

## Wietrzenie piaskowców w środowisku miejskim na przykładzie obserwacji okładzin ścian w wyjściach z metra warszawskiego

Robert Buciak<sup>1,2</sup>



**Sandstone weathering in urban environment observed on the walls from Warsaw metro entrances.**  
Prz. Geol., 60: 554–562.

*Abstract.* The paper discusses the problem of sandstone deterioration on walls in entrances to the Warsaw metro. The Brenna sandstone that builds these walls is a feldspathic greywacke, commonly used as a building stone in Poland. The author has found several weathering forms on the stones – a dark-colored crust tracing the surface, scaling, back weathering due to loss of crusts, clearing out of stone components, encrustations, efflorescences and subflorescences. Geological researches using optical microscope, scanning electron microscope and x-ray diffraction show the nature of deterioration products. Different carbonate and sulphate salts were found in weathering forms generated from water solution that migrates through the sandstone. Atmospheric deposits, observed on the surface of sandstone blocks, contain mainly soot and silicates.

**Keywords:** sandstone, deterioration, weathering forms and products, trona, aphtitalite, Warsaw metro

Geologia konserwatorska to młoda dziedzina badań. Jej zadaniem jest rozpoznanie skał (Bromowicz & Magiera, 2006), produktów ich wietrzenia oraz właściwości fizycznych (Pinińska & Dziedzic, 2006) i chemicznych (Angeli, 2007) w celu udzielenia pomocy konserwatorom zabytków oraz inżynierom budownictwa. Badania geologiczne prowadzi się, aby wyjaśnić zmiany, jakie zaszły w wietrzejących kamieniach budowlanych. Istnieje dość bogata literatura opisująca przeobrażenia zachodzące wewnątrz kamieni budowlanych i na ich powierzchni (np. Arnold, 1982; Wilczyńska-Michalik, 2004), jednak tylko nieliczne prace skupiają się na procesach geochemicznych, którym podlegają skały użyte w architekturze (Fronteau i in., 2010). Zbadanie modyfikacji prowadzących do powstania nowych faz mineralnych, będących wynikiem niszczenia kamieni budowlanych, jest zadaniem trudnym (Jarmontowicz i in., 1994; Espinoza Gaitán i in., 2008). Przebieg tych procesów nie do końca został poznany. W kilku publikacjach omówiono najprostsze schematy przemian (Arnold, 1982) bądź zanalizowano działanie wybranego czynnika (Behlen i in., 2008).

Badania dotyczące deterioracji, czyli niszczenia kamieni budowlanych w wyniku procesów naturalnych i antropogenicznych, mają w Warszawie ponad 50-letnią historię, jednakże w tym czasie napisano zaledwie kilka prac na temat piaskowców (Krzywobłocka, 1967; Penkala & Paczek, 1971; Jarmontowicz i in., 1994; Słaby i in., 2000; Kasperowicz i in., 2004). Niniejszy artykuł ma się przyczynić do wzbogacenia wiedzy dotyczącej przemian zachodzących na powierzchni i wewnątrz wietrzejących kamieni budowlanych w stolicy.

### CHARAKTERYSTYKA MIEJSCA BADAŃ

Praca ta ma na celu przedstawienie problemu deterioracji kamieniarki okładzin wyjść ze stacji metra Pole Mokotowskie w Warszawie (ryc. 1). Stacja usytuowana jest pod aleją Niepodległości, pomiędzy ulicami Batorego i Rakowiecką. Do południkowo zbudowanej hali peronowej prowadzą

dwa poprzecznie ustawione przejścia: północne i południowe. Z obu na powierzchnię prowadzi po sześć wyjść: dwa zachodnie, dwa wschodnie i dwa na perony tramwajowe. Wielu geologów zna stację bardzo dobrze, gdyż miejsce badań znajduje się kilkaset metrów od siedziby Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego. Stację metra zbudowano w latach 1992–1994 w terenie o trudnych warunkach geologicznych dla konstrukcji podziemnej (Frankowski & Pich, 1993), co wynika m.in. z wysokiego poziomu występowania wód gruntowych. Wyjścia ze stacji metra obłożono okładziną z łupanego piaskowca karpackiego z Brennej. Tego samego surowca użyto do oblicowania ścian wyjść ze wszystkich stacji w południowym odcinku pierwszej linii metra.

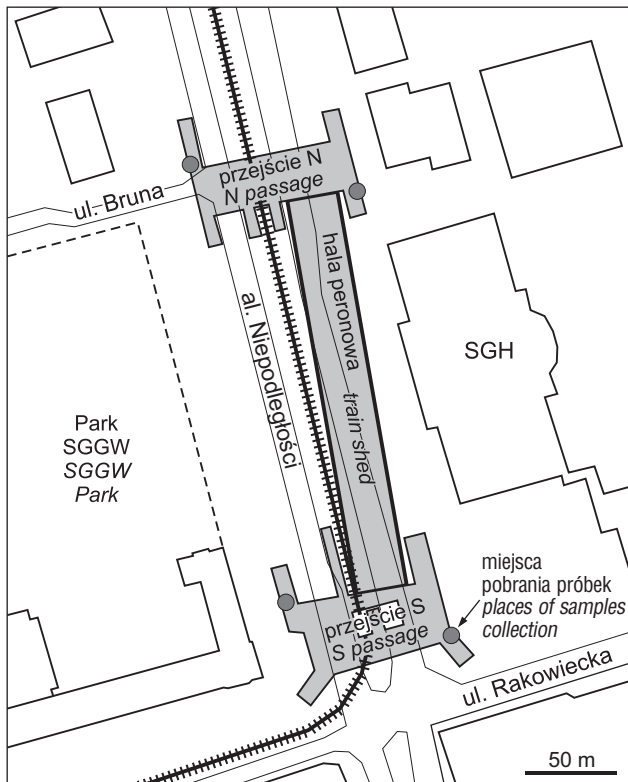
Badania techniczne jakości wykonania infrastruktury stacji Pole Mokotowskie przeprowadzone w 1997 r. (Suchan, 1997) ujawniły, że konstrukcja ścian hali peronowej i wyjść została przeprowadzona nieprawidłowo. Beton źle zagęszczono, przez co występują w nim pory, umożliwiające migrację wód gruntowych do wnętrza hali peronowej i tylnych stron płyt piaskowca. Ponadto w wyjściach nie zabezpieczono dylatacji pomiędzy betonowymi elementami i woda gruntowa ma możliwość przenikania do wnętrza wyjść istniejącymi szczelinami. Rozmieszczenie dylatacji co kilka metrów powoduje, że intensywniejsze strefy deterioracji piaskowców widoczne są w regularnych odstępach w tych właśnie strefach.

### CHARAKTERYSTYKA KLIMATU I OŚRODKA WODNEGO

Dla przebiegu procesów wietrzenia duże znaczenie mają warunki klimatyczne. W Warszawie występuje klimat umiarkowany przejściowy, który charakteryzuje się najwyższą średnią temperaturą miesiąca +18°C w lipcu i najniższą –3°C w styczniu. Opady o średniej rocznej sumie 515 mm występują głównie od maja do sierpnia. Z kolei średnia miesięczna wilgotność względna powietrza zmienia się od ok. 70% w okresie od kwietnia do sierpnia do ok. 87%

<sup>1</sup>Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; r.buciak@uw.edu.pl.

<sup>2</sup>Główny Urząd Statystyczny, al. Niepodległości 208, 00-925 Warszawa.



Ryc. 1. Schemat stacji metra Pole Mokotowskie  
Fig. 1. Scheme of Pole Mokotowskie metro station

w okresie od października do lutego. Wysoka temperatura, znaczna ilość opadu, wyższy poziom wód gruntowych i zmienna wilgotność sprzyjają intensyfikacji procesów deterioracji od kwietnia do sierpnia.

Badania topoklimatyczne przeprowadzone przez autora w czerwcu 2010 r. na stacji metra Pole Mokotowskie pozwoliły ustalić, że w wyjściach temperatura jest średnio o 1°C niższa, a wilgotność względna powietrza o 3% wyższa niż w punktach kontrolnych na zacienionych trawnikach obok stacji. Warunki topoklimatyczne w wyjściach ze stacji charakteryzują się znaczną dynamiką w ciągu dnia. W trakcie słonecznej pogody w wyjściach skierowanych na południe i przykrytych szklanymi kopułami temperatura powietrza wzrasta i zrównuje się z temperaturą na zewnątrz. Z kolei po wjeździe pociągu na stację metra powietrze jest wypierane z hali peronowej przez wyjścia na powierzchnię. Wiejący wiatr powoduje spadek temperatury do wartości o 2°C niższej niż w warunkach zewnętrznych i wzrost wilgotności względnej powietrza do wartości o 5% wyższej niż w warunkach zewnętrznych. Wiatr ten wieje co kilka minut i powoduje nagłe, krótkotrwałe zmiany warunków środowiska, w jakich znajdują się płyty piaskowca.

Dokumentacja techniczna stacji metra zawiera informacje o występowaniu wód gruntowych. Główne ich zwierciadło znajduje się w obrębie piasków fluwioglacjalnych – wiosną ok. 4 m pod poziomem terenu, zaś jesienią ok. metr głębiej. Przed zbudowaniem miasta w miejscu posadowienia stacji metra znajdowało się obrzeże bagna, którego pozostałością są stawy na terenie Pól Mokotowskich. Podobnie położony jest budynek Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Można zatem przyjąć założenie, że wyniki badań wód gruntowych uzyskane w latach 1999–2000 na

stacji badawczej Wydziału Geologii UW (Kadzikiewicz-Schoeneich i in., 2005) odzwierciedlają w przybliżeniu sytuację na stacji metra.

Zbadana na głębokości 1,85 m średnia sumaryczna mineralizacja wody wynosi ok. 20 mmol/dm<sup>3</sup>, zaś pH jest równe 7,43. Wśród kationów zdecydowanie dominują jony wapnia, których jest ponad 7 mmol/dm<sup>3</sup>. Wśród anionów występują głównie jony wodorowęglanowe, których średnia zawartość również przekracza 7 mmol/dm<sup>3</sup>.

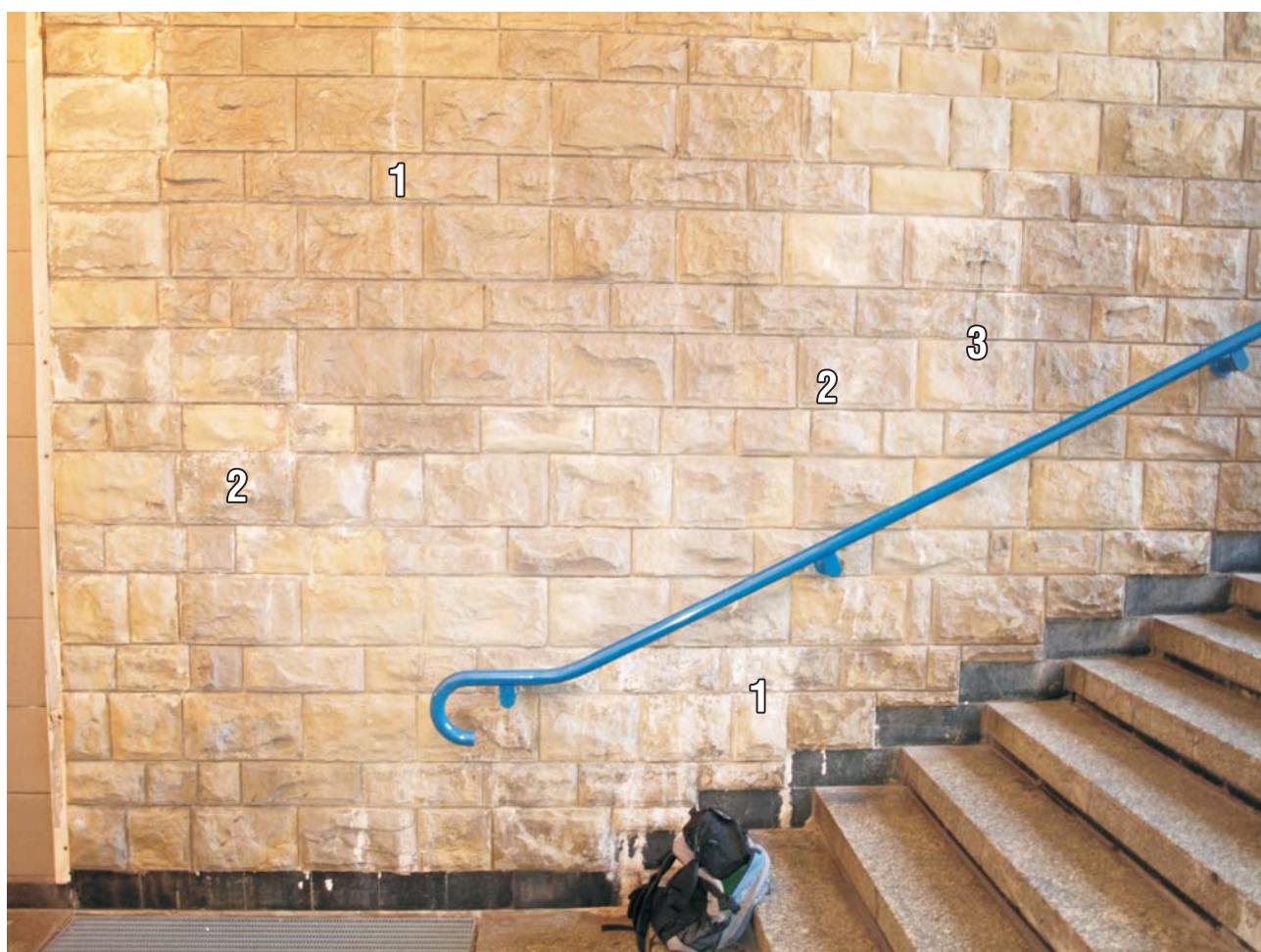
## CHARAKTERYSTYKA BADANEGO PIASKOWCA

Piaskowiec z Brennej należy do piaskowców karpacczych środkowych warstw godulskich. Makroskopowo jest to słabo wysortowany krzemionkowo-glaukonitowy piaskowiec kwarcowo-lityczny. Szczegółowe badanie petrograficzne pod mikroskopem polaryzacyjnym ujawnia nieco bardziej złożony skład (Jonczy, 2000), który jest następujący: okruchy to kwarc 54–58%, skalenie potasowe 8–9%, okruchy skalne 7–9%, muskowit 3,5–4%, plagioklasy 2–3%, biotyt do 1%, minerały ciężkie do 1%. Spoiwo stanowi ok. 20% objętości skały i składa się z krzemionki, minerałów ilastych, agregatów glaukonitu, węglanów, a miejscami ma także charakter spoiwa żelazistego. Na podstawie proporcji głównych składników w próbce skałę możemy nazwać waką sublityczną lub waką subarkozową. Porowatość skały jest zmienna i w zależności od stopnia wysortowania materiału waha się od 4,5% aż do kilkunastu procent. Jak wynika z najnowszych badań parametrów fizycznych, piaskowiec ten nie ma najlepszych właściwości budowlanych. Łatwo wchodzi w reakcję z zanieczyszczeniami atmosferycznymi (Wilczyńska-Michalik, 2004) i rozpada się w wyniku wzrostu ciśnienia krystalizacyjnego powstających w nim kryształów soli (Rembiś & Smoleńska, 2010; Łukasik, 2011). Jednakże ze względu na swoje walory estetyczne, szczególnie charakterystyczną niebieskoszarą lub zielonkawą barwę, jest od drugiej połowy XIX w. chętnie wykorzystywany przez architektów.

W metrze warszawskim piaskowce z Brennej zastosowano do obłożenia ścian wyjść z metra (ryc. 2). Z elementów łupanych wykonano elewacje pionowe, natomiast szlifowanych płyt użyto na parapety pod balustradami okalającymi wyjścia na powierzchni terenu. Na stacji metra Pole Mokotowskie część z tych płyt została w 2009 r. wymieniona na płyty z granitu strzegomskiego. Przyczyną przebudowy było intensywne łuszczenie milimetrowej grubości warstwy zewnętrznej pokrywającej się ciemnym naskorupieniem. Wietrzenie to, wywołane przez różnicę w skurczu podczas wysychania pomiędzy powierzchnią warstwą i wnętrzem skały, prowadziło do intensyfikacji procesu rozpadu.

## DOKUMENTACJA RODZAJÓW I STOPNIA NASILENIA PROCESÓW DETERIORACJI

Okładziny pionowe wyjść ze stacji metra Pole Mokotowskie ulegają licznym i zróżnicowanym procesom destrukcji. Autor opisał je zgodnie z międzynarodowym słownikiem procesów i form wietrzenia (ICOMOS-ISCs, 2008). Wyróżnić można następujące typy zniszczeń, które są widoczne na ścianach obłożonych piaskowcami w wyjściach ze stacji metra Pole Mokotowskie:



**Ryc. 2.** Okładzina wykonana z piaskowca z Brennej. Stacja Pole Mokotowskie, wyjście od strony wschodniej przejścia północnego: 1 – białe nacieki ze szczelin, 2 – wykwyty powierzchniowe i podpowierzchniowe, 3 – zielone nacieki z sufitu. Fotografia wykonana w lipcu 2008 r.

**Fig. 2.** Siding made of Brenna Sandstone. Pole Mokotowskie station, northern passage, eastern entrance: 1 – white encrustations leached from joints, 2 – efflorescences and subflorescences, 3 – green encrustations leached from ceiling. Photo taken in July 2008

- naloty i naskorupienia,
- nacieki,
- wykwyty,
- łuszczenie,
- dezintegracja,
- inne (sporadycznie występujące).

Najpowszechniej występującym przejawem deterioracji jest luźny ciemny nalot, pokrywający powierzchnię większości płyt z piaskowca z Brennej. W ciągu 16 lat eksploatacji nagromadziło się go tak dużo, że uległ zagęszczeniu i skały pokryły się cienką, niezdieralną warstwą naskorupienia (ang. *crust*) o grubości 0,1–0,4 mm. Pokrywało ono także te płyty, których powierzchniowa warstwa uległa oderwaniu, ujawniając ziarnistą strukturę skały i uwypuklając większe ziarna kwarcu, skaleni i fragmentów skał. Naskorupienie jest wynikiem gromadzenia się na powierzchni bloków zanieczyszczeń atmosfery w postaci aerozoli i pyłów przemysłowych (Jarmontowicz i in., 1994). Można je spotkać na większości okładzin zbudowanych z piaskowców na obszarach o dużym zanieczyszczeniu powietrza (Wilczyńska-Michalik & Michalik, 1995).

Drugim najbardziej widocznym przejawem deterioracji jest obecność białych i brązowych nacieków (ang. *encrustation*) na powierzchni skał. Występują one na okładzi-

nach wyjść z metra w dwóch różnych lokalizacjach i są w dwojaki sposób wykształcone. Część nacieków przybiera kształt cienkich strug obserwowanych głównie między spoinami płyt w górnych częściach ścian. Najwięcej tego typu form znajduje się na ścianach wyjść przykrytych szklanymi dachami przejścia południowego. Przy wyjściach przejścia północnego jest ich znacznie mniej. Drugi rodzaj stanowią białe i brązowe nacieki widoczne na wysokości od 10 cm do 200 cm od posadzki. Ich początkiem są głównie spoiny poziome. Występują w postaci form przypominających spływające strumienie o szerokości nawet do 1 m. Znajdują się na ścianach większości wyjść z metra. Intensywność ich powstawania wykazuje dużą zmienność. W 2008 r. największe nacieki powstawały na ścianach przejścia północnego i miały barwę białą. Rok później na wschodnich fasadach obu przejść powstały jedynie nacieki koloru białego, zaś na okładzinie ścian wyjść zachodnich przejścia północnego – białe i brązowe. W 2010 r. intensywne nacieki typu spływających strumieni powstały podczas majowych ulew w wyjściach wschodnich przejścia północnego i wyjściu zachodnim pod szklanym sufitem przejścia południowego. Ich barwa różni się od wcześniej powstałych form naciekowych, gdyż są one przede wszystkim koloru brązowego.



**Ryc. 3.** Wykwit podpowierzchniowy soli krystalizujących na piaskowcowej okładzinie wyjścia zachodniego pod szklanym sufitem przejścia południowego. Sytuacja z chwili po zdjęciu przykrywającego wykwity powierzchniowego płata piaskowca. Stan z początku maja 2010 r. Długość ołówka – 6 cm

**Fig. 3.** Subflorescence of salts crystallizing on sandstone wall in western entrance under glass ceiling in southern passage. Situation after taking down the scale covering subflorescence. Photo taken at the beginning of May 2010. Length of pencil – 6 cm

Białe nacieki nowo powstających minerałów znajdują się także po zewnętrznej stronie balustrad wyjść ze stacji metra. Mają one inny wygląd i są inaczej umiejscowione na płytach piaskowca. Zostały znalezione na ciemnym naskorupieniu. Najwięcej znajduje się ich wokół szklanym dachu przy wschodnim wyjściu przejścia południowego.

Trzecim wyraźnie odróżnialnym przejawem deterioracji jest powstawanie białych wykwitów na powierzchni skał (ang. *efflorescences*) lub pod ich kilkumilimetrową powierzchniową warstwą (ang. *subflorescences*). Występują one w postaci groniastych albo igielkowatych skupień. Pojedyncze skupienia mają do 3 mm średnicy, zaś ich nagromadzenia pokrywają obszary do ponad 100 cm<sup>2</sup> (ryc. 3). Powstają na wysokości od 100 cm do 250 cm nad posadzką. Najwięcej można ich znaleźć przy wyjściach przejścia północnego i przy wyjściu zachodnim pod szklanym sufitem przejścia południowego. Co charakterystyczne, przy wyjściach przejścia północnego skupiska wykwitów znajdują się nad formami naciekowymi. Wykwity podpowierzchniowe prowadzą do powstawania odspojen powierzchniowych płyt kamienia i ich odpadania. W miejscach, gdzie powierzchniowa warstwa kamiennej płyty odpadła a gdzie nie znajdowały się wykwity podpowierzchniowe, nowa powierzchnia piaskowca ma wygląd świeżego przełamu z uwypukleniem pozostałych na miejscu większych ziaren kwarcu i litoklastów. Dodatkowo rozluźniona skała ulega dalszej dezintegracji w pył i piasek.

Kolejnymi widocznymi przejawami deterioracji są łuszczenie (ang. *scaling*) warstwy powierzchniowej oraz związana z tym dezintegracja (ang. *desintegration*) piaskowca i pyłowa piaskowców. Procesy te zachodzą głównie w pobliżu dylatacji i innych nieciągłości w strukturze ścian wyjść ze stacji metra. Na podstawie pomiarów ustalono, że łuszczeniem w różnym stopniu objęte jest do 30% kamiennych płyt na najbardziej zniszczonych ścianach, tj. na wschodniej przejścia północnego i na zachodniej

przejścia południowego. Łuski mają grubość do 1 mm i odpadają od ścian w postaci płatów o powierzchni do kilku decymetrów kwadrartowych. W niektórych przypadkach doszło do całkowitego złuszczenia się powierzchniowej warstwy płyt. Na powierzchniach złuszczenia uwidacznia się granularna struktura skały i tam właśnie dochodzi do dezintegracji. Odpadają zarówno ziarna szkieletu, jak i składniki spoiwa w postaci pyłu.

Oprócz sklasyfikowanych i krótko opisanych dotąd rodzajów deterioracji znaleziono również kilka incydentalnie pojawiających się form, które nie będą przedmiotem szczegółowych rozważań. Otóż na ścianie wyjść wschodnich przejścia północnego znaleziono na skałach nacieki pochodzące od wody kapiącej z sufitu. Zabrudzenia mają charakter mocno przylegających naskorupień barwy zielonkawej. Natomiast w wyjściu zachodnim pod szklanym dachem przejścia południowego powstał naciek koloru czarnego. Jego źródłem jest materiał pochodzący z nieszczelnej puszkii elektrycznej. Wyływająca ciecz, być może wzbogacona w składniki biogenne, stała się pożywką dla mchów. Ze względu na wyraźnie odrębny charakter tego zjawiska ono także nie będzie przedmiotem dalszych rozważań.

## BADANIA LABORATORYJNE

Próbki do badań laboratoryjnych zostały pobrane z każdej opisywanej w poprzednim rozdziale lokalizacji i reprezentują one wszystkie rodzaje zmian wtórnych (patrz tab. 1) pojawiające się na piaskowcach z Brennej. Próbki poddano analizom przy użyciu mikroskopu optycznego, skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) ze spektrometrem dyspersji energii (EDS) po napyleniu złotem, zaś roztwory wodne znajdujące się w przestrzeni porowej zbadano, stosując spektrometr absorpcji atomowej. Białe wykwity poddano dodatkowo dyfrakcyjnej analizie rentgenowskiej (XRD). Badania przeprowadzono, aby ustalić skład mineralny zanieczyszczeń powstających na okładzinach w wyjściach z metra. Analizy chemiczne (EDS) wykonane przy użyciu mikroskopu skaningowego pozwalają zidentyfikować jedynie składniki zawarte w badanych fazach w ilościach na tyle dużych, aby mogły się wyróżnić z tła rejestrowanego widma. Identyfikację minerałów oparto więc na kombinacji cech morfologicznych i informacjach z analiz jakościowych składu. Podobnie wygląda sprawa dokładności oznaczeń metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Minerale występujące w próbce w ilościach poniżej ok. 3% mogły nie zostać rozpoznane.

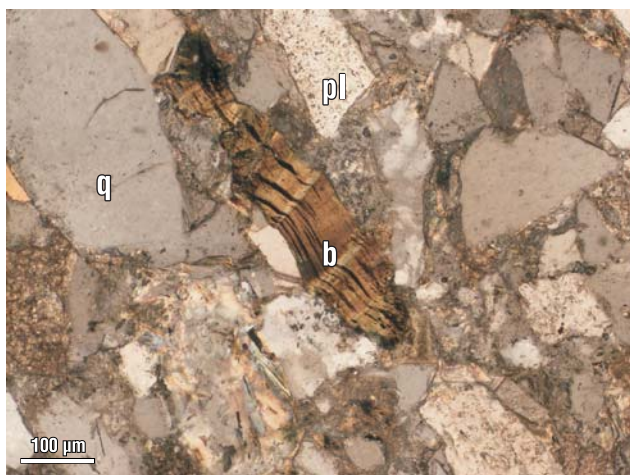
Pod mikroskopem optycznym w świetle spolaryzowanym porównano próbki piaskowca ze stref niezmiennych pobrane podczas remontu w 2009 r. z próbkami pobranymi z miejsc o najsilniej rozwiniętej dezintegracji na ścianie wschodniej przejścia południowego. Celem tego porównania było stwierdzenie, które minerały ulegają przemianom podczas wietrzenia i jakie są produkty rozkładu. Wszystkie minerały z próbek skał pobranych podczas remontu wykazują brak lub niewielkie ślady przemian wtórnych (ryc. 4). Z kolei w próbkach ze ściany wschodniej przejścia południowego widoczny jest średni, znaczny, a nawet całkowity rozkład plagioklazów i biotyty tworzących ziarna piaskowca. Rozkład biotyty powoduje wytworzenie się różnych faz mineralnych (Bisdom i in., 1982). Sposób, w jaki wietrzeje

**Tab. 1.** Charakterystyka produktów zmian wtórnych na okładzinach ścian w wyjściach ze stacji metra Pole Mokotowskie  
**Table 1.** The characteristics of alteration products at siding walls in entrances of Pole Mokotowskie metro station

| Miejsce pobrania próbek<br><i>Place of sample collection</i>                         | Przejaw deterioracji<br><i>Deterioration pattern</i>                             | Składniki przejawów deterioracji*<br><i>Components of deterioration patterns*</i>                        | Skład chemiczny składników deterioracji<br><i>Chemical formula of deterioration components</i>  |
|--|--|--|---|
| Przejście północne, wyjście zachodnie<br><i>Northern passage, western entrance</i>   | naskorupienie pochodzenia atmosferycznego<br><i>crust of atmospheric genesis</i> | sadza, pyły naturalne i antropogeniczne<br><i>soot, natural and anthropogenic dusts</i>                  | C, SiO <sub>2</sub> , krzemiany, glinokrzemiany, sole siarczanowe<br><i>C, SiO<sub>2</sub>, silicates, aluminosilicates, sulfate salts</i>  |
|  | białe nacieki<br><i>white encrustations</i>                                      | kalcyt, dolomit<br><i>calcite, dolomite</i>  | CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| Przejście północne, wyjście wschodnie<br><i>Northern passage, eastern entrance</i>   | wykwity podpowierzchniowe<br><i>subflorescences</i>                              | trona, dolomit, glaseryt, epsomit<br><i>trona, dolomite, apthitalite, epsomite</i>                       | Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O |
|  | wykwity powierzchniowe<br><i>efflorescences</i>                                  | trona, termonatryt, dolomit, kalcyt<br><i>trona, thermonatrite, dolomite, calcite</i>                    | Na <sub>3</sub> H(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 10H <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O, CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>                    |
|  | brunatne nacieki<br><i>reddish encrustations</i>                                 | substancje organiczne<br><i>organics</i>   |   |
| Przejście południowe, wyjście wschodnie<br><i>Southern passage, eastern entrance</i> | białe nacieki<br><i>white encrustations</i>                                      | kalcyt<br><i>calcite</i>   | CaCO <sub>3</sub>   |
|  | łuszczenie i dezintegracja<br><i>scaling and disintegration</i>                  | minerały ilaste, kalcyt, dolomit, goethyt<br><i>clay minerale, calcite, dolomite, goethite</i>           | KAl <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> )](?), CaCO <sub>3</sub> , CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , FeOOH   |
| Przejście południowe, wyjście zachodnie<br><i>Southern passage, western entrance</i> | wykwity podpowierzchniowe<br><i>efflorescences</i>                               | glaseryt, thenardyt, arkanit<br><i>apthitalite, thenardite, arkanite</i>                                 | K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |
|  | brunatne nacieki<br><i>reddish encrustations</i>                                 | arkanit, substancje organiczne, kalcyt, termonatryt<br><i>arcanite, organics, calcite, thermonatrite</i> | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O   |

\*Składniki zostały wymienione w tabeli w kolejności od najczęściej do najrzadziej występujących w próbce.

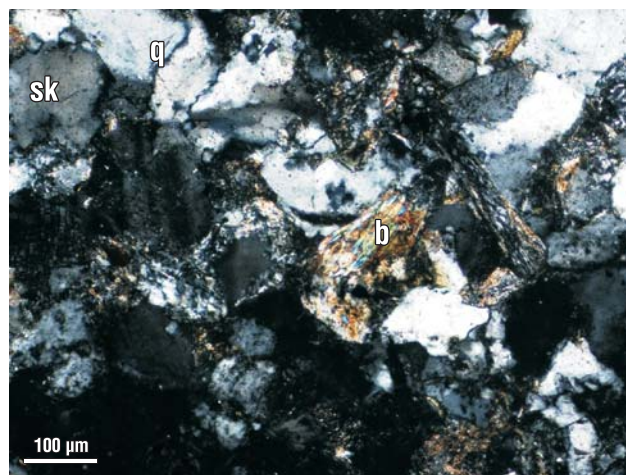
\*Components are specified in the table in order from the most frequent to the least frequent in probe.



**Ryc. 4.** Obraz mikroskopowy świeżego fragmentu piaskowca. Nikole skrzyżowane, światło przechodzące spolaryzowane. Widoczny niewielki stopień rozkładu ziaren plagioklastu (pl) oraz ziarna biotyty (b) i kwarcu (q) nie wykazujące znamion rozkładu

**Fig. 4.** Microscope image of a fresh piece of sandstone. Nicols crossed, polarized transmitted light. A small degree of chemical weathering of plagioclase (pl) grains is visible. Biotite (b) and quartz (q) grains do not show effects of chemical weathering

biotyt w piaskowcu z Brennej na stacji metra, można zaliczyć do typu rozkładu prowadzącego do powstania minerałów warstwowych (chloryty, minerały ilaste) i wodorotlenków żelaza. Biorąc pod uwagę klimat panujący w Warszawie, można spodziewać się, że głównymi produktami rozkładu będą najprawdopodobniej illit i goethyt. Rozkład plagioklastów



**Ryc. 5.** Obraz mikroskopowy fragmentu piaskowca ze ściany wschodniej przejścia południowego. Światło przechodzące spolaryzowane, nikole skrzyżowane. Widoczny rozkład ziaren biotyty (b) w wyniku dezintegracji, niewielki stopień rozkładu skałeni alkalicznych (sk) i brak rozkładu kwarcu (q)

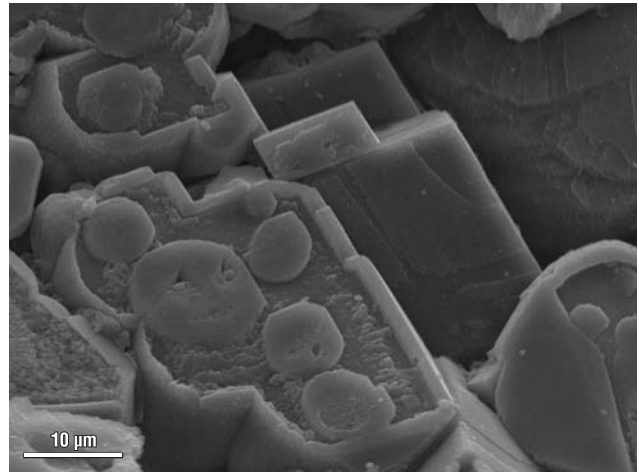
**Fig. 5.** Microscope image of a piece of sandstone from eastern wall in southern passage. Nicols crossed, polarized transmitted light. Desintegration of biotite (b) grains, a small degree of chemical weathering of alkali feldspars and lack of quartz decay is visible

klazów jest mniej złożonym procesem. W wyniku częściowej kaolinizacji powstają głównie illit i kalcyt. W efekcie uwalniania jonów magnezu w wyniku rozkładu biotyty prawdopodobne jest także powstawanie niewielkich objętości dolomitu. W mniejszym stopniu rozkładowi ulegają skałenie alkaliczne i kwarc, który poddaje się jedynie mecha-

niczemu wykruszaniu (ryc. 5). Powyższe przypuszczenia zweryfikowano za pomocą analiz EDS i XRD.

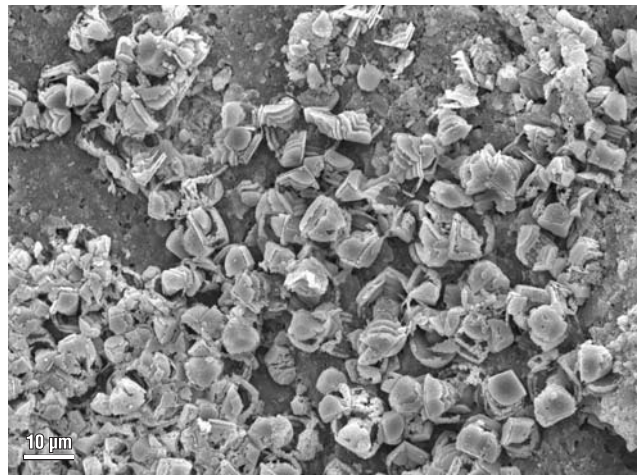
Badania naskorupienia pochodzenia atmosferycznego wykonano na próbkach pobranych ze ściany wyjścia zachodniego przejścia północnego. Analizy wykonane pod mikroskopem optycznym pozwoliły na oszacowanie jego grubości na średnio ok. 0,1 mm, maksymalnie na ok. 0,4 mm. Skład chemiczny i występujące w naskorupieniu formy zbadano pod skaningowym mikroskopem elektronowym wyposażonym w spektrometr EDS. W obrazie SEM można stwierdzić obecność licznych nagromadzeń kulistych pyłów o średnicy kilku mikrometrów. Część z nich ma powierzchnie gładkie, inne zaś chropowate. W ich składzie jako główne składniki wyróżnić można krzem, węgiel, siarkę, żelazo, glin, potas i wapń. Spośród tych pierwiastków jedynie węgiel może znajdować się w naskorupieniach w postaci wolnej. Pochodzi on głównie ze spalania składników organicznych (drewno, węgiel) w paleniskach domowych i dostaje się do atmosfery i na kamienne powierzchnie architektoniczne w postaci sadzy (Wilczyńska-Michalik, 2004). Pozostałe wymienione pierwiastki tworzą substancje złożone (np. sole, krzemiany, glinokrzemiany) i prawdopodobnie w takiej formie chemicznej występują one w nalotach, o czym świadczy wyraźny pik tlenu w analizach EDS. Spośród innych substancji, które można znaleźć w naskorupieniach, w literaturze opisywano także związki amonowe (Jarmontowicz i in., 1994), jednakże w wynikach analiz chemicznych nie rozpoznano wyraźnych wskazań zawartości azotu. Źródłem substancji takich jak krzemiany i glinokrzemiany mogą być pyły naturalne. Pozostałe substancje są wynikiem działalności człowieka (intensywny ruch samochodowy na ulicach Warszawy i działalność przemysłowa) oraz innych organizmów żywych (produkty metabolizmu). Trudno stwierdzić przewagę którejkolwiek ze źródeł zanieczyszczeń. Skład naskorupień analizowanych przez autora różni się nieznacznie od wyników badań podobnych form deterioracji w Krakowie, gdzie stwierdzono, że podstawowym składnikiem ciemnych naskorupień są pyły przemysłowe (Wilczyńska-Michalik & Michalik, 1995).

W celu zbadania nacieków pobrano próbki ze ściany wyjścia zachodniego przejścia północnego w trakcie tworzenia się nacieków, gdy odparowująca z ich powierzchni woda zostawiała na skale wytrącając się fazy stałe. Nacieki składają się głównie z kalcytu i w podrzędnej ilości także z dolomitu, co potwierdzają analizy EDS oraz formy wykształcenia kryształów obserwowane pod mikroskopem skaningowym (ryc. 6). Na fotografii widać, że powierzchniowa warstwa nacieku podlega intensywnym przemianom. Niektóre kryształy kalcytu posiadają automorficzne formy i struktury świadczące o ich wzroście. Sąsiadują z nimi osobniki, które są trawione przez spływający roztwór (lewa część fotografii). Woda zawierająca jony wapniowe i wodorowęglanowy pochodzi z wód gruntowych przeciekających przez ściany wyjścia. Zdarza się, że do roztworu dostają się z za ścian wyjścia substancje organiczne, np. kwasy glebowe. Wtedy nacieki zmienia barwę na lekko pomarańczową i kalcyt zamiast tworzyć typowe dla siebie kostkowe kryształy, „rozlewa się” w płaskie polewy. Źródłem jonów niezbędnych do krystalizacji kalcytu mogą być: wody opadowe ( $\text{HCO}_3^-$ ), procesy glebowe ( $\text{HCO}_3^-$ ), zaprawa ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) i sam piaskowiec ( $\text{Ca}^{2+}$ ). W tym ostatnim



Ryc. 6. Obraz skaningowy powierzchni białego nacieku. Z lewej strony zdjęcia widać trawione kryształy kalcytu

Fig. 6. Scanning image of white encrustation surface. On the left side are seen etched calcite crystals



Ryc. 7. Obraz skaningowy powierzchni zewnętrznej fasady balustrady wyjścia. Widoczne nakładające się na siebie szkielety romboedrów kalcytu

Fig. 7. Scanning image of surface of outer facade of entrance balustrade. Photo depicts overlapping frames of calcite rhombohedrons

przypadku wapń pochodzi może zarówno z rozkładających się plagioklazów, jak i ze spoiwa, w którym obecne są węglany. Trudno ustalić, które ze źródeł ma dominujące znaczenie w procesie powstawania nacieków.

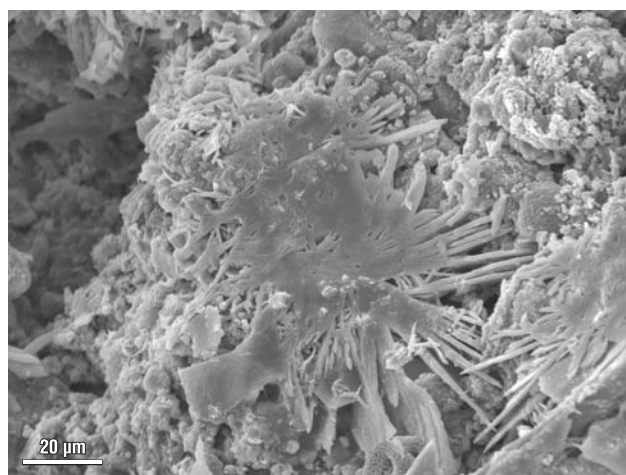
Do badań pod skaningowym mikroskopem elektronowym pobrano także próbkę z zewnętrznej fasady balustrady wyjścia z metra o ekspozycji zachodniej, w miejscu, gdzie kamień stale narażony jest na działanie czynników zewnętrznych, takich jak nasłonecznienie i deszcz, a zimą także śnieg. Nie ma w niej jednak widocznych śladów działania wody opadowej, w której głównym reagentem są aniony siarczanowe. W próbce znaleziono jedynie kryształy kalcytu (ryc. 7). Jon wapniowy pochodzi z rozpuszczania zaprawy cementowej przez wodę spływającą po kamiennej okładzinie. Cechą charakterystyczną morfologii tych kalcytów jest nakładanie się na siebie szkieletów romboedrów. Świadczy to o silnym trawieniu kryształów.

W dwóch próbkach za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego zbadano naturę brunatnych nacieków. Jedną z próbek pobrano w wyjściu wschodnim przejścia

północnego, a drugą w wyjściu zachodnim przejścia południowego. Ciemna barwa naskorupień może pochodzić od dużej zawartości związków organicznych przedostających się przez ściany wyjść wraz z roztworem wodnym płynącym z powierzchni ziemi przez warstwy gleby i gruntu. W próbie ze ściany zachodniej przejścia północnego substancje organiczne są prawdopodobnie dominującym składnikiem naskorupień, bowiem w obrazie SEM nie udało się wyróżnić żadnych kryształów soli. Zupełnie inaczej jest w przypadku próbki pobranej z wyjścia zachodniego przejścia południowego. Tam substancje organiczne stanowią jedynie domieszkę w roztworze przedostającym się z gruntu. Są to najprawdopodobniej różne organiczne kwasy humusowe. W wyniku wytrącania z roztworu krystalizują kryształy arkanitu ( $K_2SO_4$ ) w postaci naskorupień „włóknistych” osobników tego minerału (ryc. 8). Pokrój kryształów związany jest zapewne z domieszką substancji organicznych i znacznym zmniejszeniem lepkości cieczy. Brunatny roztwór nie tworzy na dłoni kropel, jak woda, ale samoistnie rozplywa się po powierzchni skóry. W miejscach, gdzie arkanit nie wytworzył polew, na powierzchni ziaren widać drobne (wielkości kilku mikrometrów) romboedryczne kryształy kalcytu oraz skupiska termonatrytu ( $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ ) wyrastające promieniście z przestrzeni międzyziarnowej.

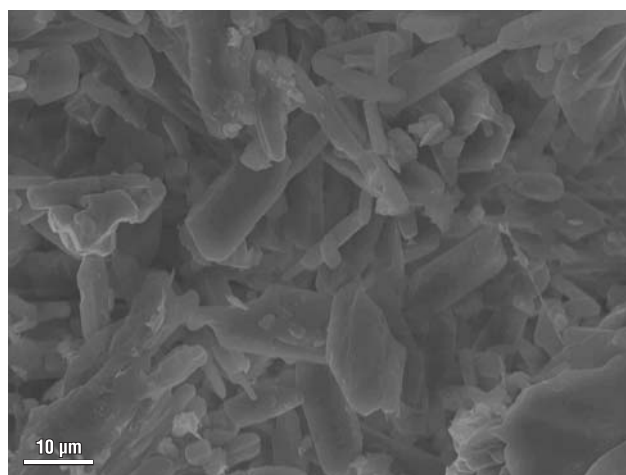
Próbki do zbadania wykwitów powierzchniowych i podpowierzchniowych pobrano ze ścian wyjścia wschodniego przejścia północnego oraz wyjścia zachodniego przejścia południowego. Przeprowadzono na nich badania skaningowe i rentgenowskie. W obrazie skaningowym wykwitów powierzchniowych z próbki ze ściany wschodniej przejścia północnego widoczne są przede wszystkim kryształy trony (ryc. 9) i w mniejszej ilości kryształy dolomitu oraz nietypowo wykształcone pseudoregularne kryształy glaserytu ( $K_3Na(SO_4)_2$ ) i arkanitu ( $K_2SO_4$ ).

Próbka pobrana ze ściany zachodniej przejścia południowego z wykwitów podpowierzchniowych zawiera nieco inny zespół minerałów. Wykwity składają się głównie z glaserytu ( $K_3Na(SO_4)_2$ ), zaś w mniejszej ilości z thenardytu ( $Na_2SO_4$ ) i arkanitu (ryc. 10). Kryształy glaserytu występują w dwóch generacjach. Najpierw powstały względnie duże kryształy o wielkości do 0,1 mm. Na nich narosły kolejne, drobne – wielkości kilku mikrometrów. Dwie różne generacje są oznaką skokowej zmiany warunków krystalizacji. Współwystępujący thenardyt tworzy nieregularne ziemiste skupienia, co świadczyć może o jego dehydratacji z mirabilitu (Ruiz-Agudo i in., 2007). Dostępne artykuły opisują glaseryt powstający na niszczeniach budowli obłożonych wapieniami (np. Espinoza Gaitán i in., 2008) i granitami (np. Almeida & Begonha, 2008). Najczęściej jest on wymieniany jako efekt krystalizacji z roztworów przesączających się przez rozpuszczaną zaprawę (np. Klemm & Siedel, 2002). Autor pomimo usilnych poszukiwań nie znalazł żadnej literatury opisującej glaseryt występujący jako wykwit na piaskowcu. Źródłem jonów powodujących powstawanie wspomnianej paragenety minerałów są najprawdopodobniej roztwory wodne przenikające na powierzchnię piaskowców z gleby. Roztwory te, aby mogły wykryształizować z nich wymienione wcześniej minerały, powinny być wzbogacone w aniony siarczanowe i kationy potasowe oraz w mniejszym stopniu sodowe. Ich źródłem tylko częściowo mogły być zaprawa i same okładziny piaskowcowe, dostarczające składników w wyniku rozpadu



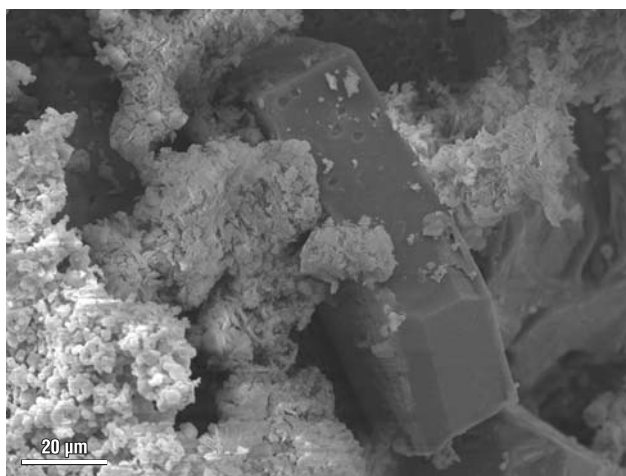
**Ryc. 8.** Obraz skaningowy brunatnego nacieku. Widoczne formy naskorupień zbudowane z wydłużonych, „włóknistych” kryształów arkanitu

**Fig. 8.** Scanning image of reddish encrustation. Photo depicts crust forms made of acicular arcanite crystals ( $K_2SO_4$ )



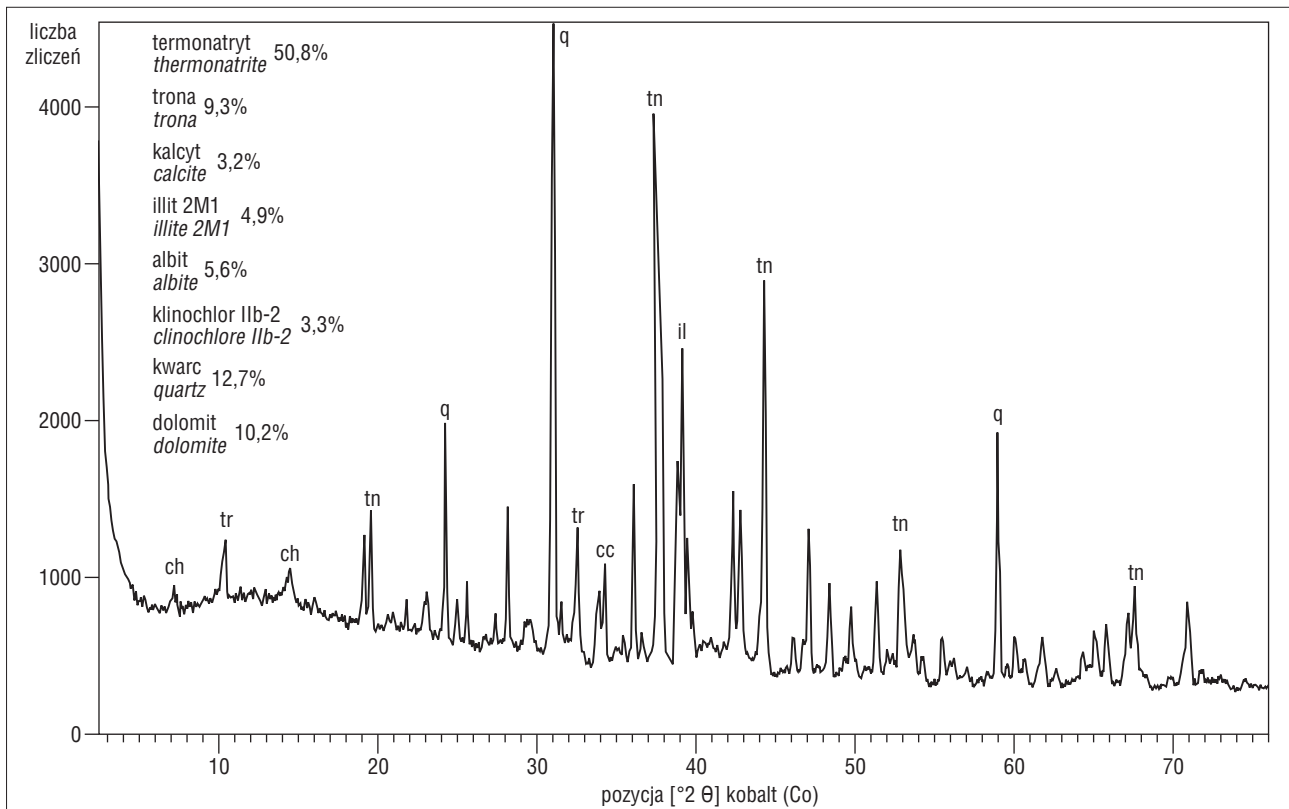
**Ryc. 9.** Obraz skaningowy wykwitów podpowierzchniowych. Widoczne automorficzne kryształy trony ( $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$ )

**Fig. 9.** Scanning image of subflorescence. Photo depicts automorphic crystals of trona ( $Na_3H(CO_3)_2 \cdot 10H_2O$ )



**Ryc. 10.** Obraz skaningowy wykwitów podpowierzchniowych. Widoczne automorficzny kryształ glaserytu ( $K_3Na(SO_4)_2$ ) i ziemiste skupienia drobnokrystalicznego thenardytu ( $Na_2SO_4$ )

**Fig. 10.** Scanning image of subflorescence. Photo depicts automorphic crystals of apthitalite ( $K_3Na(SO_4)_2$ ) and agglomeration of fine, lenticular crystals of thenardite ( $Na_2SO_4$ )



**Ryc. 11.** Dyfraktogram rentgenowski (XRD) próbki pochodzącej z wykwitów powierzchniowych. Wyraźnie widać piki reprezentujące: q – kwarc, tn – termonatryt, tr – trona, cc – kalcyt, il – illit i ch – chloryty. Udziały procentowe zawartości poszczególnych faz mineralnych mają wartość jedynie orientacyjną

**Fig. 11.** X-ray Diffractogram (XRD) of probe taken from efflorescences. There are clearly seen peaks representing: q – quartz, tn – thermonatrite, tr – trona, cc – calcite, il – illite and ch – chlorites. Content percentages of mineral phases are only indicative values

skaleni potasowych, plagioklazów i biotyту (źródło potas i sól) oraz ewentualnych przemian minerałów ilastych wchodzących w skład spoiwa (źródło potasu).

Próbka wykwitów powierzchniowych ze ściany wschodniej przejścia północnego została sproszkowana, po czym w trakcie jej przesypywania na kartce papieru ręcznie usunięto z niej grubsze ziarna kwarcu, skaleni, muskowitu, biotyту i litoklastów frakcji piaskowej, żeby podkoncentrować zawartość minerałów wtórnych w preparacie. Następnie próbkę przesiano przez sito 0,04 mm w celu wykonania z niej preparatu do badań w dyfraktometrze rentgenowskim. Uzyskany dyfraktogram przedstawiono na rycinie 11. Głównym składnikiem wykwitów w próbce jest termonatryt. W mniejszej ilości występują trona, dolomit, kalcyt, illit i chloryty.

Na ścianie wschodniej przejścia północnego i na ścianie zachodniej przejścia południowego pobrano z powierzchni płyt próbki zmienionych skał, w których za pomocą spektrometru absorpcji atomowej zbadano skład chemiczny roztworu znajdującego się w przestrzeni porowej. We wszystkich próbkach wyniki zawartości głównych jonów były podobne. Wśród kationów dominują jony sodu i potasu, zaś wśród anionów najwięcej jest jonów chloru, mniej zaś siarczanowego i wodorowęglanowego. Również pH we wszystkich próbkach miało podobne wartości i mieściło się między 9,2 a 9,9. Także podczas badań technicznych w 1997 r. stwierdzono zasadowość cieczy znajdującej się w piaskowcu (Suchan, 1997). Wtedy uzyskano wynik 9,6. Niewielkie ilości kationów wapnia i magnezu oraz anionu

wodorowęglanowego w roztworze porowym w stosunku do wód podziemnych mają najprawdopodobniej związek z szybką krystalizacją (w postaci nacieków) słabo rozpuszczalnych w warunkach zasadowych minerałów kalcytu i dolomitu. Z pozostałych jonów krystalizują węglany sodu, siarczany sodu i potasu, a w suche dni także dobrze rozpuszczalne chlorki sodu i potasu.

## DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Zespół czynników, które prowadzą do niszczenia piaskowców na ścianach wyjść do metra, ma charakter złożony oraz zmienny w czasie i w przestrzeni. Do poprawnego opisanie tych zjawisk należy poznać i zmierzyć kilka podstawowych parametrów dotyczących:

- środowiska: temperatura (i jej zmienność), wilgotność powietrza (i jej zmienność), zanieczyszczenie atmosfery;
- ośrodka wodnego: skład chemiczny i ilość rozpuszczonych soli, odczyn roztworu wodnego, gęstość i lepkość cieczy;
- zmieniającej się skały: skład mineralny, średnica porów, przepuszczalność, ciśnienie porowe w skale.

Wykonane badania dowodzą, że piaskowce w środowisku miejskim, w warunkach panujących na wejściach do metra Pole Mokotowskie, podlegają intensywnym procesom deterioracji. W ciągu kilkunastu lat wystawienia na czynniki atmosferyczne i oddziaływanie roztworów powstających z przesiąkania wód gruntowych przez okładziny piaskowcowe nastąpiły widoczne zniszczenia, które pociągają za sobą



potrzebę wymiany części kamiennych elewacji. W porównaniu do przebudowanych parapetów balustrad kamienne elewacje pionowe ulegają jeszcze szybszemu niszczeniu, mimo to nie wykonano ich wymiany. Niepodjęcie działań wynika zarówno z braku rozpoznania przyczyn deterioracji, jak i z wysokich kosztów prac naprawczych. W opisywanej lokalizacji głównym czynnikiem niszczącym jest woda gruntowa dostająca się do przejść poprzez ściany obłożone płytami piaskowca, co skutkuje powstawaniem wykwitów i nacieków na powierzchniach płyt. W mniejszym stopniu niszczenie wywołują zanieczyszczenia pochodzące z atmosfery.

Szczegółowe badania petrograficzne i geochemiczne produktów deterioracji zlokalizowanych na ścianach okładzin zbudowanych z piaskowca z Brennej wykazały istnienie wielu rodzajów nowo powstających faz mineralnych. Są to przede wszystkim: kalcyt, dolomit, minerały ilaste (illit?), goethyt, termonatryt, trona i chloryty. Wnikliwe analizy z użyciem mikroskopu skaningowego pozwoliły dodatkowo rozpoznać w naciekach i naskorupieniach następujące nowo krystalizujące fazy mineralne: arkanit, glaseryt, thenardyt pochodzący z rozpuszczenia mirabilitu oraz epsomit. Pojawienie się i ilość nowo powstających faz mineralnych w dużej mierze zależy od wskazanych na wstępie czynników środowiska, ośrodka wodnego i skały, przez którą następuje przesączanie się roztworów.

Autor pracy dziękuje władzom Metra Warszawskiego Sp. z o.o. za udostępnienie materiałów archiwalnych i umożliwienie pobrania prób do badań laboratoryjnych oraz recenzentom i dr. hab. Bogusławowi Bagińskiemu za wnikliwe przeczytanie manuskryptu i cenne uwagi.

## LITERATURA

- ALMEIDA A. & BEGONHA A. 2008 – Stone deterioration in monuments of northern Portugal. [W:] Łukaszewicz J.W. & Niemcewicz P. (red.) 11<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 15–20 September 2008, Toruń. Proceedings, 1: 7–13.
- ANGELI M. 2007 – Multiscale study of stone decay by salt crystallization porous networks. Département des Sciences de la Terre et de l'Environnement, Université de Cergy-Pontoise, Cergy, France [rozprawa doktorska].
- ARNOLD A. 1982 – Rising damp and saline minerals. [W:] Gauri K.L. & Gwinn J.A. (red.) Proceedings of the 4<sup>th</sup> International Congress on the Deterioration and Preservation of Stone Objects, Louisville: 11–28.
- BEHLEN A., STEIGER M. & DANNECKER W. 2008 – Deposition of sulfur dioxide to building stones: the influence of the ambient concentration on the deposition velocity. Environ. Geol., 56: 595–603.
- BISDOM E., STOOPS G., DELVIGNE J., CURMI P. & ALTEMÜLLER H.-J. 1982 – Micromorphology of weathering biotite and its secondary products. Pedologie, 32: 225–252.
- BROMOWICZ J. & MAGIERA J. 2006 – Identyfikacja marmuru użytego w sarkofagu Władysława Jagiełły w Katedrze Wawelskiej. Ochr. Zab., 3: 87–96.
- ESPINOZA GAITÁN J., VILLEGAS SÁNCHEZ R., RODRIGUEZ LIÑAN C. & RUBIO DE HITTA P. 2008 – Evaluation of the behaviour

- of materials used for the restoration of the town hall of Seville. [W:] Łukaszewicz J.W. & Niemcewicz P. (red.) 11<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, 15–20 September 2008, Toruń. Proceedings, 1: 97–104.
- FRANKOWSKI Z. & PICH J. 1993 – Oddziaływanie głębokiego wykupu stacji warszawskiego metra na zmianę wilgotności w strefie aeracji. Tech. Poszuk. Geol., 2: 65–76.
- FRONTEAU G., SCHNEIDER-THOMACHOT C., CHOPIN E., BARBIN V., MOUZE D. & PASCAL A. 2010 – Black-crust growth and interaction with underlying limestone microfacies. Geol. Soc. London. Spec. Publ., 333: 25–34.
- ICOMOS-ISCS 2008 – Illustrated glossary on stone deterioration patterns / Glossaire illustré sur les formes d'altération de la pierre. Monuments and Sites, 15: 1–78.
- JARMONTOWICZ A., KRZYWOBŁOCKA-LAURÓW R. & LEHMANN J. 1994 – Piaskowiec w zabytkowej architekturze i rzeźbie. Bibl. Tow. Opieki nad Zab., Warszawa: 1–63.
- JONCZY I. 2000 – Uwagi o charakterystyce petrograficznej piaskowców godulskich ze złóż w Brennej. Zesz. Nauk. Pol. Śl., Górnictwo, 246: 195–211.
- KADZIKIEWICZ-SCHOENEICH M., MAŁECKI J. & GRUSZCZYŃSKI T. 2005 – Procesy kształtujące skład chemiczny wód podziemnych w profilu badawczym Warszawa. [W:] Współczesne problemy hydrogeologii, t. 12, Wyd. Uniw. M. Kopernika: 309–315.
- KASPEROWICZ E., SŁABY E. & KOŚCIŃSKI M. 2004 – Wstępne wyniki badań nad pochodzeniem siarki z wykwitów gipsowych powstających w budowach zabytkowych Warszawy. Prz. Geol., 53: 223–228.
- KLEMM W. & SIEDEL H. 2002 – Evaluation of the origin of sulphate compounds in building stone by sulphur isotope ratio. Geol. Soc. London Spec. Publ., 205: 419–429.
- KRZYWOBŁOCKA R. 1967 – Studia nad zabytkową kamieniarką Wilanowa. [W:] Gradowski M., Krzyżanowski L. & Tatarkiewicz Ł. (red.) Konserwacja kamienia w architekturze i rzeźbie – materiały z konferencji w Toruniu w dniach 20–22 października 1966 r. Bibl. Muz. i Ochr. Zab., Seria B, t. 19, s. 201–214.
- ŁUKASIAK D. 2011 – Wpływ deterioracji na właściwości geomechaniczne piaskowców godulskich z Brennej. Wydz. Geol. Uniw. Warszaw. [rozprawa doktorska].
- PENKALA B. & PACZEK K. 1971 – Kamieniarka pałacu w Łazienkach – obecny stan zachowania i problemy związane z jej zabezpieczeniem. Roczn. Muz. Nar. w Warszawie, 15: 405–444.
- PINIŃSKA J. & DZIEDZIC A. (red.) 2006 – Właściwości wytrzymałościowe i odkształceniowe skał, cz. 5, Region lubelski. Zakł. Geomech. Inst. Hydrogeol. Geol. Inż. Wydz. Geol. Uniw. Warszaw.
- REMBIŚ M. & SMOLEŃSKA A. 2010 – Odporność wybranych piaskowców karpaccich na krystalizację soli i zmiany ich mikrostruktur. Gosp. Sur. Min., 26: 37–59.
- RUIZ-AGUDO E., MEES F., JACOBS P. & RODRIGUEZ-NAVARRO C. 2007 – The role of saline solution properties on porous limestone salt weathering by magnesium and sodium sulfates. Environ. Geol., 52: 269–281.
- SŁABY E., GALBARCZYK-GĄSIOROWSKA L., TRZCIŃSKI J., GÓRKA H., ŁUKASZEWSKI P. & DOBROWOLSKA A. 2000 – Mechanizm rozpadu piaskowców wywołany krystalizacją soli. Prz. Geol., 49: 124–133.
- SUCHAN M. 1997 – Analiza występujących na stacji A-10 przecieków i sposoby ich usunięcia i naprawy konstrukcji. CECO, Warszawa.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. 2004 – Influence of atmospheric pollution on the weathering of stones in Cracow monuments and rock outcrops in Cracow-Częstochowa Upland and the Carpathians. Wyd. Nauk. Akad. Pedagog., Kraków: 1–246.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. & MICHALIK M. 1995 – Deterioracja materiałów skalnych w budowach Krakowa. Prz. Geol., 43: 227–235.

Praca wpłynęła do redakcji 18.06.2010 r.

Po recenzji akceptowano do druku 18.06.2012 r.