał jest wyższe w obszarach miejskich, aczkolwiek interpretacja pomiarów nie zawsze jest w pełni jednoznaczna [16].

Relacje pomiędzy koncentracją zanieczyszczeń w atmosferze a rozwojem stref reakcji na skałach nie były dotąd systematycznie badane. Występowanie minerałów siarczanowych, związanych z zanieczyszczeniami atmosferycznymi, na powierzchniach skał było stwierdzane w Karpatach [1]. Na wapieniach jurajskich Wyżyny Częstochowskiej mają występować zeolity [31]. Mechanizm powstawania tych minerałów nie został jednak wyjaśniony.

W obszarach pozamiejskich zaobserwować można wiele zewnętrznych przejawów niszczenia skał opisywanych ze środowisk miejskich (tworzenie się czarnych i białych stref na powierzchniach wapieni jurajskich, odbarwienia wapieni, dezintegracja ziarna piaskowców).

Wstępne wyniki wskazują jednak, że mimo zewnętrznego podobieństwa różnice są istotne [41]. Polegają one na niższym udziale gipsu w warstwach powierzchniowych w obszarach o niższym stopniu koncentracji zanieczyszczeń w porównaniu z obszarem miejskim. Naskorupienia gipsowe poza miastem zawierają mniej czarnych pyłów, prawdopodobnie więcej natomiast pigmentów organicznych (np. związków humusowych). Różnice w warunkach krystalizacji powodują często różnice w morfologii

←

Ryc. 17. Włókniste struktury organiczne częściowo zmineralizowane. Wapień jurajski, biała powierzchnia, Czajowice, SEM, odcinek skali — 10 μm

Fig. 17. Partly mineralized filamentous organic structures. Jurassic limestone, white surface, Czajowice SEM, scale bar — 10 μm

kryształów gipsu w naskorupieniach z obszarów pozamiejskich i miejskich [41].

Mechanizm rozwoju warstw powierzchniowych

Reakcje składników skały z zanieczyszczeniami atmosfery. Rozwój stref reakcji na powierzchni skał w zanieczyszczonej atmosferze polega głównie na reakcjach chemicznych pomiędzy składnikami opadów atmosferycznych, aerozoli i gazowych zanieczyszczeń atmosfery ze składnikami skały. W ich wyniku na powierzchni skał zawierających węglany powstają naskorupienia zawierające głównie gips (ryc. 8 i 13). Istotną rolę odgrywają zgromadzone na powierzchni drobne pyły (katalityczne utlenienie SO_2). Minerale powstałe w wyniku tych reakcji rozwijają się nie tylko na powierzchni lecz także w obrębie skały. Zasięg stref zależy od głębokości penetracji roztworów co warunkują cechy litologiczne surowca skalnego oraz usytuowanie danej powierzchni (pionowa, nachylona, przewieszona itd.). Krystalizujące tu minerale zastępują pierwotne składniki skały a także mogą je wypierać mechanicznie. Ocena znaczenia każdego z tych procesów w deterioracji skały jest trudna.

Depozycja składników opadów atmosferycznych i aerozoli na powierzchniach skał. Na powierzchniach skał mogą krystalizować i/lub być osadzane składniki pochodzące z atmosfery. Przykładem są naskorupienia halitu na dolomitach triasowych (ryc. 15) i piaskowcach karpaczkich czy warstewki gipsowe na kwarcowych piaskowcach ze spoiwem nie zawierającym węglanów (ryc. 16). Proces taki dominuje gdy skład skał i opadów atmosferycznych jest taki, że nie zachodzą między nimi reakcje.

Zjawisko to odgrywa istotną rolę przy penetracji roztworów w głąb skały ze względu na mechaniczne oddziaływanie krystalizujących soli na strukturę skały i jej dezintegrację. W atmosferze miejskiej Krakowa zjawiska te mogą w znacznym stopniu wpływać na niszczenie skał w związku z bardzo wysoką koncentracją zanieczyszczeń atmosferycznych i jednoczesnym odczynem opadów atmosferycznych równym naturalnemu dla wód opadowych lub bliskim obojętnemu [37].

Reakcje z udziałem mikroorganizmów. Potencjalne możliwości oddziaływań mikroorganizmów na warstwy powierzchniowe skał zostały przedstawione w części wstępnej. Liczne mikroorganizmy mogące oddziaływać destruktywnie były stwierdzone w warstwach powierzchniowych budowli w Krakowie (Smyk i Barabasz 1989 vide [41]). Brak jest jednak choćby szacunkowych ocen faktycznej roli mikroorganizmów w procesie destrukcji w porównaniu z innymi procesami. Mikroorganizmy oprócz roli destruktywnej mogą wywierać też wpływ na kształtowanie morfologii powierzchni wskutek mineralizacji ich struktur i wiązania ziaren minerałów na powierzchni (ryc. 17).

Remobilizacja substancji w warstwach powierzchniowych. Wiele składników skał (a także powstałych na ich powierzchni stref reakcji) podlega remobilizacji i w miejscach przewieszonych lub nachylonych powstają formy typu stalaktytów, draperii itp. [42].

Przyspieszenie procesów niszczenia skał

Tempo niszczenia skał w zanieczyszczonej atmosferze miast jest szybsze niż w trakcie naturalnego wietrzenia. Ocena stopnia „przyspieszenia” jest trudna.

Liczne modele dotyczące ilościowego ujęcia procesu

deterioracji skał w zanieczyszczonej atmosferze (np. [3]), mimo znacznej niekiedy złożoności, charakteryzują sytuację uproszczoną, gdyż nie uwzględniają wielu istotnych czynników środowiska naturalnego oraz licznych cech skalnych materiałów budowlanych.

Szacunki oparte na danych obserwacyjnych mogą budzić wątpliwości ze względu na zmianę intensywności i rodzaju zanieczyszczeń na przestrzeni ostatnich lat. W latach osiemdziesiątych oceniano, że na obszarach o szczególnym zanieczyszczeniu atmosfery trwałość kamiennych elementów budowlanych nie przekracza kilkunastu lat [25], a średnie roczne tempo niszczenia skał wynosiło ok. 2,5 mm [18].

Badania eksperymentalne prowadzone w sztucznie wytworzonej atmosferze o bardzo uproszczonym składzie nie są do takiej oceny wystarczające.

Dla określenia faktycznego przyspieszenia procesów niszczenia skalnych surowców budowlanych celowym byłoby przeprowadzenie badań eksperymentalnych w obszarach o różnym zanieczyszczeniu atmosfery polegających na ekspozycji przez długi okres czasu materiałów skalnych i analizie przemian w nich zachodzących z uwzględnieniem składników usuwanych wraz z wodami opadowymi (monitoring niszczenia skalnych surowców budowlanych).

Wnioski

1. Procesy niszczenia skalnych surowców budowlanych w atmosferze miejskiej zachodzą szybciej od naturalnych procesów wietrzenia.

2. Przyczyną intensyfikującą procesy niszczenia są szybko przebiegające reakcje pomiędzy niestabilnymi składnikami skał (głównie węglanami) a związkami siarki, prowadzące (najczęściej) do powstania gipsu.

3. Znaczna koncentracja różnych składników antropogenicznych w mokrej depozycji powoduje, że krystalizujące z wód opadowych minerale stają się przyczyną mechanicznej destrukcji struktury skały.

4. Znacznemu zintensyfikowaniu ulegają w warunkach atmosfery miejskiej procesy niszczenia, które w warunkach naturalnych mają znaczenie lokalne.

5. Strefy reakcji między skałami a zanieczyszczonej atmosferą są bardzo zróżnicowane pod względem wyglądu zewnętrznego, struktury i składu co uzależnione jest od szeregu czynników (litologia, ekspozycja, zawilgocenie i in.). Wiele procesów zachodzących w tych strefach jest niedokładnie lub wręcz słabo poznanych.

6. Zróżnicowanie stref reakcji w obszarach miejskich i pozamiejskich wskazuje, że koncentracja zanieczyszczeń odgrywa istotną rolę w procesach niszczenia skał. Zgadnienie to wymaga jednak bardziej szczegółowej analizy.

7. Aczkolwiek przyspieszenie procesów niszczenia skalnych surowców budowlanych na skutek znacznej koncentracji zanieczyszczeń atmosferycznych nie budzi wątpliwości to ilościowa ocena tego przyspieszenia wymaga przeprowadzenia obszernych badań porównawczych w obszarach o różnym składzie i koncentracji zanieczyszczeń (monitoring).

Prace laboratoryjne zostały wykonane przez autorów w ramach działalności statutowej ich instytucji macierzystych (oraz poprzedniego miejsca pracy jednego z autorów — Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska PAN — W. W.-M.) a ostatnio w ramach projektu badawczego finansowanego przez KBN nr 6 P20103605.

Autorzy dziękują Pani mgr J. Faber z Pracowni Mikroskopii

Elektronowej, Wydziału Biologii i Nauk o Ziemi za pomoc w badaniach mikroskopowych.

Literatura

- 1 ALEXANDROWICZ Z., PAWLIKOWSKI M. 1982 — *Mineral. Pol.*, 13: 42–59.
- 2 AMOROSO G., FASSINA V. 1983 — *Stone decay and conservation*. Elsevier, Amsterdam.
- 3 ANDRZEJEWSKI M., ANDRZEJEWSKI R. 1989 — W: L.J. Brassier i W.C. Mulder (Eds.), *Man and his Ecosystem*, Proc. 8-th World Clean Air Congress. The Hague. Elsevier Amsterdam: 317196322.
- 4 ANDRZEJEWSKI R., WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M. 1991 — *Wissenschaft u. Umwelt*, 3–4: 121–126.
- 5 ARNOLD A. 1984 — *Westfäl. Landesamt Denkmalpflege*, 9–11: 66–81.
- 6 BALL D.J. 1989 — [W:] L.J. Brassier i W.C. Mulder (Eds.), *Man and his Ecosystem*, Proc. 8-th World Clean Air Congress. The Hague, Elsevier, Amsterdam: 359–366.
- 7 BANAŚ M. 1992 — [W:] J. Skoczylas (Red.), *II Konf. Sozologiczna*, Poznań: 48–50.
- 8 BANAS M. 1993 — *Maszynopis pracy magisterskiej*. Inst. Nauk. Geol. UJ.
- 9 BENNER W.H., MCKINNEY P.M., NOVAKOV T. 1985 — *Atm. Env.*, 19: 1377–1385.
- 10 BRICKER O.P., RICE K.C. 1993 — *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 21: 151–174.
- 11 CAMUFFO D., DEL MONTE M., SABBIONI C., VITTORI O. 1982 — *Atm. Env.*, 16: 2253–2259.
- 12 DEL MONTE M., SABBIONI C., VITTORI O. 1981 — *Ibidem*, 15: 645–652.
- 13 GRABSKI W., NOWAK J. 1957 — *Materiay Budow.*, 2: 33–39 i 3: 72–78.
- 14 HABER J., HABER H., KOZŁOWSKI R., MAGIERA J., PŁUSKA I. 1988 — *Durability of Building Mat.* 5: 499–547.
- 15 HABER J., KOZŁOWSKI R., MAGIERA J. 1991 — *Rocz. Krakow.* 57: 165–191.
- 16 JAYNES S.M., COOKE R.U. 1987 — *Atm. Env.*, 21: 1601–1622.
- 17 JOHANSSON L.G. LINDQVIST O., MANGIO R.E. 1988 — *Durability of Building Mat.* 5: 439–449.
- 18 KLIMA S. 1984 — *Aura*, 12: 18–19.
- 19 KOZŁOWSKI R., MAGIERA J. 1989 — *Przew. 50 Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, Kraków: 204–209.
- 20 KRUMBEIN W.E. 1988 — [W:] VI Intern. Congress on Deterioration and Cons. of Stone, Supplement, Toruń, N. Copernicus Univ. Press: 1–12.
- 21 KRUMBEIN W.E., WARSCHIED T. 1992 — *Geowissenschaften*, 10: 274–276.
- 22 KUBIK J., ZYBURA A. 1984 — *Aura*, 12: 16–18.
- 23 KÜNZEL H. 1988 — *Bautenschutz Bausanierung*, 11: 61–68.
- 24 LIVINGSTONE R.A. 1986 — *Canadian Mineralogist*, 17: 35–69.
- 25 ŁABUZ W. 1981 — *Aura*, 1: 12–14.
- 26 MANECKI A., CHODKIEWICZ M., KONOPACKI S. 1982 — *Sozol. i Sozotech. Zesz. Nauk. AGH*, 17: 35–69.
- 27 MARSZAŁEK M. 1992 — *Ibidem*, 35: 7–34.
- 28 MAY E., LEWIS F.J. 1988 — [W:] VI-th Intern. Congress on Deterioration and Conserv. of Stone, Supplement, Toruń, N. Copernicus Univ. Press: 59–70.
- 29 MICHALIK M., WILCZYŃSKA-MICHALIK W. 1992 — [W:] J. Skoczylas (Red.), *II Konf. Sozol.*, Poznań: 45–47.
- 30 NIJS R. 1992 — *Miner. Pol.*, 23: 61–72.
- 31 OTĘSKA-BUDZYN J. 1987 — *Ochr. Przyr.*, 45: 325–345.
- 32 SKIBIŃSKI S. 1985 — *Ochr. Zabyt.*, 3–4: 244–252.
- 33 SMYK B. 1991 — *Aura*, 5: 27–30 i 6: 10–12.
- 34 SMYK B., DRZAŁ M. 1962 — *Acta Agraria et Silv.*, 2: 71–98.
- 35 STEPIEŃ P. 1987 — *Spotkania z Zabytkami*, 4: 12–15.
- 36 STEPIEŃ P. 1987 — *Ibidem*, 3: 18–21.
- 37 TURZAŃSKI K.P. 1991 — *Sozol. i Sozotech. Zesz. Nauk. AGH*, 34: 5–106.
- 38 WILCZYŃSKA-MICHALIK W. 1979 — *Spraw. z Pos. Kom. Nauk. PAN*, Oddz. w Krakowie, 22: 232–233.
- 39 WILCZYŃSKA-MICHALIK W. 1981 — *Pr. Miner. PAN*, Oddz. w Krakowie, *Kom. Nauk. Miner.*, 68: 1–51.
- 40 WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M. 1991 — *Miner. Pol.*, 22: 69–78.
- 41 WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M. 1992 — [W:] J. Skoczylas (Red.), *II. Konf. Sozol.*, Poznań: 51–53.
- 42 WILCZYŃSKA-MICHALIK W., MICHALIK M. 1993 — *Miner. Pol.*, 24: 73–87.
- 43 WINKLER E. 1977 — *Stone. Properties. Durability in Man's Environment*. Springer, N. York.
- 44 ZEHNDER K. 1979 — *3rd Intern. Congr. Deterior. Preserv. of Stones*, Venezia.

Summary

Deterioration of stone building materials in Kraków in polluted urban atmosphere is described in this paper. Anthropogenic factors of deterioration and processes of deterioration are presented.

Deterioration of stone building materials in polluted atmosphere is very rapid in comparison with natural weathering processes. The acceleration of destruction is related mainly to reactions between sulphur-containing components from atmosphere with unstable minerals (e. g. calcite). Because of high concentration of pollutants in wet deposition the mechanical action of crystallizing in pore-spaces and micro-cracks minerals (mainly gypsum) is very important in destruction of the structure of rocks. Visual features, structure and composition of zones of reactions of rocks with polluted atmosphere are different. The differences are related to petrographic characteristics of the rocks, their exposition in buildings, moisture content in the walls and may other.

Differences between zones of reactions in urban and rural areas indicate that the concentration of air-pollution controls the process of deterioration.

Quantitative determination of the acceleration of destruction is difficult. The evaluation of this acceleration needs detail studies.