

ZMIANY MIKROSTRUKTURALNE WAPIENI JURAJSKICH, UŻYTYCH W WYBRANYCH OBIEKTACH ZABYTKOWYCH, JAKO EFEKT ANTROPOGENICZNYCH ZANIECZYSZCZEŃ ATMOSFERY*

Wstęp

Kraków jest miastem o wyjątkowym znaczeniu historycznym. Znajduje się tu około 3500 zabytkowych budowli, a wśród nich ponad 1000 szczególnie cennych. To bogactwo architektoniczne sprawiło, iż Kraków został umieszczony na Liście Światowego Dziedzictwa Kulturalnego i Przyrodniczego UNESCO. Są to głównie budowle sakralne, w mniejszości świeckie, wykonane z różnego rodzaju materiałów budowlanych. Początkowo był to lokalny surowiec skalny, który w okresie gotyku wyparty częściowo przez tańszą i umożliwiającą przemiany konstrukcyjne cegłę, pozostał doskonałym materiałem na różnego rodzaju wykończenia, detale architektoniczne i rzeźby.

Od pół wieku obserwuje się w Krakowie zastraszające tempo niszczenia tych cennych budowli. Wyniki wieloletnich badań pozwoliły na znalezienie przyczyny zwiększającego się tempa zmian zachodzących na kamieniu zabytkowym w aglomeracjach miejskich. Przyczyną tych zmian są głównie nowe składniki atmosfery, powstające na skutek emisji zanieczyszczeń, zarówno pyłowych, jak i gazowych.

W Krakowie pyłowe i gazowe zanieczyszczenia powietrza spowodowane są emisją skoncentrowanych tutaj zakładów przemysłu ciężkiego i energetyki oraz zagęszczonym, do granic przepustowości ulic, transportem samochodowym wszelkiego tonażu¹. Problemem jest również, szczególnie w dzielnicach Śródmieście, Krowdrza i Podgórze, tzw. emisja niska z palenisk domowych i lokalnych kotłowni. Ze względu na niekorzystne warunki topograficzne i klimatyczne, miasto nie jest przewietrzane, następuje więc kumulacja zanieczyszczeń emitowanych z lokalnych źródeł. Dodatkowo Kraków stanowi „wyspę termiczną”, do której naturalny ciąg cyrkulacji powietrza transportuje również pyły i gazy spoza granic województwa i kraju.

Wymienione czynniki bardzo niekorzystnie wpływają na kamienne obiekty zabytkowe, szczególnie z wapienia. Z tych względów wymagają one wyjątkowej troski, obejmującej działania zmierzające do zwolnienia tempa ich niszczenia i przywracania obiektom pierwotnego wyglądu. Niezbędne są w tym celu wcześniejsze prace badawcze, pozwalające określić charakter zniszczeń i kierunek prac konserwatorskich.

Stan zachowania wapieni jurajskich w wybranych zabytkowych elementach kamiennych Krakowa

Z czterech obiektów: dwóch kamienic przy ulicy Kanoniczej 17 i 18, kościoła Mariackiego oraz willi Decjusza, przeznaczonych do konserwacji, pobrano próbki wapieni jurajskich do badań mikrostrukturalnych. Dla określenia różnorodnych zmian mikrostrukturalnych tych wapieni, wywołanych czynnikami antropogenicznymi, wytypowano miejsca o różnym usytuowaniu względem stron świata oraz poddane działaniu odmiennych czynników zewnętrznych.

Dom przy ulicy Kanoniczej 17

Jest największym gmachem przy zachodniej pierzei ulicy Kanoniczej. Budynek frontowy powstał z połączenia dwóch XIV-wiecznych kamienic na początku XVI w. Uchodził w swoim czasie za najokazalszy dwór przy ulicy Kanoniczej. Był wielokrotnie modernizowany w XVI i XVII w. Zabudowano wtedy przestrzeń pomiędzy oficyną północną i zachodnią oraz postawiono loggię kolumnową w oficynie południowej. W XIX wieku zmieniono dawny wystrój rzeźbiarski domu, jak również wygląd oficyn.

Z omawianego obiektu pobrano do badań 4 próbki wapieni jurajskich:

- K17/1 — z portalu oficyny tylnej, ekspozycja zachodnia, 1,5 m od podłoża,
- K17/2 — z portalu oficyny południowej, 1,5 m od podłoża,
- K17/3 — z filaru arkady sieni, ekspozycja zachodnia,
- K17/4 — z narożnika glifu bramy wjazdowej, ekspozycja zachodnia od strony ulicy, kilka centymetrów od podłoża.

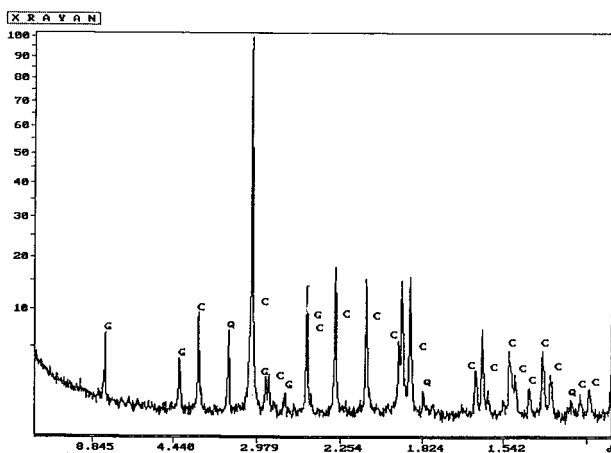
Dom przy ulicy Kanoniczej 18

To dawny pałac biskupa Floriana z Mokrska, zbudowany w XIV w. W połowie XV w. został zniszczony przez pożar, po czym przebudowany w renesansową rezydencję według projektu Jana Michałowicza z Urzędowa. Powstało wtedy nadproże portalu wejściowego oraz zachowany w całości arkadowy dziedziniec. Kamienicę przebudowywano w XVIII i XIX w.

Z kamienicy pobrano do badań 2 próbki wapieni jurajskich:

* Praca powstała w ramach zadań statutowych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie finansowanych przez Komitet Badań Naukowych.

1. M. Manecki, M. Marszałek, *Zanieczyszczenie atmosfery w Krakowie*, (w:) *Problemy ekologiczne Krakowa*, AGH, Kraków 1993.

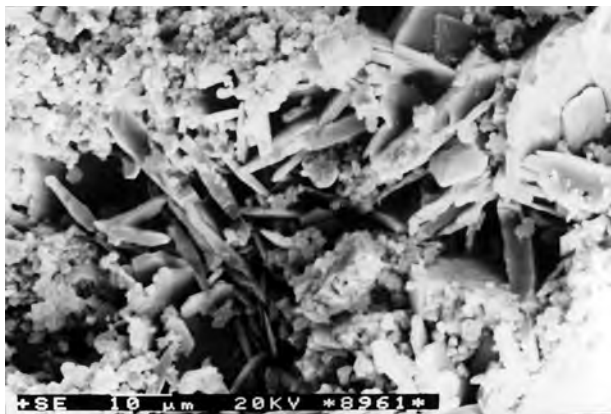


1. Dyfraktogram rentgenowski kory zwietrzelinowej wapienia gruzelkowego z tuberoidami, z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17 (C — kalcyt, G — gips, Q — kwarc)

1. Diffraction pattern of an X-ray of the detritus of clotted limestone with tuberooids in the house in 17 Kanonicza Street (C — calcite, G — gypsum, Q — quartz)

- K18/1 — z nadproża przy bramie wjazdowej, kilka centymetrów od podłoża, ekspozycja zachodnia,
- K18/2 — z gzymsu od strony dziedzińca, 1m od podłoża, ekspozycja północna.

Pobrane próbki z obu obiektów reprezentują wapień gruzelkowy z tuberoidami (gruzłowatymi strukturami gąbkowymi). Na świeżym przelamie tło wapieni jest jasnokremowe, o średnim stopniu lityfikacji. Rozmieszczone w nim nieliczne, kremowobeżowe tuberoidy mają zróżnicowaną wielkość i wykazują większy



2. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Krystalizacja wtórnego gipsu w formie igielkowych i płytkowych skupień wypełniających przestrzeń porową. Wszystkie fot. A. Smoleńska, M. Rembiś

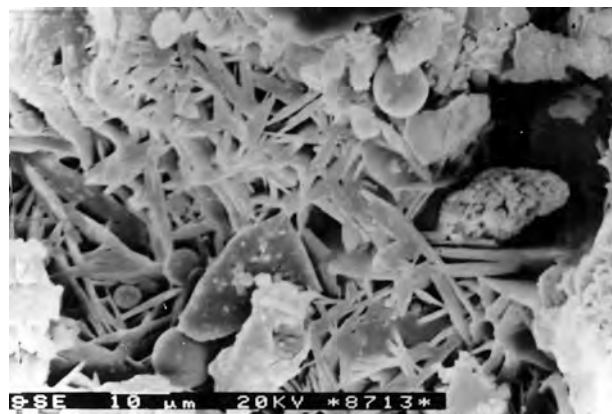
2. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberooids in the house in 17 Kanonicza Street. Crystallisation of secondary gypsum in the form of needle and plate concentrations filling the porous space. All photos: A. Smoleńska, M. Rembiś

stopień lityfikacji. Z tego względu wapień te odznaczają się zmienną porowatością (4,4–9,6%) i nasiąkliwością wagową (2,2–4,2%)². Takie wykształcenie powoduje, że wapień te są podatne na działanie czynników zewnętrznych, łatwo w nich migrują roztwory, co w konsekwencji przyspiesza tempo niszczenia skały.

Na ścianach obiektów o ekspozycji zachodniej, narażonych na bezpośrednie działanie opadów atmosferycznych, wapień w części zewnętrznej są barwy białej. Jest to strefa, w której następuje rozpuszczanie składników skały³.

W miejscach całkowicie niedostępnych dla wód opadowych wapień pokryte są popielatym nalotem, który odpowiada strefie szarej⁴, będącej efektem suchej depozycji.

Obiekty wapienne osłonięte przed bezpośrednim oddziaływaniem opadów atmosferycznych, lecz narażone na spływające wody opadowe, pokryte są czarną warstwą kory zwietrzelinowej o zmiennej morfologii i grubości od dziesiątych części milimetra do 2–3 mm. Powłoka ta, określana jako strefa krystalizacji oraz akumulacji⁵, złożona jest z gipsu oraz nagromadzonych pyłów, sadzy i substancji organicznych (il. 1). W obrazach skaningowych gips obserwowany jest w formie igielkowatych i płytkowatych skupień (il. 2). Ponadto tworzy on często gniazdowe skupienia wewnątrz wapienia, w niewielkiej odległości od narostu zewnętrznego (il. 3). Krystalizujący gips przyczynia się do rozsadzania porów, w wyniku czego powstają jamki i kawerny na powierzchni skały. W próbce K17/4, pobranej kilka centymetrów od podłoża z narożnika glifu, gipsu jest szczególnie dużo, co związane jest dodatko-



3. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Płytki gipsu tworzące gniazdowe skupienia wypełniające pory w korze zwietrzelinowej

3. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberooids in the house in 17 Kanonicza Street. Gypsum plates creating nest concentrations filling pores in the detritus

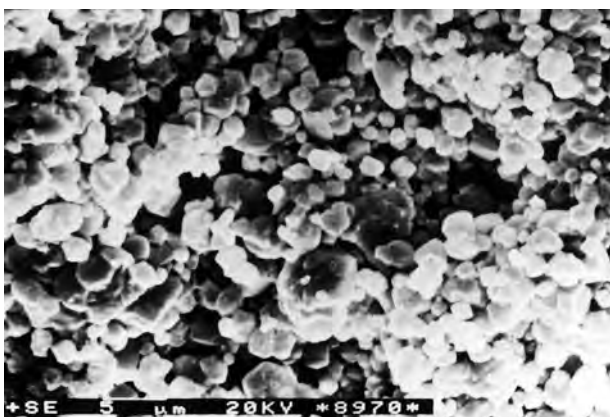
2. A. Smoleńska, Wykształcenie litologiczne i znaczenie surowcowe ulawionych wapieni środkowego oksfordu Jury Polskiej, „Zeszyty Naukowe AGH”, Geologia, t. 12, 1986, z. 2.

3. W. Wilczyńska-Michalik, M. Michalik, Deterioracja materiałów

skalnych i budowlanych Krakowa, „Przegląd Geologiczny”, t. 43, 1995, nr 3.

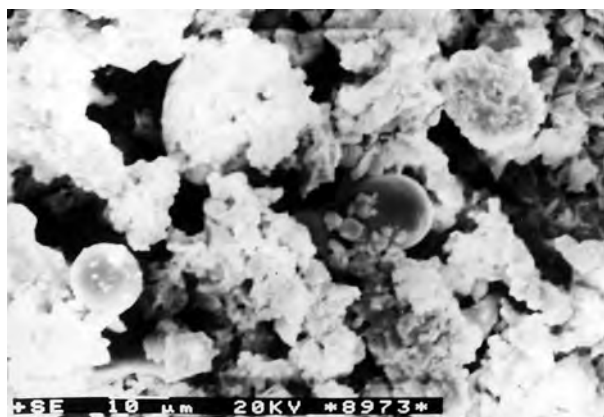
4. Tamże.

5. Tamże.



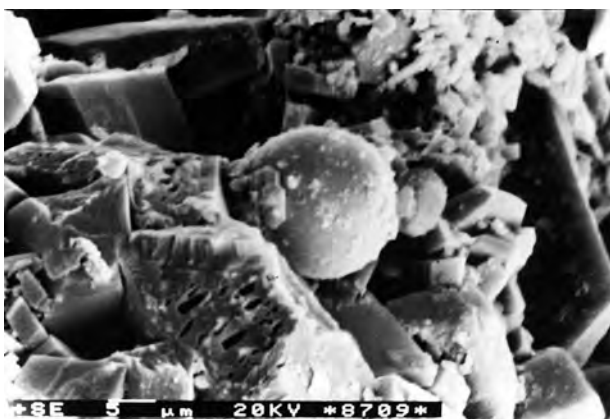
4. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Fragment strefy zewnętrznej wykazującej większą porowatość i mniejszą zwięzłość

4. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberoles in the house in 17 Kanonicza Street. Fragment of outer sphere showing increased porosity and smaller cohesion



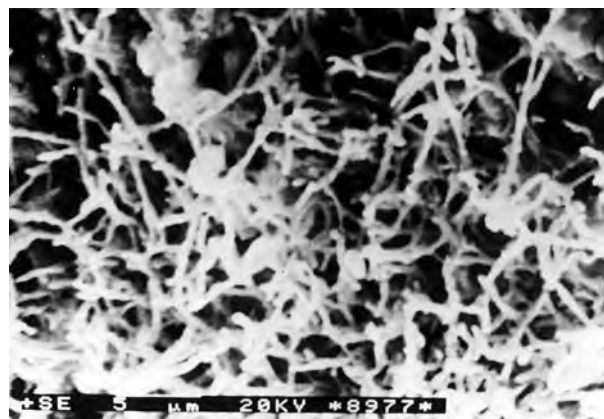
5. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Pył antropogeniczny w przestrzeni porowej kory zwietrzelinowej

5. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberoles in the house in 17 Kanonicza Street. Anthropogenic dust in the porous space of the detritus



6. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Kulista forma szkliska glinokrzemianowego w korze zwietrzelinowej

6. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberoles in the house in 17 Kanonicza Street. Round form of the aluminosilicate glaze in the detritus



7. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17. Nitkowate formy prawdopodobnie pałygorskitu wypełniające przestrzeń porową

7. SEM microphotograph of damaged clotted limestone with tuberoles in the house in 17 Kanonicza Street. Filiform fillings of the porous space

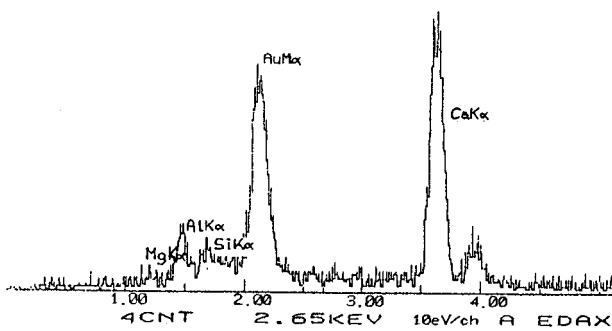
wo z silnym podciąganiem kapilarnym roztworów z podłoża. Obecność dużej ilości gipsu w przestrzeni porowej wapienia wpływa na zmniejszenie zwięzłości skały, a tym samym osłabienie jej właściwości mechanicznych, co prowadzi do obniżenia trwałości budowli.

Strefa krystalizacji i akumulacji nie stanowi żadnego zabezpieczenia przed procesami wietrzeniowymi w skałę, a wręcz przeciwnie, może powodować przyspieszenie tych procesów, głównie rozpuszczania ziarn kalcytowych i migracji w głąb węglanu wapnia. W wyniku tego, w części zewnętrznej, przykorowej, w odróżnieniu od części wewnętrznej, pory są liczniejsze i większe (il. 4), chociaż mocno „zabrudzone” przez pyły i kurz (il. 5, 6). Badania analizy rentgenowskiej w mikroobszarach wykazały, że gromadzące się w porach antropogeniczne pyły są głównie nieregularnymi okruchami

tlenków żelaza i kulistymi formami szklisk glinokrzemianowych. Pochodzący z nich glin reagował ze składnikami wapienia, głównie magnezem, co w wyniku doprowadziło do wykrystalizowania w części zewnętrznej nowego, nitkowatego minerału (il. 7). Wyniki punktowej mikroanalizy rentgenowskiej (il. 8), wskazują na podwyższoną zawartość magnezu, glinu i krzemu, co sugeruje obecność najprawdopodobniej pałygorskitu o wzorze $(Mg, Al)_2 [OH/Si_4O_{10}]2H_2O + 2H_2O$.

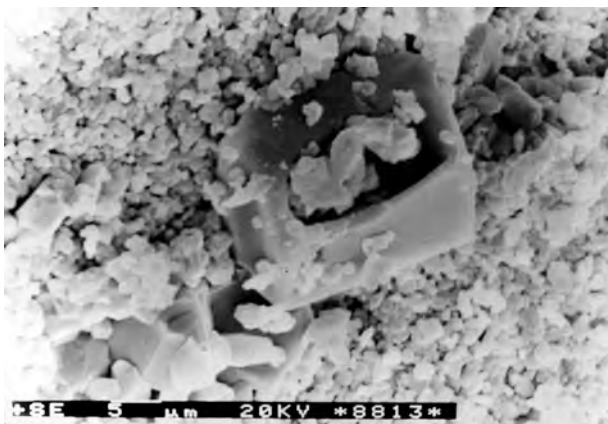
Kościół Mariacki

Kościół Najświętszej Marii Panny ufundowany został około roku 1226 jako fara miejska. Świątynia jest budowlą bazylikową, trzynawową, o typowych cechach architektury gotyckiej. Budowana była przez trzy wieki, uzyskując obecną postać w XV w. W pół-



8. Dyfraktogram z mikroanalizy rentgenowskiej nitkowatego mineralu, przedstawionego na il. 7, występującego w wapieniu gruzelkowym z tuberoidami, z kamienicy przy ul. Kanoniczej 17

8. Diffraction pattern of an X-ray micro-analysis of a filiform mineral, presented in fig. 7, and occurring in clotty limestone with tuberoids in the house in 17 Kanonicza Street



9. Mikrofotografia SEM zniszczonego wapienia gruzelkowego z tuberoidami z kościoła Mariackiego. W przestrzeni porowej wapienia widoczny jest częściowo rozpuszczony kryształ halitu

9. SEM microphotograph of damaged clotty limestone with tuberoids in the house in 17 Kanonicza Street. In the porous space visible partially dissolved rock-salt crystal

nocno-wschodniej części kościoła dobudowano z końcem XVI w. skarbiec kościelny, którego cokół wykonany jest z wapieni jurajskich. Stąd też pobrano próbki: — M/1 — z zewnętrznej części cokołu, około 1 m od podłoża, północno — wschodnia strona ekspozycji, — M/2 — z zewnętrznej części cokołu, kilka cm od podłoża, północno-wschodnia strona ekspozycji.

Badane wapienie (próbka M/1) na świeżym przełamie są barwy kremowobeżowej. Stanowią odmianę wapieni mikrytowych z krzemieniami o silnym stopniu lityfikacji, który wynika z niskiej porowatości (1,5–4,3%) i nasiąkliwości wagowej (0,5–1,6%)⁶.

Wapienie reprezentowane przez próbkę M/2 pochodzą z odmiany białokremowych wapieni gruzelkowych z tuberoidami o silnym stopniu lityfikacji. Posiadają one również niską porowatość (1,4–2,2%) i nasiąkliwość wagową (0,5–1,2%)⁷.

Wysoki stopień lityfikacji wapieni wpłynął na lepszy stan zachowania elementów wapiennych. Ich powierzchnia zewnętrzna miejscami zaatakowana jest przez bakterie, grzyby lub porosty, przyjmując barwę ciemnoszarzieloną. Bywa ona również jasnoszara, co związane jest z wykwitami solnymi lub czarna od zanieczyszczeń pyłowych.

Jedynie tylko w przypadku bezpośredniego kontaktu kamiennych murów z podłożem doszło do większej destrukcji ciągle zawilgoconego wapienia. W okresach zimowych dochodziło sporadycznie do krystalizacji chlorków (il. 9), używanych do roztopiania śniegu i lodu. Minerale te, głównie halit i sylwin, są wyjątkowo niebezpieczne dla kamiennych zabytków, ponieważ są bardzo dobrze rozpuszczalne i mobilne, co powoduje rytmiczną hydratację i dehydratację, prowadząc do osłabienia struktury skały.

Willa Decjusza

Usytuowana na zachód od centrum starego Krakowa, pośrodku Woli Justowskiej, stanowi jeden z najcenniejszych zabytków renesansowych. Jest klasycznym przykładem protektoratu artystycznego, uprawianego przez patrycjat krakowski. Pałac wybudowano w XVI w. na polecenie Justusa Ludwika Decjusza według projektu Bartłomieja Bereckiego. Na obecny jego wygląd złożyły się wielokrotne przebudowy, głównie w XVII i XIX w.

Z okładziny ściany wschodniej obiektu pobrano próbkę WD/1 z wapienia reprezentującego litofację skalistego wapienia mikrytowego o średnim stopniu lityfikacji. Skała jest barwy jasnokremowej, miejscami ciemnokawowej od występujących struktur gąbkowych, które wykazują silniejszy stopień lityfikacji. Nierównomierny stopień lityfikacji tej odmiany wapienia wpływa na zróżnicowaną porowatość, która waha się w granicach 4,8–11,1% oraz nasiąkliwość wagową 1,4–3,2%⁸. Na powierzchni zwietrzałej obserwuje się rdzawe naloty oraz popielate zabrudzenia, które występują przeważnie w miejscach o wyższej porowatości wapienia. W nich bowiem łatwiej zatrzymują się zanieczyszczenia pyłowe. Ściana, skąd pobrano próbkę wapienia, nie jest wystawiona na bezpośrednie przemnywanie, oddziałują na nią jedynie spływające wody opadowe. Wykorzystują one nierównomierną porowatość wapienia, w wyniku czego, głównie w miejscach o średnim stopniu lityfikacji, dochodzi do powstania gniazdowych skupień gipsu, które są przyczyną tworzenia się w wapieniu wżerów różnej wielkości i kształtów.

Przywracanie pierwotnego stanu wapieni

Jednym z ważnych problemów konserwacji jest zapobieganie dezintegracji materiału kamiennego i przy-

6. A. Smoleńska, op. cit.

7. Tamże.

8. Tamże.

wracanie pierwotnego wyglądu obiektom zabytkowym poprzez uzupełnianie ubytków, powstałych w wyniku oddziaływania różnych czynników niszczących. Aby prace konserwatorskie były najwłaściwiej i najskuteczniej przeprowadzane, dla każdego obiektu winny być poprzedzane badaniami mikrostrukturalnymi. Jedynie one mogą bowiem dokładnie określić stan zniszczenia kamienia i ukierunkować zabiegi konserwatorskie pod względem właściwej technologii.

Badania mikrostrukturalne wapieni jako element programu prac konserwatorskich

Wykonane badania mikrostrukturalne wapieni z wyżej wymienionych obiektów zabytkowych pozwoliły właściwie określić strukturę i teksturę skały, jej skład mineralny i porowatość. Ponadto umożliwiły one ocenę podatności skały na tempo i charakter procesów niszczenia, doprowadzających do tworzenia się ubytków, które powstają najczęściej na zewnętrznych elewacjach budowli zabytkowych. Badania te, wykraczające niekiedy poza możliwości konserwatorów, mają zatem ogromne znaczenie dla opracowania odpowiedniego programu prac konserwatorskich, obejmujących oczyszczenie, wzmocnienie skały oraz uzupełnianie powstałych w niej ubytków.

Nowe masy mineralne w rekonstrukcji wapienia

Jedną z metod proponowanych obecnie przez konserwatorów do rekonstrukcji ubytków w skale jest stosowanie mas uzupełniających. Wśród nich istotną rolę odgrywają masy utworzone w oparciu o składniki mineralne. Zapewniają one właściwy efekt estetyczny, dopasowane są bowiem do odpowiedniej odmiany

strukturalnej wapienia i do jego barwy. Jednocześnie materiały te w razie potrzeby są łatwe do usunięcia oraz nie oddziałują ujemnie na środowisko i zdrowie konserwatorów. Posiadają dobrą plastyczność i nakładalność, regulowany czas wiązania oraz wysoką mrozoodporność. Możliwe jest uzyskanie w nich zbliżonej do rewaloryzowanego wapienia nasiąkliwości, porowatości i rozszerzalności termicznej oraz podobnej lub niższej wytrzymałości na ściskanie. Wykazują one dobrą przyczepność do podłoża, a także posiadają niski skurcz.

Na rynku konserwatorskim, obok ogólnie znanych i dostępnych zachodnich mas mineralnych, pojawiły się również wyroby krajowe. Wśród nich mało jest jeszcze znana specjalna zaprawa Reno SUPERBET, która została niedawno opracowana przez zespół naukowców z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Zaprawa ta jest zestawem kilku rodzajów mas mineralnych, służących do uzupełniania ubytków w różnych odmianach wapieni i piaskowców⁹. Wstępne próby aplikacyjne tych mas wykazały ich podobieństwo strukturalne i kolorystyczne do konserwowanej skały, dobrą współpracę z podłożem oraz bardzo dobre właściwości robocze. Wyniki badań laboratoryjnych właściwości fizyko-mechanicznych potwierdziły wysoką jakość wspomnianych mas mineralnych. Zaprawa Reno SUPERBET poddana próbom konserwatorskim, przeprowadzonym w Pracowni Konserwacji Kamienia Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie, została pozytywnie zweryfikowana, co daje możliwość jej dalszego rozpowszechniania w restauracji kamiennych obiektów zabytkowych¹⁰.

9. A. Smoleńska, W. Brylicki, M. Rembiś, *Rekonstrukcja piaskowcowych kamieni zabytkowych Krakowa nowymi masami mineralnymi Reno SUPERBET*, „Renowacje” 1998, nr 4.

10. I. Pluska, *Konserwacja kamienia*, „Renowacje” 1998, nr 2.

Microstructural Changes of Jurassic Limestone Used in Select Historical Objects as the Effect of Anthropogenic Pollution of the Atmosphere

Cracow is a town of exceptional historical significance. It contains about 3 500 historical buildings, chiefly of a sacral nature, constructed of assorted types of material, including limestone.

Owing to the considerable emission of pollutants, both gas and dust, Cracow witnesses a rapid rate of the damage suffered by its valuable objects.

Microstructural studies on limestone from houses in 17 and 18 Kanoniczna Street, the church of the Holy Virgin Mary and the Decjusz Villa made it possible to define properly the structure and texture of the stone, its mineral composition and porosity. Furthermore, they permitted an assessment of the susceptibility of limestone to the tempo and nature of destruction leading to the appearance of gaps.

One of the methods applied for the reconstruction of such gaps is the use of mineral masses which correspond to the conserved stone not only as regards its outer appearance but also its physical and mechanical properties. Such masses are safe for the health of the users, reversible, and possess appropriate functional qualities.

The conservation market offers a special Reno SUPERBET mortar, devised by a group of scientists from the Mining and Metallurgical Engineering Academy in Cracow. This mortar consists of several types of mineral masses employed for supplementing gaps in various types of limestone and sandstone.