



---

# DETERIORACJA MATERIAŁÓW SKALNYCH I JEJ PRZECIWDZIAŁANIE

Termin *deterioracja* (łac. *deterior* = gorszy) obejmuje bardzo szerokie spektrum zdarzeń, powodujących niszczenie, osłabianie i obniżanie jakości skał i wyrobów z kamienia. Proces ten - w odróżnieniu od naturalnie przebiegającego wietrzenia - postępuje wskutek bezpośredniego działania zanieczyszczonej atmosfery, względnie efektów wtórnych, będących konsekwencją takiego zanieczyszczenia. Mechanizmy prowadzące do *deterioracji* skał można najogólniej sprowadzić do dwóch grup. Jedna z nich obejmuje reakcje ze skałą aktywnych, nieorganicznych związków chemicznych zawartych w atmosferze, druga dotyczy wszelkich zmian wywołanych w skałach przez mikroorganizmy.

Problem zanieczyszczenia atmosfery stanowi odrębną gałąź ekologii, zbyt obszerną i zbyt szczegółową, aby nawet w najprostszym zarysie próbować ją tutaj streszczać. Traktując jako podstawę wiadomości przedstawione w poprzednim

rozdziale, teraz można tylko ograniczyć się do zwrócenia uwagi na efekty oddziaływania atmosfery na materiał skalny, z podkreśleniem niebagatelnej roli omówionych już wcześniej kwaśnych deszczy.

Zawarte w powietrzu agresywne pyły i gazy powodują znaczne zniszczenia w zabytkach i współczesnych budowlach wykonanych z kamienia, zwłaszcza w słabo przewietrzanej, ciasnej zabudowie miejskiej. Szczególnie niebezpieczne pod tym względem są dwutlenek siarki ( $\text{SO}_2$ ) i tlenki azotu ( $\text{NO}_x$ ), które w połączeniu z parą wodną przechodzą w bardzo agresywne kwasy. W reakcji z niektórymi minerałami skał porowatych, kwasy te powodują krystalizację wielu soli, zmieniających w znacznej mierze skład chemiczny, parametry techniczne i wygląd zewnętrzny. W przypadku niektórych soli ważną rolę odgrywa ich siła krystalizacji, działająca mechanicznie na skały, czyli podobnie jak woda w procesie zamarzania (por. rozdział o wietrzeniu). Należy zatem pamiętać, że powierzchnie porowate i spękanе skał są znacznie bardziej podatne na destrukcję niż powierzchnie gładkie.

Objawy oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery na skały i wyroby ze skał są bardzo zróżnicowane i szczegółowe ich omówienie nie mieści się w ramach tego opracowania. W odniesieniu do najczęściej spotykanych i używanych do wyrobów skał, najogólniej można jedynie przyjąć, że w przypadku czarnych odmian wapieni są to najczęściej odbarwienia, a przy odmianach wielobarwnych - zmiana kontrastu. We wszystkich skałach zawierających węglan wapnia obserwuje się dość powszechną krystalizacją wykwitów gipsowych. Proces ten wpływa nie tylko na wygląd zewnętrzny, ale też na zmianę struktury wewnętrznej skały, ponieważ dochodzi wówczas do rozpuszczenia i wypłukiwania węglan wapnia ( $\text{CaCO}_3$ ) oraz zastąpienia go nierozpuszczalnym gipsem ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ).



Fot. 11.1 Wpływ kwaśnych deszczy na elewację z trawertynu.

Fot. 11.1 przedstawia wpływ kwaśnych deszczy na elewacje z trawertynu. Białe ślady tworzą się w miejscach gdzie duża ilość wody, znacznie większa niż na reszcie fasady, ma kontakt z zabrudzonym kamieniem. Ma to miejsce przy parapetach (woda z okien spływa bokami parapetów) i na całym poziomym pasie nad dolnym gzymsem (woda odbija się od obróbki blacharskiej). Z jednej strony kwaśny deszcz powoduje rozpuszczenie zanieczyszczeń pyłowych a z drugiej strony zachodzi tu, opisany wyżej, mechanizm chemiczny, czyli reakcja wymiany w związkach wapiennych anionu węglanowego na siarczanowy. Wyraźnie widać jasne nacieki zalepiające wszelkie pory, szczelinki i tworzące naskorupienia.

Piaskowce o spoiwie węglanowym ulegają dezintegracji i eksfoliacji, natomiast pozbawione takiego spoiwa, pokrywają się czarną, szarą lub brunatną patyną.



*Fot. 11.2 Porównanie piaskowców pokrytych patyną i ulegających eksfoliacji, z tymi samymi ale po oczyszczeniu i renowacji.*

Efekty oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery widoczne są też w obszarach pozamiejskich. Tam powierzchnia wapieni również wyraźnie zmienia kolor, a piaskowce ulegają stopniowemu rozpadowi. Istotną różnicę stanowi jednak mniejszy udział gipsu w warstwach przypowierzchniowych, a w wykwitach gipsowych mniejsza zawartość czarnego pigmentu pyłowego, a więcej barwników organicznych.

Prędkość, z jaką skały ulegają rozkładowi na skutek deterioracji, jest najprawdopodobniej większa niż w przypadku wietrzenia. Dokładna ocena tego

parametru jest jednak bardzo trudna, zważywszy, że stopień zanieczyszczenia atmosfery jest różny w rozmaitych miejscach i z upływem czasu ulega zmianom. Poza tym, mówiąc o wietrzeniu musimy uwzględnić fakt, że zachodzi ono w konkretnej atmosferze, która do pewnego stopnia bywa zanieczyszczona. Tak więc efekty deterioracji wzmagają poniekąd efekty wietrzenia i w ten sposób oba procesy wzajemnie się nakładają.

Mechaniczne niszczenie skał, wywołane wzrostem korzeni roślin, jest ogólnie znane i dobrze zrozumiałe (por. rozdział o wietrzeniu). Efekty działania mechanicznego i metabolicznego mikroorganizmów są tymczasem znacznie gorzej zbadane. Materiał skalny ulega jednak niszczeniu także za sprawą bakterii, grzybów, glonów i porostów, czyli procesowi biodeterioracji (gr. *bios* = życie + łac. *deterior* = gorszy). Problemem wydaje się tylko, czy wzrost mikroorganizmów na skałach to przyczyna, czy też skutek powierzchniowego zniszczenia podłoża.

Porosty bardzo często pokrywają materiał skalny, a intensywne skutki ich oddziaływania widać zwykle na utworach węglanowych. Jednym z produktów metabolizmu tych mikroorganizmów jest kwas szczawiowy, który w reakcji z wapieniem powoduje wytrącanie się szczawianu wapnia, nawet do głębokości 2-3 cm pod powierzchnią skały. Tego typu rozkład skał bywa szczególnie kłopotliwy w przypadku zabytków historycznych i architektonicznych.



Fot. 11.3 Porosty

Wielokrotnie wykazano, że dla agresywnych porostów przeszkody nie stanowią nawet barwniki farb wykonanych na bazie tlenków takich metali jak ołów, rtęć czy mangan. Porosty bezpowrotnie niszczą zarówno bezcenne freski, jak i wapienne podłoża, na którym przed wiekami je wykonano. Stwierdzono też, że niektóre porosty są odpowiedzialne za tworzenie się czerwono-brunatnej patyny pokrywającej budowle wykonane z wapienia albo z marmuru.

Glony bywają również uznawane za przyczynę niszczenia powierzchni skał, a zwłaszcza ich wtórnego zabarwienia. Jakkolwiek teza ta nie została jednoznacznie udowodniona, to jednak wiadomo, że grube pokrywy glonów (z nieodłącznym udziałem bakterii) pokrywające śliską masą powierzchnie skał, zatrzymują duże ilości wody. Woda ta, wnikać w głąb skał, przy powtarzających się okresach nawilżania i schnięcia, powoduje specyficzne efekty destrukcyjne (por. rozdział o wietrzeniu), rozluźniając ich strukturę i ułatwiając postępujący rozkład. Poza tym, wilgotne środowisko stworzone przez glony stanowi dobre podłoże do konsekwentnego narastania m. in. porostów i grzybów.



*Fot. 11.4 Rozwój glonów na gzymsie z piaskowca.*



*Fot. 11.5 Glony, porosty i mchy.*

Grzyby - podobnie jak porosty - można spotkać na wielu skałach, a wytwarzane przez nie kwasy organiczne niszczą nie tylko dość podatne skały węglanowe i piaskowce, ale nawet tak wytrzymałe jak granit i bazalt. Okazuje się, że grzyby żyją nie tylko na powierzchni tych skał, ale też w ich głębi, jeżeli tylko porowatość środowiska pozwala na odpowiedni dostęp powietrza i wilgoci. Poza działaniem kwasów organicznych destrukcyjna działalność grzybów może



prowadzić do zmiany stopnia utlenienia jonów żelaza i magnezu, powodując rozkład skał, objawiający się przede wszystkim eksfoliacją.



*Fot. 11.6 Kamienie niszczone przez grzyby. Z lewej piaskowiec, po prawej granit.*

Interesujący przypadek przedstawia fot. 11.7. Czarny, środkowy element to piaskowiec kwarcowy o lepszemu krzemionkowym, bardzo odporny na deteriorację i wietrzenie. Nosi ślady średniowiecznego grotowania i pokryty jest tylko patyną zbudowaną z sadzy i wielkomięjskich pyłów. Po jego bokach, na lewo i na prawo, są elementy z granitu. Oba materiały, piaskowiec i granit, pochodzą z tego samego okresu (XIV w.). W tamtych czasach, przy ręcznej obróbce kamienia, granit miał bardzo chropowatą powierzchnię a umieszczony na zacienionej, północnowschodniej ekspozycji i będąc, być może, nieco zwietrzałym kamieniem, wchłonął więcej niż powinien wilgoci i uległ infekcji grzybowej. Łuszczenie się (eksfoliacja) i rozsypanywanie to właśnie efekt działalności organizmu.



*Fot. 11.7 Eksfoliacja granitów i tylko patyna na piaskowcu mimo sąsiedztwa przez VI w.*

Bakterie są czwartą, bardzo aktywnie działającą na skały grupą mikroorganizmów, które ze względu na wymagania środowiskowe ogólnie określa się jako grupę chemolitotroficzną (chemia + gr. *lithos* = skała + *trophe* = żywność). Są wśród nich takie bakterie autotroficzne (gr. *autós* = sam + *trophe* = żywność), czyli samożywne, których energia życiowa generuje się podczas metabolizmu nieorganicznych związków siarki do siarczanów, efektywnie niszczących substancję mineralną w obecności kwasu siarkowego. Są to tzw. bakterie siarkowe. Badania laboratoryjne wykazały, że kolonie tych bakterii hodowane na sproszkowanym wapieniu i siarce, już po kilku tygodniach inkubacji wytworzyły siarczan wapnia. W innym przypadku wykazano, że niewielki ubytek wagi doświadczalnych bloków świeżej skały, wywołany działaniem bakterii, był zauważalny już po okresie dwóch miesięcy. Najczęściej jako „sprawców” rozkładu skał wymienia się bakterie z rodzaju *Thiobacillus*.

Podobne działanie ujawniają autotroficzne bakterie azotowe utleniające nieorganiczne związki azotu. Aczkolwiek nie ma wśród badaczy zgody odnośnie ich szczególnie destrukcyjnego wpływu, to badania laboratoryjne wydają się taką tezę potwierdzać. Wykazano też ewidentny rozkład skał powodowany przez te bakterie w środowisku, w którym źródłem amoniaku i azotanów było silnie zanieczyszczone powietrze. W takich warunkach zniszczeniu ulegały nie tylko zabytki i budowle kamienne, ale też cement, beton i azbestobeton. W tej grupie bakterii jako najbardziej szkodliwe wymienia się najczęściej rodzaje *Nitrosomonas* i *Nitrobacter*.

Niewiele dotychczas wiadomo na temat destrukcyjnego działania bakterii heterotroficznych (gr. *heteros* = inny + *trophe* = żywność), czyli cudzożywnych, które odgrywają wielką rolę przy wietrzeniu skał i minerałów, prowadzącym do powstania gleb. Niektóre z nich produkują bowiem kwasy organiczne i fenole, zdolne rozpuszczać wiele podstawowych minerałów skałotwórczych, w tym skalenie i łyszczyki. Bakterie tej grupy zostały znalezione na wielu kamiennych zabytkach ulegających widocznemu niszczeniu. Przykładem mogą być białe marmury z Carrary we Włoszech, których powierzchnie pokrywały różowe, pomarańczowe lub czerwone plamy (bakterie z rodzaju *Micrococcus* i *Flavobacterium*). W innym przypadku, brązowe nacieki na marmurowych rzeźbach na fasadzie jednego z muzeów w Londynie, wywołały bakterie z rodzaju *Flavobacterium* i *Pseudomonas*. Ogólnie przyjmuje się, że produkty metabolizmu bakterii tej grupy powodują też rekrytalizację w głębszych partiach pod powierzchnią skał.

Rola bakterii heterotroficznych była dotychczas bagatelizowana, ponieważ uważano, że skały zawierają zbyt mało pożywki organicznej, umożliwiającej rozwój tych mikroorganizmów. Okazało się jednak, że nawet prace kamieniarskie, kurz i brud, w wystarczającym stopniu podtrzymują heterotroficzną aktywność. Należy też pamiętać, iż niektóre z tych bakterii tolerują bardzo niewielkie ilości

organicznej pożywki, a niektóre mogą przejawiać nawet naturę oligotroficzną (gr. *oligos* = mały + *trophe* = żywność), czyli skąpożywłą.

Skoro wiadomo, co jest przyczyną przyspieszonego niszczenia kamienia, a tym samym wykonanych z niego przedmiotów i elementów architektury, problemem najwyższej wagi jest podjęcie odpowiednich działań, które pozwolą skutecznie zatrzymać ten proces i zabezpieczyć kamień przed dalszą destrukcją. Przy oczyszczaniu wyrobów kamiennych, od najdawniejszych czasów stosowano najprostsze techniki mechanicznego usuwania zniszczonych powierzchni, co jednak nie zabezpieczało tych wyrobów przed dalszą destrukcją. W minionych wiekach przed wielkim rozwojem przemysłu skażenie atmosfery (w dzisiejszym znaczeniu tego zjawiska) było inne i z pewnością znacznie mniejsze, a w niektórych obszarach zupełnie nie istniało. Można zatem konsekwentnie przypuszczać, że warunki deterioracji obiektów kamiennych, w tym też niszczącej działalności mikroorganizmów, też różniły się od dzisiejszych.

Znając już metody działań w sprawie ochrony czystości atmosfery, problem deterioracji da się poniekąd sprowadzić do walki z mikroorganizmami. W kwestii zmian chemicznych do dziś stosuje się najczęściej metodę mechanicznego usuwania barwnych i solnych nalotów oraz chemicznego mycia zniszczonych powierzchni. Nowsze metody dopuszczają też stosowanie środków osuszających i specjalnych żywic. Istnieją jednak substancje stosowane podczas renowacji kamiennych rzeźb i fasad, które, likwidując zmiany chemiczne, mogą jednocześnie ułatwiać infekcję mikrobiologiczną. Do takiej sytuacji doszło na przykład podczas odnawiania marmurowych elementów fasady Bazyliki Św. Piotra w Rzymie.

Mechaniczne czyszczenie zniszczonych powierzchni prowadzi się najczęściej metodą piaskowania lub mycia wodą pod ciśnieniem. Zabiegi te wystarczają jednak na krótki czas, przerywając agresję mikroorganizmów zaledwie na kilka miesięcy. W ostatnich latach rozpowszechniło się stosowanie związków syntetycznych, których podstawowym działaniem jest impregnacja hydrofobizująca (gr. *hýdor* = woda + *phóbos* = strach), czyli zabezpieczanie mineralnego podłoża przed wilgocią. Zjawisko to polega na zmniejszeniu chłonności materiału przez wytworzenie na ściankach międzyziarnowych kapilar, cieniutkiej powłoki powodującej zwiększenie kąta zwilżania między ścianką kapilary, a kropelkami wody. Efektem hydrofobizacji jest zbieranie się na powierzchni impregnowanego materiału kulistych kropli w podobny sposób, jak to ma miejsce w przypadku woskowych powierzchni niektórych liści i owoców. Przy renowacji i konserwacji powierzchni wykonanych z różnych rodzajów kamienia naturalnego oraz innych substancji mineralnych (cegły, tynki, betony) coraz powszechniej stosowane są związki krzemooorganiczne (silany, siloksany, żywice silikonowe, rozpuszczalne w wodzie mikroemulsje silikonowe). Substancje te, zależnie od porowatości, wnikać w podłoże na głębokość ok. 3 cm, chroniąc je na wiele lat przed wpływem



warunków atmosferycznych. Preparaty zabezpieczające dobierane są jednak w zależności od rodzaju podłoża w taki sposób, aby działając hydrofobizująco, łatwo je impregnowały, dobrze łączyły się z mineralnymi składnikami, a równocześnie nie zmieniały wewnętrznej struktury kamienia, zachowując jego naturalną porowatość i wygląd zewnętrzny.

Odrębną grupę stanowią związki chemiczne - ogólnie zwane biocydami (gr. *bíos* = życie + łac. *cido* = zabijam) - działające w ten sposób, że wstrzymują bieżącą aktywność metaboliczną mikroorganizmów, powodując w konsekwencji nieodwracalne zmiany w komórkach, kończące się ich śmiercią. Środki te bardzo efektywnie zastosowano przy czyszczeniu i zabezpieczaniu etruskich grobów, gdzie wszelkie ślady grzybów, glonów i bakterii (z heterotroficznymi włącznie) znikły już po 10 dniach. Odnośnie porostów sugeruje się, że najskuteczniejsze są biocydy zawierające w składzie związki miedzi. Trzeba jednak pamiętać, że biocydy stosuje się wyłącznie w celu zniszczenia żyjących mikroorganizmów, co w żadnym stopniu nie zmieni wyglądu zewnętrznego i naruszonej struktury wewnętrznej zaatakowanych skał.

Aktywność mikroorganizmów jest ogromna i wszystkie one mają niewątpliwy wpływ na rozwój zmian mineralnych i w końcu rozpad skalnych materiałów budowlanych i dzieł sztuki. Jest to tym bardziej uciążliwe, że zanim pojawią się jakiegokolwiek zauważalne zmiany zewnętrzne, rozkład skał może być już daleko zaawansowany. Sytuacja ta do złudzenia przypomina rozwój i przebieg niektórych groźnych chorób u organizmów żywych. W przypadku skał złożone zespoły szkodliwych mikroorganizmów obejmują pionierskie grupy autotroficzne, jak też później pojawiające się hetero- i oligotroficzne, które obecne są zarówno na skałach świeżych, jak i wstępnie rozłożonych, utrzymując się przy życiu w bardzo szerokim zakresie ekstremalnych warunków. Należy jednak pamiętać, że obecność mikroorganizmów na skałach i ich destrukcyjna działalność w dużej mierze zależą od podstawowych parametrów potencjalnego podłoża, takich jak porowatość, nasiąkliwość i skład mineralny.

