

Wstępne wyniki badań nad pochodzeniem siarki z wykwitów gipsowych powstających w budowlach zabytkowych Warszawy

Ewa Kasperowicz*, Ewa Słaby*, Marek Kościński*

Preliminary data on sulphur origin in gypsum efflorescences formed in stone buildings and monuments of Warsaw (central Poland). Prz. Geol., 52: 223–228.

Summary. Sulphates belong to the most frequent compounds found in deteriorated stone monuments. The sources of sulphur within urban agglomeration area are diverse. Many of them are characterised by different sulphur speciation. The aim of this study was to determine the origin of the sulphur from sulphate minerals, formed due to deterioration of daubed resistive wall in the Wilanów Park, mainly gypsum. The mineral phase composition as well as their chemical composition has been determined. The chemical composition of the salts is highly correlated with that of rainfall, which in turn seemed to influence the sulphur isotopic fractionation. Rainfall seems also to be the main source of sulphur. $\delta^{34}\text{S}$ for nine samples has been estimated. The data obtained show narrow value range. The data alone do not allow precise identification of the main source of sulphur in the sulphate minerals.

Key words: deterioration, stony monuments, sulphur isotopes ratio, gypsum efflorescence

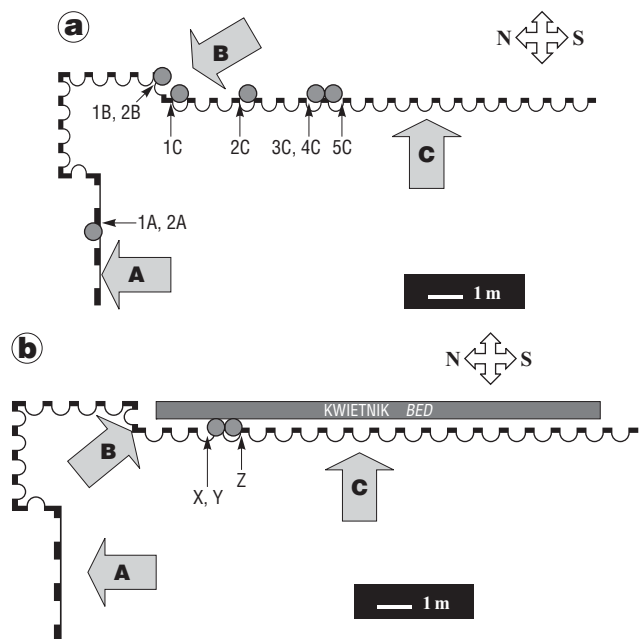
Siarczany należą do najczęściej powstających soli w budowlach zabytkowych zlokalizowanych w obrębie dużych aglomeracji miejskich. Ich krystalizacja jest uwarunkowana wieloma czynnikami. Do najważniejszych należy niewątpliwie aktywność siarki, jej specjacja w atmosferze, w wodzie w strefie aeracji oraz w glebie. W procesie transformacji siarki oraz jej włączaniu w struktury soli istotną rolę odgrywają mikroorganizmy, jak i skład chemiczny, struktura i tekstura podłoża skalnego lub mineralnego, w którym powstają siarczany. Splatanie się procesów organicznych i nieorganicznych jest głównym motorem deterioracji materiałów skalnych i mineralnych w budowlach zabytkowych. Celem pracy było uzyskanie wstępnych danych na temat udziału siarki pochodzącej z różnych środowisk w procesie tworzenia soli na podłożu mineralnym. Dane te uzyskano poprzez zbadanie stosunków izotopowych siarki w solach, będących produktem deterioracji materiału mineralnego.

Materiał badawczy

Jako materiału badawczego użyto soli z wykwitów solnych, powstałych na murze oporowym tarasu barokowego zespołu parkowo-pałacowego w Wilanowie. Wykwity solne powstałe na powierzchni tynku muru oporowego poniżej balustrady barokowej, zostały pobrane w okresie jesiennym. Dzień ich pobrania był poprzedzony kilkunastoma dniami suchymi. Każdą z dziewięciu próbek (1A, 2A, 1B, 2B, 1C, 2C, 3C, 4C, 5C) oddzielono od zaprawy muru za pomocą skalpela. Numery oznaczają kolejność pobranych, zgodnie z ruchem wskazówek zegara, próbek wykwitów na ścianie, a litera oznacza ścianę, z której próbka została pobrana. Rzut muru z zaznaczonymi punktami poboru próbek pokazano na schemacie (ryc. 1, 2a, b). Dodatkowo, w celu ustalenia pochodzenia siarki, pobrano próbki gleby w pobliżu tarasu (ryc. 1b). Próbki te pobrano w odległości dwóch metrów od muru, z trzech (Y-5, Z-10, X-15 cm) głębokości. Dwukrotnie w ciągu roku (2001.10.23 i 2002.04.22) pobrano próbki deszczu przy użyciu norweskiego deszczomierza w Stacji Badawczej przy Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

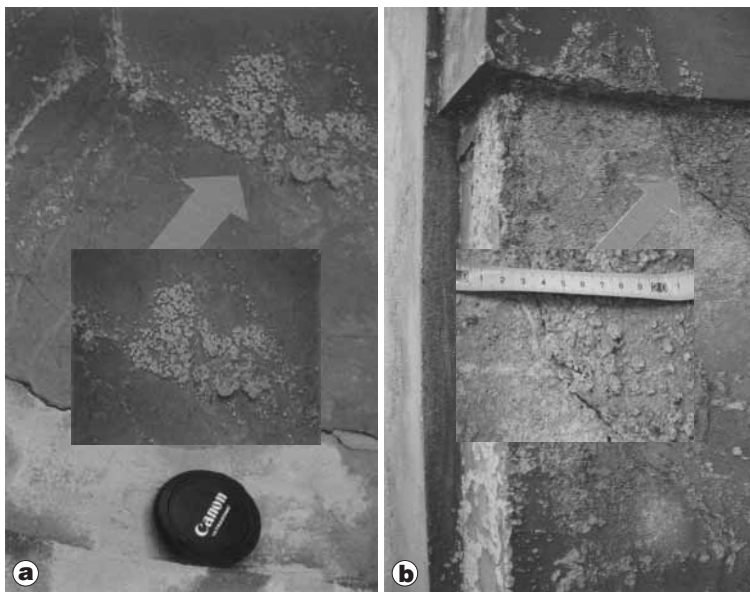
Schemat wykonanych badań

Identyfikację typów soli przeprowadzono w oparciu o analizę rentgenowską wykonaną na preparatach proszkowych soli. Wykształcenie soli określono poprzez obserwacje mikroskopowe (SEM). Preparaty soli do badań w mikroskopie elektronowym zostały przygotowane z kryształów pobranych z różnej głębokości względem powierzchni wykwitu. Koncentrację kationów w solach zbadano, po zmineralizowaniu próbki, metodami ICP AES (Ca, Ba, Fe, Mg, Mn, P, Pb, Sr, Zn) i AAS (alkalia). Skład anionowy soli zbadano, po mineralizacji próbek, metodami: kolorymetryczną (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-}), argentometryczną (Cl), miareczkowania (CO_3^{2-}). Oznaczenia wykonano w Laboratorium Chemii Wody, Gleb i Skał Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego. Skład próbek wody opadowej zbadano następującymi metodami: kationy — metodą ICP AES, aniony metodą chromatogra-



Ryc. 1. Plan muru z zaznaczonymi ścianami i miejscami pobrania próbek: a — soli, b — gleby; objaśnienia w tekście
Fig. 1. Sketch plan of resistive wall with marked places of samples collection: a — salts, b — soils; for further explanation see text

*Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; E.Słaby@uw.edu.pl; markkos@hotmail.pl



Ryc. 2. Wykwity solne — strzałka ukazuje miejsce pobrania próbek 3C (a) i 4C (b)

Fig. 2. Salt efflorescence — the arrow points to the place of the samples 3C (a) and 4C (b) collection

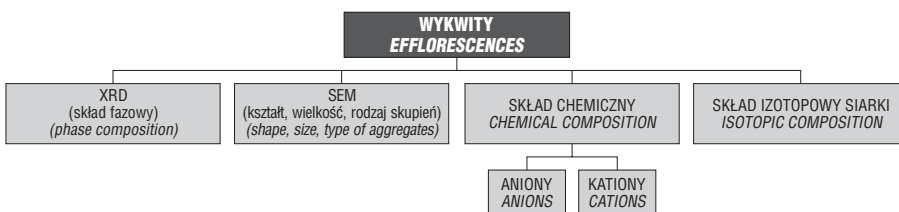
ficzną oraz spektrofotometryczną. Oznaczenia wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG w Warszawie. Związki siarki z soli i próbek gleby do oznaczenia stosunków izotopowych przeprowadzono w postaci siarcznanu baru, a następnie rozłożono w celu uzyskania dwutlenku siarki. Pomiary stosunków izotopowych siarki wykonano

Tab. 1. Skład fazowy wykwitów solnych w oparciu o analizę XRD

Table 1. Phase composition of salts efflorescence — results of XRD analysis

Próbka Sample	Gips Gypsum	Kalcyt Calcite	Dolomit Dolomite	Sylwin Silvite
1A	+	+	–	–
2B	+	+	–	–
1B	+	+	+	–
2B	+	+	+	–
1C	+	+	+	+
2C	+	+	+	–
3C	+	–	+	–
4C	+	+	+	–
5C	+	+	+	–

wykwicie od powierzchni muru. Kryształy powstałe bliżej powierzchni muru są lepiej wykształcone od kryształów znajdujących się przy powierzchni wykwitów. W tych miejscach rzadko można spotkać kryształy własnokształtne. Kryształy gipsu z powierzchni wykwitów (oznaczenie na zdjęciach SEM „g”, patrz: miejsce pobrania próbki na schemacie wykwitu ryc. 5a) są narażone na działanie czynników atmosferycznych, podlegają procesowi wielokrotnego rozpuszczania i rekryształizacji (ryc. 4b, c). Procesy częściowego rozpuszczania i wytrącania nie sprzyjają powstawaniu form własno-



Ryc. 3. Schemat przeprowadzonych badań na solach

Fig. 3. A diagram of salts studies scheme of tests applied to the salts

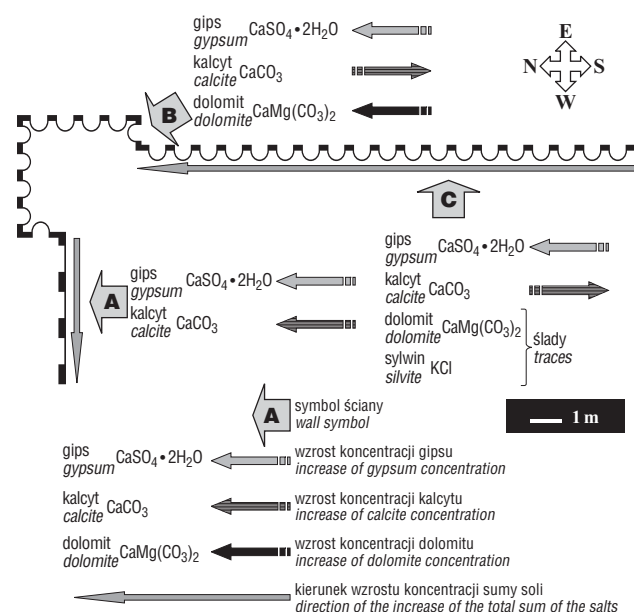
w Laboratorium Fizyki Jądrowej Uniwersytetu M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Ogólny schemat przeprowadzonych badań na solach ukazano na ryc. 3.

Wyniki badań

Analiza fazowa soli. Dominującą solą w badanych wykwitach był siarczan wapnia — gips. Towarzystwo mu w niewielkich lub znikomych ilościach, ale dostatecznych do identyfikacji XRD inne sole: kalcyt, dolomit, sylwin. Obecność soli w poszczególnych próbkach ilustruje tab. 1.

Pomimo podobnych faz mineralnych identyfikowanych we wszystkich próbkach, zawartość poszczególnych soli w próbkach, jak również ich przestrzenne rozmieszczenie w obrębie muru jest zróżnicowane. Największą różnorodność soli stwierdzono w próbkach B i C. W próbce 1C zidentyfikowano siarczany, węglany i chlorki. W próbkach B nie stwierdzono chlorków. Analiza fazowa i chemiczna soli pozwoliła na oszacowanie sumy zawartości soli w badanych próbkach (jednostce objętości zaprawy). Rozkład przestrzenny soli w murze oporowym wraz z zaznaczeniem wzrostu koncentracji poszczególnych rodzajów soli ukazuje schemat poniżej (ryc. 4).

Stopień wykształcenia kryształów gipsu jest różny i zależy od oddalenia miejsca krystalizującego gipsu w



Ryc. 4. Plan muru z interpretacją rozkładu i koncentracji soli
Fig. 4. Sketch plan of resistive wall with the data concerning type and concentration of the salts

Tab. 2. Skład chemiczny soli — kationy (% wagowe)

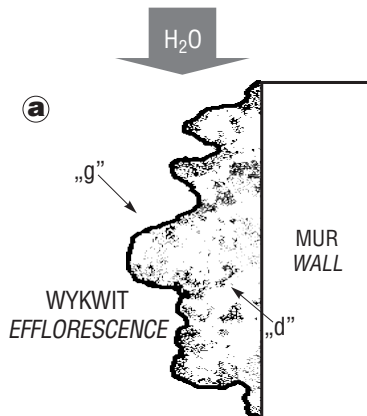
Table 2. Chemical composition of the salts — cations (weight %)

Próbka Sample	Ca	Fe	Mg	Mn	Sr	Zn	Na	K	Inne Others
	w [%]								
1A	98,23	0,06	1,02	0,00	0,19	0,19	0,09	0,14	0,00
2A	96,00	0,22	2,83	0,01	0,26	0,27	0,16	0,15	0,08
1B	87,01	0,46	10,93	0,04	0,29	0,29	0,29	0,40	0,18
2B	84,72	0,43	13,26	0,05	0,45	0,46	0,20	0,29	0,13
1C	91,62	0,09	2,57	0,00	0,51	0,53	0,80	3,00	0,89
2C	90,05	0,37	8,11	0,02	0,39	0,39	0,18	0,32	0,13
3C	91,60	0,23	6,81	0,02	0,32	0,32	0,21	0,32	0,14
4C	88,96	0,33	9,25	0,02	0,35	0,35	0,24	0,33	0,15
5C	84,47	0,56	13,71	0,04	0,28	0,28	0,17	0,34	0,13

Tab. 3. Skład izotopowy siarki z próbek wykwitów

Table 3. Sulphur isotopic composition of salts efflorescence

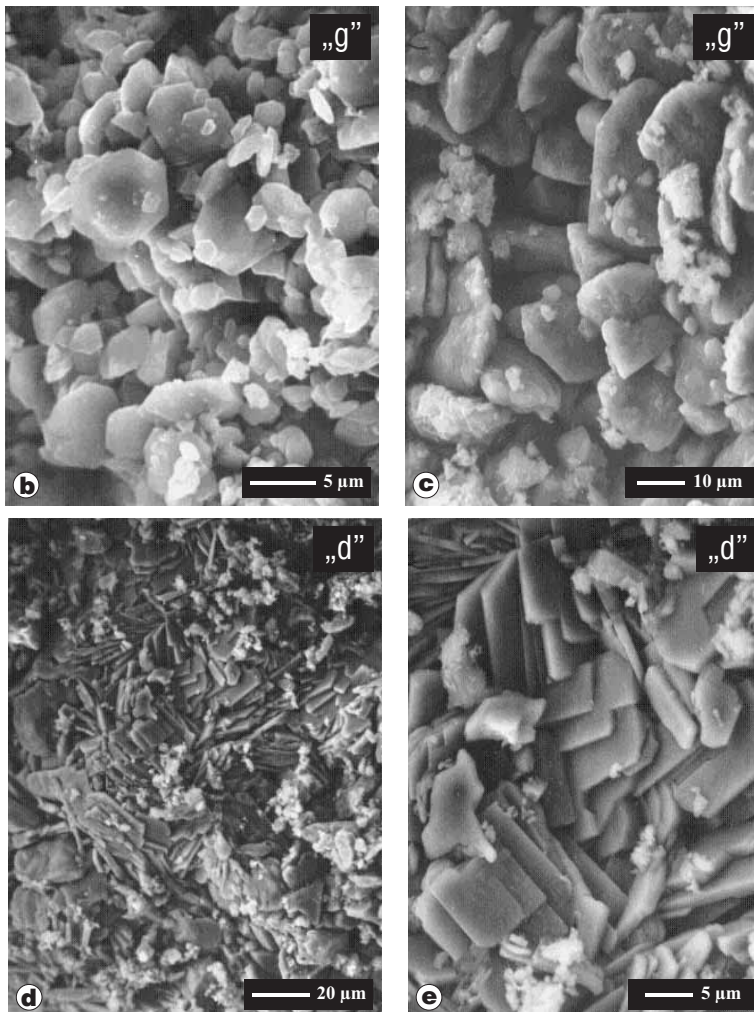
Próbka Sample	$\delta^{34}\text{S}$ [‰]
1A	6,6
2B	7,1
1B	6,81
2B	7,31
1C	7,91
2C	8,3
3C	8,5
4C	8,11
5C	7,66



kształtnych. Kryształy tworzą formy zaokrąglone. Dużym kryształom towarzyszą agregaty małych kryształów, wskazując na wieloetapowy proces nukleacji. Kryształy gipsu pobrane z warstw głębszych (oznaczenie na zdjęciach SEM „d”, patrz: miejsce pobrania próbki na schemacie wykwitów ryc. 5a), położonych blisko muru, dzięki przeważającemu rozrostowi płaszczyzny [010] są najczęściej tabliczkowe lub płytkowe (ryc. 5d, e), rzadziej — słupkowe. Krystalizacja przebiegała tu swobodnie, choć układ sił w polu krystalizacji był zróżnicowany, co powodowało rozrost kryształów w uprzywilejowanych kierunkach nadając im postać bardziej tabliczkową lub bardziej słupkową. Ich wielkość jest porównywalna mimo odmiennego pokroju.

Skład chemiczny soli. Oznaczenia kationów i anionów w zmineralizowanych próbkach potwierdziły w znacznej mierze wyniki analizy fazowej. Koncentracja jonu SO_4^{2-} była absolutnie dominująca i wahała się od 90,06 do 92,68% ogólnej zawartości anionów w próbkach. Mniejsze koncentracje oznaczono dla jonu Cl^- od 7,88–5,42%, oraz dla jonu NO_3^- od 3,99–1,61% ogólnej zawartości anionów w próbkach. Obecność jonów węglanowych była zróżnicowana, choć przeważnie niska. Najmniej występowało jonów fosforanowych, poniżej 1% w ogólnej masie anionów. Oznaczenia kationów znacznie komplikują wydawałoby się prostą korelację z anionami. Wprawdzie kationem o największej koncentracji jest wapń (tab. 2), co potwierdza wysoką zawartość siarczanów wapnia w próbkach, lecz całość wapnia nie wydaje się być

←

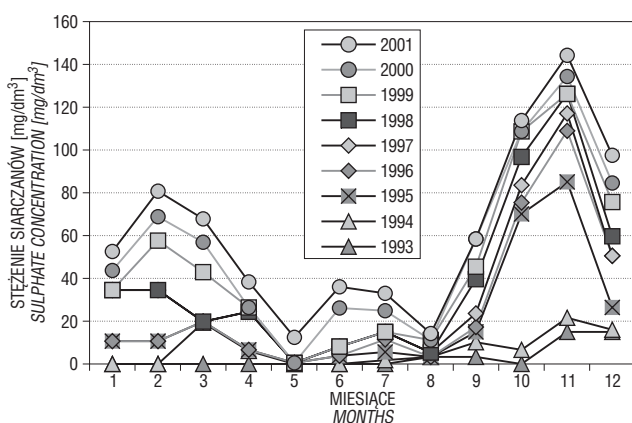


Ryc. 5. Wykwity solne, a — schemat pobrania próbek, „g” — góra wykwitów, „d” — dół wykwitów; b–d — obrazy SEM: próbki 5Cg (b, c) i próbki 5Cd (d, e)
Fig. 5. Salt efflorescence, a — schematic of sample collection, „g” — top, „d” — bottom; b–d — SEM pictures of the salts: sample 5Cg (b, c) and sample 5Cd (d, e)

Tab. 4. Skład chemiczny wody opadowej
Table 4. Chemical composition of the rainfall

Aniony Anions	Stężenie Concentration [wt %]
Cl	11,46
NO ₂	0,07
NO ₃	27,5
SO ₄	60,97
Kationy Cations	Stężenie Concentration [wt %]
Al	2,85
Ba	0,41
Ca	59,26
Cu	0,28
Fe	0,19
K	4,39
Mg	4,39
Mn	0,41
Na	6,58
SiO ₂	17,56
Sr	0,17
Zn	1,47

związana w siarczanach. Analiza fazowa wskazuje na obecność kalcytu i dolomitu, co pozwalałoby na pełne związanie wapnia, tu jednak obecność magnezu jest zbyt wysoka dla skorelowania jej z dolomitem. Ponadto próbki nie wykazujące obecności dolomitu mają pokaźne ilości magnezu. Wydaje się, więc, że w masie soli znajdują się niewielkie ilości innych faz, których koncentracja jest zbyt niska dla oznaczenia ich metodą rentgenowską w próbkach o dominującej zawartości siarczanów wapnia. Podobne wnioski można wysnuć analizując korelację anionów chlorkowych i azotanowych. W przypadku azotanów nie oznaczano kationu NH₄⁺. Prowadzona równoległe (przez autorów pracy) do badań soli z wykwitów na murze oporowym, identyfikacja soli w piaskowcach wbudowanych w elementy architektoniczne Wilanowa wykazała obecność nitronatrytu. Obecność niewielkiej ilości azotanu sodu a także azotanu amonu jest wysoce prawdopodobna. Wydaje się, że pozostała zawartość alkaliów jest związana przez chlorki. Część metali związana jest w postaci fosforanów. Nie oznaczane były również związki organiczne. Sole



Ryc. 6. Stężenie siarczanów w wodzie opadowej z obszaru Warszawy (dane ze stacji badawczej Wydziału Geologii UW)

Fig. 6. Sulphates concentration in the rainfall within Warsaw agglomeration area (data taken from Research Station of the Faculty of Geology UW)

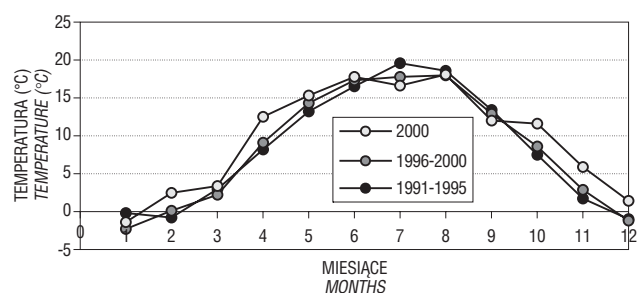
kwasów organicznych są pospolicie identyfikowane jako produkty deterioracji materiałów mineralnych. Oznaczenie składu kationowego soli wskazuje na dużo większą różnorodność soli występujących obok oznaczonych metodą XRD. Ich procentowy udział w ogólnej masie soli jest jednakże znikomy.

Badanie składu izotopowego w wykwitach solnych. Uzyskane wyniki prezentuje tab. 3. Zakres otrzymanych wartości jest stosunkowo wąski, choć same wartości można określić jako stosunkowo wysokie.

Badania składu chemicznego wody opadowej. W ogólnej masie anionów (tab. 4) dominowały aniony siarczanowe (61%). Wysokie były stężenia anionów chlorkowych (11,5%) i azotanowego (27,5%). Koncentracja pozostałych anionów (jonu HCO₃⁻, HPO₃²⁻, NO₂⁻) były znikome. Największe koncentracje wśród kationów wykazywał wapń (59,3% ogólnej zawartości kationów), alkalia (suma 10,9%), magnez (4,4%). W wodzie deszczowej wysoką zawartością charakteryzowały się również gliny i krzemionka. Z metali przejściowych żelazo i cynk (0,2–1,5% masy kationów) może wpływać w sposób efektywny na proces nukleacji nowych faz w materiałach mineralnych. Oznaczona całkowita zawartość węgla (TOC) wyniosła 4,7 mg/l. Odczyn deszczu był kwaśny (pH 4,8).

Dyskusja wyników

Jakkolwiek badane wykwity solne charakteryzowały się ubogim składem fazowym, to jednak domniemywać można, że siarczanom wapnia towarzyszyły w znikomych ilościach inne minerały z grupy siarczanów. Wilczyńska-Michalik & Michalik (1995) odnotowują w budowlach Krakowa powstawanie licznych siarczanów (epsomit, heksahydratu, melanterytu, langbeinitu, mirabilitu, syngentitu). W składzie mineralnym naskorupień z budowli Krakowa stwierdzono także fazy organiczne (np. szczawiany wapnia) oraz siarczany zawierające pierwiastki Zn, Pb, Fe, fosforany zbliżone do apatytu, związki amonowe typu salmianki i inne. Badane środowisko spełnia wszystkie warunki konieczne do nukleacji tychże soli. W naskorupieniach obecne są chlorki, azotany i w śladowych ilościach fosforany. Istnieje wyraźna korelacja pomiędzy typami krystalizujących soli a składem próbek wody deszczowej. Brakuje danych określających koncentrację siarki i jej specjację w roztworach glebowych. Jednakże bez udziału wód ze strefy aeracji (migracji z gleby do muru) samo oddziaływanie wody opadowej jest w stanie zainicjować krystalizację obserwowanego zespołu soli. Siarka wbudowywana w sole wydaje się pochodzić prawie wyłącznie z wody opadowej. Próba wyekstrahowania siarki z próbek gleby zako-



Ryc. 7. Średnie miesięczne temperatury powietrza (wg Budna i in., 2001)

Fig. 7. Average monthly air temperatures (after Budna et al., 2001)

ńczyły się rezultatem negatywnym (zbyt niska koncentracja). Analiza wykresu stężeń siarczanów w wodzie opadowej na przestrzeni dziewięciu lat pozwoliła stwierdzić, że największe stężenie SO_4 przypada na okres zimowy (ryc. 6). Średnie miesięczne temperatury w tym okresie są najniższe (ryc. 7). Wielokrotnie nawilżana opadami skała nie ma możliwości wyschnięcia. Okres zimowy jest okresem nasycenia materiałów mineralnych roztworami oraz okresem nukleacji soli. Intensywny wzrost soli następuje w okresie wiosennym, przy wzmożonym parowaniu. Dodatkowym czynnikiem sprzyjającym nukleacji soli w zawilgoconym murze było pokrycie tarasu w latach sześćdziesiątych, powyżej muru, asfaltem. Jakkolwiek zawartość związków siarki w glebie nie jest wysoka, to jednak roztwory glebowe przenikające przez mur nie były medium neutralnym, nie powodującym zmiany lokalnych warunków krystalizacji soli. Bezpośredni wpływ tych roztworów na proces nukleacji i krystalizacji soli jest trudny do określenia bez dodatkowych badań.

Badanie pochodzenia siarki w solach, których powstawanie jest indukowane czynnikami antropogenicznymi było przedmiotem licznych prac. Oznaczona w solach pochodzących z obszarów różnych aglomeracji $\delta^{34}\text{S}$ waha się w zakresie od -8 i $+14\%$ (Klemm & Siedel, 1999). Oto niektóre publikowane na ten temat dane:

Wenecja $+4,6...+5,6$ (Longinelli & Bartelloni, 1978)

Praga $+1,8...+4,5$ (Buzek i in., 1991)

Salt Lake City $-0,6...+1,8$ (Dequasie & Grey, 1970)

Antwerpia $-7,9...+0,8$ (Torfs i in., 1997)

Sztokholm $+6,0...+14$ (Nord & Tronner, 1995)

Cambridge $+4,0...+6,8$ (Pye & Schiavon, 1989)

Skład izotopowy siarki badany dla różnych środowisk jest odmienny (Buzek i in., 1991):

naskorupienia soli $+1,8...+4,5$

zanieczyszczenia emitowane z elektrowni $-1,4...+0,1$

pyły miejskie $+3,6...+9,0$

aerozole $0...+7$

S (piryt) $-0,6$ deszcz/ związki siarki
początek opadu $+4...+8$

S (siarczan) $-3,2$ środek opadu $+2...+9$

S (związki organiczne) $+1,2$ koniec opadu $+5...+10$

Skład izotopowy siarki w solach odzwierciedla skomplikowane relacje pomiędzy poszczególnymi źródłami dostarczającymi materiału do środowiska krystalizacji soli. Klemm & Siedel (1999) interpretują swoje wyniki jako kompilację różnorodnych czynników, różnorodnych źródeł pochodzenia siarki.

Zakładając, że siarka pochodzi głównie z wody opadowej, jak i lotnych jej związków obecnych w atmosferze powinniśmy wziąć pod uwagę co najmniej trzy wartości $\delta^{34}\text{S}$: dla atmosferycznego SO_2 , dla jonów siarczanowych obecnych w wodzie z opadów atmosferycznych i dla związków siarki z osadzającego się pyłów. Ponieważ nie dysponujemy danymi uwzględniającymi skład izotopowy gazowych związków siarki i skład izotopowy związków siarki z pyłów uzyskanych dla aglomeracji warszawskiej, w dyskusji wykorzystaliśmy dane uzyskane dla innych aglomeracji. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ w tych trzech czynnikach (opad, pyły, gazowe związki siarki) różnią się, przy czym najniższe wartości są mierzone dla SO_2 atmosfery, a najwyższe dla związków siarki w pyłach i siarczanów z opadów atmosferycznych (niekiedy nawet przekraczają 10%). W pobliżu Wilanowa znaleźć można się wiele potencjalnych źródeł emisji. Niewątpliwie dużym obciążeniem dla

kompleksu Wilanowa było sąsiedztwo elektrociepłowni Siekierki, emitującej zarówno pyły, jak i gazy zawierające związki siarki. Zastosowanie urządzeń odsiarczających w ostatnim dziesięcioleciu w tejże elektrociepłowni, wyraźnie ograniczyło emisję SO_2 do atmosfery. SO_2 usuwany jest z atmosfery poprzez suchą i mokrą depozycję. Czasami sucha depozycja ma bardziej deterioracyjne działanie od mokrej (Künzel & Walter, 1991). Podobnie liczne lokalne kotłownie były i, w przeciwieństwie do elektrociepłowni, są nadal znacznym emitentem zanieczyszczeń zawierających związki siarki. Glebę jako znaczące źródło siarki można wykluczyć. Należy natomiast uwzględnić możliwość dopływu siarki z materiałów mineralnych zapraw użytych w Wilanowie.

Przedstawione dane izotopowe siarki uzyskane dla różnych miast ukazują znaczny przedział wartości. Dane pomierzone w Warszawie w 2002 r. przedstawia tab. 3. Wartości te są mało zróżnicowane w porównaniu z składem izotopowym siarki badanym w wykwitach innych miast europejskich (takich jak: Antwerpia czy Sztokholm) i wahają się od $6,60$ do $8,11\%$. Są one jednocześnie dość wysokie na tle innych miast, jeśli pominiemy ekstremalne wartości uzyskane dla stolicy Szwecji. Bez wątpienia wynika to z ilości, oraz jakości emitowanych zanieczyszczeń, oraz ze stosowanych w danych ośrodkach systemów oczyszczania. Związki siarki od momentu emisji ulegają ciągłej ewolucji. Należy wspomnieć, że nie każda reakcja pomiędzy związkami powoduje procesy frakcjonowania izotopowego. Aby określić dokładnie wielkość współczynnika frakcjonowania, należałoby przeprowadzić szczegółowe badania składu izotopowego siarki wzdłuż całej ścieżki transformacji. Z otrzymanych, wstępnych wyników składu izotopowego siarki płynnie wniosek, że proces wzbogacenia atmosfery w lekką siarkę nie był intensywny.

Źródłem siarki mogą być zaprawy, cementy obecne w murze oporowym. Zawartości siarki w różnych materiałach budowlanych waha się od $0,09\%$ (w wapnach) do 1% (w cementach) pomijając gipsy. Frakcjonowanie izotopów siarki w tych materiałach powoduje zwykle wzbogacenie w izotop cięższy, jakkolwiek uzyskany przez Klemm & Siedel (1999) zakres jest znaczny i zawiera się w przedziale od $-1,3$ do $+13,4$. W dyskusji naszej wykluczamy wyraźny wpływ materiału mineralnego w zaprawach na kształtowanie się frakcjonowania izotopowego siarki, jakkolwiek wpływu takiego nie negujemy. Podobne wyniki $\delta^{34}\text{S}$ uzyskaliśmy, bowiem badając sole powstałe w piaskowcach (tralka z balustrady) na obszarze parkowo-pałacowym we Wilanowie, które nie miały kontaktu z zaprawami (praca przygotowywana do publikacji).

Wydaje się, że woda opadowa miała największy wpływ na skład izotopowy siarki. Przekształcanie związków siarki i jej frakcjonowanie trudno sobie wyobrazić jako proces całkowicie nieorganiczny. Zmiana specjacji siarki następuje bowiem najczęściej poprzez utlenianie intensyfikowane przez mikroorganizmy (Bock i in., 1998; Mansch & Bock, 1996; Krumbein, 1998). Biodeterioracja jest procesem powszechnie odnotowywanym w materiałach mineralnych stosowanych w budowlach, a bioerozja w kompleksach skalnych. Proces frakcjonowania z udziałem mikroorganizmów zachodzący może bezpośrednio w miejscu krystalizacji soli tj. na powierzchni zapraw i najprawdopodobniej zachodzi. Należy zauważyć, że system: woda opadowa, woda grun-

towa, flora i działalność mikroorganizmów, jest systemem zamkniętym. Procesy zachodzące w roślinach nie wpływają znacząco na skład izotopowy siarki. Współczynnik frakcjonowania jest tak mały, że w zasadzie można go pominąć. Większy wpływ ma proces bakteryjnej redukcji siarczanów. Bakterie redukujące siarczany są bardzo pospolite. Występują w głębszych partiach zbiorników wodnych w mule oraz glebie i wodach gruntowych, które to wody po przejściu reakcji redukcji bakteryjnej zawartych w niej siarczanów, parują i dostają się do wód opadowych. Proces ma cykliczny charakter. Bakterie redukujące siarczany produkują izotop siarki lżejszy. Wynika to z dużej różnicy szybkości reakcji lekkiego i ciężkiego izotopu. Podczas redukcji siarczanu, skądinąd bardzo skomplikowanego procesu biochemicznego, połączenia pomiędzy lekką siarką i lekkim tlenem pękają łatwiej (Trembaczowski, 1995). Powstający w ten sposób siarkowodor zabiera siarczanowi siarkę lekką, jednocześnie wzbogacając go w izotop cięższy. Uważa się, że proces bakteryjnej redukcji siarczanów powoduje największe zróżnicowanie izotopowe siarki w przyrodzie. Współczynnik frakcjonowania jest tu bardzo wysoki, a reakcja bardzo wydajna. Jej efektywność zależy od wielu czynników takich jak temperatura, zawartość materii organicznej, ilości siarczanu.

W ukazanym powyżej modelu głównym źródłem związków siarki jest woda opadowa. Jednakże każde inne źródło jej związków jest również potencjalnym uczestnikiem w procesie frakcjonowania, a co za tym idzie wpływa na zmianę wartości $\delta^{34}\text{S}$. Do rozstrzygnięcia problemu, „jakiemu źródłu i w jakim zakresie uczestniczy w ewolucji związków siarki” są niezbędne konieczne dodatkowe badania składu izotopowego siarki w wodach opadowych, w wodach gruntowych, oraz w związkach siarki wychwytywanych na filtrach elektrociepłowni, w co najmniej kilku miejscach aglomeracji Warszawy. Oznaczenia te zostaną wykonane w najbliższej przyszłości. Dużo mogłyby również wnieść badania składu izotopowego tlenu w siarczanach wyżej wymienionych środowisk. Istotne jest ustalenie obecności szczepów bakterii w badanym ośrodku.

Wnioski

Przedstawione powyżej wyniki badań mają charakter wstępnego rozeznania problemu. Prawie monomineralny skład naskorupień oraz wąski przedział uzyskanych wartości stosunków izotopowych siarki mogą sugerować dość znaczny stopień jednorodności procesu krystalizacji soli oraz wbudowywania tego pierwiastka w strukturę soli. Nawet, jeśli proces ten jest wieloetapowy, to działanie jego składowych charakteryzuje się pewnymi regularnymi prawidłowościami. Wydaje się, że wody opadowe są głównym źródłem siarki dla tworzonych soli. Wydaje się również, że tylko ich oddziaływanie może być dostateczną stymulacją do wywołania zarodkowania i wzrostu soli. Wpływ innych, potencjalnych źródeł siarki takich jak skład gleby, skład zaprawy nie oddziałuje znacznie na proces koncentracji związków siarki w krystalizujących solach ani na jej frakcjonowanie. Wniosek ten wymaga

jednak przeprowadzenia dodatkowych badań nad składem izotopowym wód atmosferycznych i gruntowych oraz osadów na filtrach elektrociepłowni. Badania te pozwolą na znaczne udokładnienie procesu deterioracji a m.in. na precyzyjne ustalenie głównego źródła pochodzenia siarki w solach. Jednocześnie tak znaczny wpływ składu wód opadowych na proces zarodkowania i krystalizacji soli wskazuje, że każda zmiana składu tychże wód tj. zmniejszenie koncentracji związków siarki może w znacznym stopniu ograniczyć proces deterioracji materiałów mineralnych w budowlach zabytkowych. Proces deterioracji można, bowiem ograniczyć niwelując oddziaływanie pewnych składowych systemu, lecz nie można go wyeliminować zupełnie.

Słowa szczególnych podziękowań kierujemy do zespołu konserwatorów Pałacu Wilanowskiego za współpracę, a zwłaszcza Pani Jolancie Gasparskiej, za umożliwienie pobrania próbek oraz za dyskusję nad materiałem badawczym.

Literatura

- BOCK E., JOZSA P.G., SAND W., MANSCH R. & WILIMZIG M. 1998 — Natursteinzerstörung durch biologische Verwitterung — der Beitrag von Nitrifikanten. [In:] Sneath R. (ed.), Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart: 133–172.
- BUZEK F., CERNY J. & SRAMEK J. 1991 — Sulphur isotope studies of atmospheric S and the corrosion of monuments in Prague, Czechoslovakia. [In:] Krouse H.R. & Grinenko V.A. (eds.), Stable isotopes, natural and anthropogenic sulphur in the environment. John Wiley & Sons, Chichester: 399–405.
- DEQUASIE H.L. & GREY D.C. 1970 — Stable isotopes applied to pollution studies. Amer. Laborat., 2: 19–27.
- KLEMM W. & SIEDEL H. 1999 — Schwefelisotopenanalyse von bauschädlichen Sulfatsalzen an historischen Bauwerken. Wissenschaftliche Mitteilungen, TU Bergakademie Freiberg, 8: 1–100.
- KRUMBEIN W.E. 1998 — Microbenbefall und steinzerstörung: autotrophy oder heterotroph? Chemisch oder physikalisch? Strategien der Verhinderung und Behebung — eine Bilanz. [In:] Sneath R. (ed.), Denkmalpflege und Naturwissenschaft, Natursteinkonservierung II. Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart: 173–206.
- LONGINELLI A. & BARTELLONI M. 1978 — Atmospheric pollution in Vinice, Italy, as indicated by isotopic analyses. Water, Air and Soil Pollution, 10: 335–343.
- MANSCH R. & BOCK E. 1996 — Simulation of microbial attack on natural and artificial stone. [In:] Heitz E. & Flemming H.-C. (eds.), Microbially influenced corrosion of materials. Springer Verlag, Berlin–Heidelberg: 167–186.
- NORD A.G. & TRONNER K. 1995 — Effect of acid rain on sandstone: The royal palace and the Riddarholm church, Stockholm. Water, Air and Soil Pollution, 85: 2719–2724.
- PYE K. & SCHIAVON N. 1989 — Cause of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios. Nature, 342: 663–664.
- TREMBACZOWSKI A. 1995 — Przykład znacznego wzbogacania siarczanów wód gruntowych w ciężkie izotopy siarki i tlenu w wyniku bakteryjnej redukcji. Prz. Geol., 43: 219–222.
- TORFS K.M., VAN GRIEKEN R.E. & BUZEK F. 1997 — Use of stable isotope measurements to evaluate the origin of sulphur in gypsum layers on limestone buildings. Environmental Sc. Technology, 31: 2650–2655.
- WILCZYŃSKA-MICHALIK W. & MICHALIK M. 1995 — Deterioracja materiałów skalnych w budowlach Krakowa. Prz. Geol., 43: 227–235.