ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2003
Seria: GÓRNICTWO z.256 Nr kol. 1592

Małgorzata LABUS
Politechnika Śląska, Instytut Geologii Stosowanej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 2

NISZCZENIE KAMIENNYCH ELEMENTÓW ARCHITEKTONICZNYCH NA GÓRNYM ŚLĄSKU POD WPŁYWEM ZANIECZYSZCZENIA ATMOSFERYCZNEGO NA PRZYKŁADZIE FIGURY Z ELEWACJI RATUSZA W GLIWICACH

Streszczenie. Niszczenie kamiennych elementów budowlanych uzależnione jest od wielu czynników, zarówno naturalnych, jak i antropogenicznych. Wśród tych ostatnich za jeden z najistotniejszych uznaje się wpływ zanieczyszczeń powietrza. Zanieczyszczenia te powodują korozję skał, której produkty, m.in. sole rozpuszczalne w wodzie przyczyniają się do wietrzenia mechanicznego.

W niniejszej pracy przedstawiono deterioracją kamiennych elementów architektonicznych na Górnym Śląsku na przykładzie figury Matki Boskiej Niepokalanie Poczętej z elewacji ratusza w Gliwicach. W ramach badań zostały przeprowadzone analizy: mikroskopowe, zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie i zawartości metali ciężkich.

DETERIORATION OF STONE ARCHITECTONIC ELEMENTS WITHIN THE UPPER SILESIA REGION UNDER THE INFLUENCE OF ATMOSPHERIC POLLUTION – TAKING A FIGURE FROM THE ELEVATION OF TOWN HALL IN GLIWICE AS AN EXAMPLE

Summary. The deterioration of building stones is depends on natural as well as anthropogenic factors. Within the last mentioned, the air pollution is considered as the most significant. Airborne pollutants may cause chemical corrosion of rocks. Its products, mainly water-soluble salts, are able, in turn, to increase mechanical weathering of stone. The paper presents an example of stone architectonic elements deterioration within the Upper Silesia Region. The analysed object was the monument of the Holy Virgin from the elevation of town hall in Gliwice. The research was based on thin section microscope analysis, as well as determination of water-soluble salts and heavy metals content.

Wstęp

Jednym z decydujących czynników wpływających na przebieg i intensywność wietrzenia kamiennych elementów budowlanych jest wpływ zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego. W konsekwencji jego oddziaływania oraz w wyniku naturalnego wietrzenia minerałów skałotwórczych powstają w skałach sole, najczęściej dobrze rozpuszczalne w wodzie. Siła krystalizacji tych soli, szczególnie w skałach o znacznej porowatości, prowadzi do ich dezintegracji.

Procesy wietrzenia kamiennych zabytków pod wpływem zanieczyszczeń atmosferycznych są tematem wielu opracowań, dotyczących w Polsce szczególnie zabytków Krakowa [5,11], Torunia [10] czy Wrocławia [6]. Na świecie badania takie podejmowane są przez zespoły badawcze, reprezentowane przede wszystkim przez badaczy niemieckich, a także hiszpańskich, tureckich, japońskich i in. [1, 2, 3, 4, 7, 9].

Stan zachowania kamiennych budowli na Górnym Śląsku jest jednak dotąd słabo rozpoznany. Jakkolwiek w ostatnich latach obserwuje się stały spadek zanieczyszczenia powietrza w tym regionie, należy pamiętać, iż skutki jego oddziaływania w latach ubiegłych na materiał skalny będą nadal widoczne w przyszłości.

Materiał badawczy

Figura matki Boskiej Niepokalanie Poczętej, znajdująca się na południowo-wschodniej elewacji ratusza w Gliwicach, jest rzeźbą wykonaną ze średnioziarnistego, jasnobeżowego piaskowca. Jej autor nie jest znany; datowana jest na koniec XVIII w., zaliczana do stylu barokowego. Podczas renowacji elewacji ratusza, przeprowadzonej w 2002 roku, rzeźba została oczyszczona metodą piaskową.

Bezpośrednio przed renowacją do analizy pobrano cztery próbki pochodzące z figury Matki Boskiej. W poniższym opracowaniu zostały one oznaczone następującymi numerami:
1 - fragment fałdy szaty Matki Boskiej z zachowanymi resztkami polichromii i złoceń,
2 - fragment węża (dolna część rzeźby),
3 - fragment pochodzący zza skrzydła anioła po lewej stronie,
4 - fragment stopy anioła z prawej strony rzeźby.

Z próbek 1, 3 i 4 zostały wykonane szlify cienkie do obserwacji mikroskopowych. Próbka 2 (o największej objętości) została przeznaczona do wykonania chemicznej analizy zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie. Próbki 3 i 4 zostały poddane analizie zawartości metali ciężkich. Ze względu na niewielkie rozmiary próbek nie można było wszystkich pobranych próbek poddać wszystkim wymienionym wyżej badaniom.

Analizy mikroskopowe

Badania mikroskopowe zostały przeprowadzone dla próbek 1, 2 i 4 w świetle przechodzącym, za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Axioskop firmy Zeiss, przy powiększeniu 100x.

Próbka 1

Jest to piaskowiec kwarcowy, barwy kremowo-żółtej. Średnice ziarn są większe niż 0,2 mm. Wśród okruchów, oprócz ziarn kwarcu widoczne są sporadycznie skalenie i okruchy skał, a także bardzo nieliczne blaszki muskowitu. Okruchy są dość dobrze wysortowane, słaboobtoczone. Spoiwo piaskowca można określić jako krzemionkowo-ilasto-żelaziste.

Na zewnętrznej powierzchni próbki widoczna jest powłoka farby, składająca się przeważnie z co najmniej dwóch warstw. Pod dolną warstwą farby widoczna jest nierówna powierzchnia piaskowca pokryta zabrudzeniami (pyłu i sadzy). W tej strefie widoczna jest również miejscowo wtórna krystalizacja gipsu. Zanieczyszczenie powierzchni skały świadczy o tym, iż była ona prawdopodobnie, przed pokryciem farbą, wystawiona przez dłuższy czas na działanie warunków atmosferycznych.

Próbka 2

Makroskopowo wykazuje duże podobieństwo do próbki 1 – reprezentuje piaskowiec kwarcowy o jasnokremowej barwie.

Próbka 3

Jest to próbka piaskowca kwarcowego drobnoziarnistego o kremowo-brunatnej barwie. Głównym składnikiem jest kwarc, którego okruchy są często silnie spękane i

skataklazowane. Rzadko spotykane są okruchy skał magmowych. Skała ma teksturę bezładną, porowatą. Ziarna kwarcu są średnioobtoczone i dobrze wysortowane. Spoiwo skały jest krzemionowko-ilasto-żelaziste.

Próbka 4

Próbka ta wykazuje znaczne podobieństwo do próbki 3. Obserwuje się tu również silne spękania ziarn kwarcu. Wśród okruchów skał, oprócz skał magmowych sporadycznie zdarzają się również okruchy skał metamorficznych.

Analiza zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie

Badania wykonano na wyciągu wodnym, uzyskanym z próbki piaskowca oznaczonej numerem 2 (fragment węża), w teście wymywalności. Test wymywalności przeprowadzono wg wytycznych "Metody wykonywania testu wymywalności stałych odpadów przemysłowych", wydanych jako załącznik do zarządzenia nr 78 Głównego Inspektora Ochrony Środowiska z dn. 19.11.1992.

Składniki rozpuszczalne, znajdujące się w próbce, zostały wymyte przy zastosowaniu wody destylowanej w warunkach quasi-dynamicznych. Przez odwirowanie oddzielono składniki nierozpuszczalne, które nie przeszły w warunkach testu do roztworu wodnego.

Eluat przygotowano z próbki o masie 100g + 1dm^3 wody destylowanej. Masę substancji wymytej z próbki (m_w) obliczono na podstawie wzoru:

$$m_w = c \cdot x \cdot V/m_p$$

gdzie:

m_w - masa substancji wymytej z próbki [mg/kg] (s.m.),
c - stężenie substancji wymytej z próbki w eluacie [mg/dm^3],
V - całkowita objętość odwirowanego eluatu [dm^3],
m_p - sucha masa odważki próbki [kg].

Masa substancji wymytej z próbki 2 wynosiła 3,88 mg/kg.

Dla uzyskanego wyciągu wodnego wykonano oznaczenia zawartości następujących anionów:

[SO_4^{2-}], [Cl^-], [HCO_3^-] i kationów: [Ca^{2+}], [Mg^{2+}], [Na^+], [K^+]..

W tabeli 1 przedstawiono wyniki testu wymywalności.

Tabela 1
Wyniki analizy chemicznej wyciągu wodnego uzyskanego z próbki 2 [mval/dm^3]

SO_4^{2-}	3,08
Cl^-	2,0
HCO_3^-	1,2
Ca^{2+}	3,25
Mg^{2+}	1,78
Na^+	1,4
K^+	0,56

Jak widać z powyższego zestawienia, w próbkach występuje najwięcej jonów wapnia Ca^{2+}, co wiąże się z podwyższonymi zawartościami anionów takich jak: SO_4^{2-} i HCO_3^-).

Poniżej (tab.2) przedstawiono zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie, oszacowane na podstawie wyników zawartych w tab.1.

Tabela 2

Zawartość soli rozpuszczalnych w wodzie [ppm] w próbce 2, oszacowana na podstawie testu wymywalności

Węglan	Siarczany		Chlorki	
kalcyt $CaCO_3$	gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$	kizeryt $MgSO_4 \cdot H_2O$	halit NaCl	sylwin KCl
989	1075	1244	824	420

Podany w tabeli 2 skład jest pewnym przybliżeniem, zwłaszcza, że niektóre z wymienionych w tabeli substancji mogą ulegać, w zależności od warunków zewnętrznych, hydratacji bądź dehydratacji. Stopień uwodnienia soli zależy nie tylko od pory roku czy chwilowych wahań pogody, ulega również zmianie w trakcie przygotowania próbek do analizy. W przypadku analizowanej próbki problem ten odnosi się przede wszystkim do kizerytu ($MgSO_4 \cdot H_2O$), który jest minerałem występującym w warunkach suchych. W wilgotnym powietrzu bardzo łatwo ulega hydratacji, tworząc np. heksahydryt ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$) lub epsomit ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$).

Sole wymienione w tabeli 2 są składnikami wtórnymi skały, których występowanie związane jest z wietrzeniem, spowodowanym np. zanieczyszczeniem powietrza atmosferycznego.

Oznaczenia zawartości metali ciężkich

Dwie spośród pobranych próbek (oznaczone numerami 3 i 4) zostały zmineralizowane w mineralizatorze mikrofalowym przy użyciu kwasów HF i HNO_3. W wyniku analizy, przeprowadzonej metodą absorpcji atomowej, za pomocą aparatu ASA firmy Perkin-Elmer oznaczono zawartość niektórych metali ciężkich: cynku, ołowiu, niklu, kadmu i miedzi.

W tabeli 3 podano wyniki oznaczeń dla zbadanych próbek, a także przytoczono wartości średnich zawartości poszczególnych metali dla różnych typów piaskowców, podane przez Polańskiego [8]. Na tej podstawie można uznać, iż w badanych próbkach występują podwyższone zawartości Zn, Pb i Ni, zwłaszcza w próbce 3.

Tabela 3

Zawartość metali ciężkich w próbkach 3 i 4 [ppm]

	Próbka 3	Próbka 4	Średnie zawartości dla piaskowców [8]
Zn	162	74	27
Pb	107	65	10
Ni	16	12	1
Cd	2	<1	0,2
Cu	8	7	10-20

Różnicę zawartości metali ciężkich w próbkach 3 i 4 można powiązać z ich miejscem pobrania. Fragment, z którego pobrano próbkę 4 był w większym stopniu obmywany przez wody opadowe, co mogło przyczynić się do ciągłego spłukiwania zewnętrznych partii rzeźby w tym miejscu.

Podsumowanie

Przed oczyszczeniem figura Matki Boskiej NP była silnie zabrudzona wskutek oddziaływania zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego. Zabrudzenie widoczne było makroskopowo oraz mikroskopowo, zwłaszcza w próbce 1, pobranej z fałdy szaty MB. Ponieważ w próbce tej zachowały się resztki polichromii i złoceń, można było zaobserwować zabrudzenia także pod warstwami farby. Pod farbą również obecne były naloty wtórnie wykrystalizowanego gipsu. Ciemna barwa powłok wynika przede wszystkim z obecności zanieczyszczeń pyłowych, głównie sadzy lub innych produktów niezupełnego spalania węgla.

Analiza zawartości soli rozpuszczalnych w wodzie wykazała, oprócz gipsu, zawartość uwodnionego siarczanu magnezu, a także chlorków – halitu i sylwinu.

Stwierdzono również podwyższone koncentracje metali ciężkich, zwłaszcza Zn, Pb i Ni. Prawdopodobnie ze względu na mniejszy stopień wystawienia na wpływ opadów atmosferycznych – zawartość metali w próbce 3 jest wyższa.

LITERATURA

1. Baedecker P.A., Reddy M.M., Reimann K.J., Sciamarella C.A.: Effects of acidic deposition on the erosion of carbonate stone – experimental results from the U.S. National Acid Precipitation Assessment Program (NAPAP), Atmospheric Environment, vol. 26B, 1992, s.147-158.
2. Fitzner B., Heinrichs K.: Damage diagnosis on stone monuments – weathering forms, damage categories and damage idices. [w:] Prikryl R., Viles H.A. (red.): Understanding and managing stone decay, Proceeding of the International Conference "Stone weathering and atmospheric pollution network (SWAPNET 2001)", Charles University in Prague, The Karolinum Press, 2002, s. 11-56.
3. Fitzner B.: Damage diagnosis on stone monuments – in situ investigations and laboratory studies. Proceedings of the International Symposium of the Conservation of the Bangudae Petroglyph, 15.07.2002, Ulsan City, Korea, Stone Conservation Laboratory, Seoul National University, Korea, 2002, s.29-71.
4. Jiang K., Esaki T.: Quantitative evaluation of stability changes in historical stone bridges in Kagoshima, Japan, by weathering, Engineering Geology 63, 2002,.s.83-91.
5. Manecki A., Marszałek M., Mineralogia naturalnych i antropogenicznych patyn w elementach kamiennych na przykładzie krakowskich zabytków, Prace Specjalne PTM, z 5, 1994, s.180-182.
6. Michniewicz J.: Niszczenie górnokredowych piaskowców ciosowych w zabytkach Wrocławia pod wpływem zanieczyszczeń atmosferycznych, Przegl Geol., 44, nr 3, 1996, s.271-274.
7. Mirwald P.W., Zallmanzig J.: The influence of air pollution on natural stone, Goldschmidt Informiert 1/86, 64, 1986, s.10-19.
8. Polański A.: Geochemia i surowce mineralne, Wyd. Geol. Warszawa 1988.
9. Tugrul A., Zarif I.H.: Research on limestone decay in a polluting environment, Istanbul-Turkey, Environmental Geology 38 (2) July 1999 s.149-158.
10. Wiklendt J.: Piaskowiec Gotlandzki w zabytkach Torunia, Chełmży i Chełmna, Informator PKZ, Chemia w konserwacji zabytków, Mat. Z II Ogólnopolskiego Zjazdu Chemików Konserwatorów, Toruń-Bachotek 1981.
11. Wilczyńska- Michalik W., Michalik M.: Deterioracja materiałów skalnych w budowlach Krakowa, Przegl Geol., 43, nr 3, 1995, s. 227-235.

Recenzent: Prof. dr hab. Janusz Janeczek

Abstract

The deterioration of building stones depends on natural as well as anthropogenic factors. Within the last mentioned, the air pollution is considered as the most significant. Airborne pollutants may cause chemical corrosion of rocks. Its products, mainly water-soluble salts, are able, in turn, to increase mechanical weathering of stone. The paper presents an example of stone architectonic elements deterioration within the Upper Silesia Region. The analysed object was the monument of the Holy Virgin of Immaculate Conception from the elevation of town hall in Gliwice. The research was based on thin section microscope analysis, as well as determination of water-soluble salts and heavy metals content.

The macroscopic and microscopic observations show the occurrence of the thick crust of dust and sooth on the outer part of the samples. In the sample 1, taken from the Holy Virgin "vestment", which had been polychromied some time ago, the crust of dust and sooth with gypsum efflorescent was also observed under the paint layer.

Within the water soluble salts content there were found, apart from gypsum, some amount of sulfate – kieserite, and chlorides – halite and silvine. The content of heavy metals in the samples was quite high, especially for zinc, lead and nickel.