

## Možné vlivy magnézia $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ při zvětrávání pískovcových skal

**Marek Matura**

Používání magnézia  $[4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (Ocún), při lezení na pískovcových skalách je předmětem sporů bez ohledu na stávající legislativu a pravidla skalního lezení. Nelze se tomu divit - argumenty pro magnézium i proti němu ve veřejné diskuzi jsou jen velmi málo podloženy konkrétními poznatky o zvětrávání skalních povrchů a vlivu magnézia. Při náhodném vyhledávání relevantních informací na internetu lze nejčastěji narazit na překlady tzv. poznatků (původem z Německa), na něž je cyklicky odkazováno v článcích na webu. Dalším zdrojem informací mohou být starší tištěná vyjádření (česká i německá – většinou scany umístěné na web). Tyto materiály nezkoumají problém dostatečně do hloubky. Zastánci i odpůrci magnézia se tak většinou omezují na etickou a estetickou stránku sporu, ke které se lze vyjádřit i jen na základě vlastního přesvědčení.

Tento článek má rešeršní charakter a měl by být chápán jako příspěvek k prohloubení povědomí o procesech, které mohou probíhat v pískovcích (nejen) vlivem používání magnézia.

### *Procesy zvětrávání v pískovcích.*

Pískovce byly zejména v minulosti díky svým vlastnostem hojně využívány jako stavební materiál. Přítomnost různých druhů pískovců v historických stavbách je mj. důvodem zvýšené pozornosti, která je v odborné literatuře po celém světě věnována procesům degradace těchto materiálů. Procesy degradace, které se uplatní na konkrétním vzorku (přírodním, stavebním) závisejí na mnoha faktorech:

(i) Prvním velmi důležitým parametrem je u pískovců (nehledě na složení) poloha studovaného vzorku vzhledem k morfologii masivu a převládajícím atmosférickým vlivům (Fitzner *et al.*, 2003; Příkryl *et al.*, 2007; Sancho *et al.*, 2003). Záleží tedy na tom, zda je studiu podroben vzorek vysoko ve stěně nebo v nižších partiích masivu (do 1,5m od země), zda se jedná o návětrnou stranu, jaký je osvit daného vzorku, jak je orientován vůči světovým stranám a tedy převládajícímu proudění vzduchu. Distribuce některých forem zvětrávání (výkvěty solí) je na těchto faktorech přímo závislá (Příkryl *et al.*, 2007; Warke, 2007).

(ii) Chemické zvětrávání je úzce spojeno s mineralogickým složením hornin. Složení pískovců je nutné sledovat na dvou úrovních – klasty (úlomky – zrna, mezi 2-0,063mm) a tmel (matrix), který váže klasty chemicky i mechanicky k sobě. Z hlediska klastů u pískovců převládá křemen  $[\text{SiO}_2 \text{ trig.}]$ . V různé míře mohou být ale přítomny i úlomky dalších minerálů (živce, jílové minerály, slídy, kalcit). Tmely mohou být velmi různorodé. Časté jsou křemité tmely, dále tmely tvořené jílovými minerály - fylosilikáty se skupinou  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  a fyloalumosilikáty se skupinou  $[\text{Si}_{4-p}\text{Al}_p\text{O}_{10}]^{(4+p)-}$ . Jílové minerály mají dále ve struktuře kationty  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , případně  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  jako mezivrstevní kationty. V různé míře je přítomná skupina  $\text{OH}^-$  (Bernard *et al.*, 1992). Běžné jsou také karbonátové tmely - nejčastěji kalcit  $[\text{CaCO}_3]$ , dolomit  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ , případně další. Tmely samozřejmě mohou mít kombinované složení.

(iii) Zvětrávání horninotvorných minerálů v pískovcích začíná nejčastěji na hranicích jednotlivých zrn (Islam *et al.*, 2002). Velikost a četnost pórů a přítomnost trhlin, které

umožňují cirkulaci roztoků je tedy z hlediska zvětrávání také významným parametrem (Fitzner *et al.*, 2003; Příkryl *et al.*, 2007; Labus, 2008).

(iv) Vliv mikroorganismů, vyšších organismů (kromě člověka) a rostlin může být na některých lokalitách velmi významný (Hosono *et al.*, 2006). Z hlediska chytů v lezeckých terénech ale tento faktor nebude pravděpodobně hrát významnou roli (pokud se např. neprokáže vazba mikroorganismů a jejich vliv na často lezené lokality).

(v) Izotopové studie vybraných prvků prokázaly, že řada látek vznikajících v horninách v průběhu zvětrávání má svůj původ v atmosféře (Příkryl *et al.*, 2007; McKinley *et al.*, 2001). Nejedná se pouze o kyselé plyny (SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>). V prachových částicích i na jejich povrchu a společně se srážkovými vodami jsou z atmosféry do horninového prostředí importovány také alkálie (mj. také Ca<sup>2+</sup>). Kvalita ovzduší tedy zásadně ovlivňuje zvětrávací procesy v pískovcích.

(vi) Podíl antropogenních vlivů na zvětrávání nelze ve většině případů popsat jednoduše. Často jde o složitý řetězec příčin a následků a je třeba zohlednit faktory, které do tohoto řetězce mohou vstupovat. Je třeba se vždy zabývat konkrétními případy v kontextu i – v.

Zvětrávací mechanismy, které by mohly být významné ve vztahu k používání magnézia na pískovcových skalách jsou zde pro zjednodušení rozděleny na čtyři základní typy:

(a) Významný mechanismus uplatňovaný při povrchovém zvětrávání pískovců je vznik krust – povrchových nebo mělce podpovrchových vrstev nově vykrystalizovaných minerálů (jinak také výkvět solí, solná eroze, krystalizace sekundárních minerálů) (Fitzner *et al.*, 2003; Příkryl *et al.*, 2007; Hosono *et al.*, 2006; McCabe *et al.*, 2007; Sweevers *et al.*, 1998; McKinley *et al.*, 2001). V pískovcích se jedná hlavně o krystalizaci sulfátů, zejména sádrovce [CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O], následkem reakce vápníku (Ca<sup>2+</sup>) se vzdušným oxidem siřičitým (SO<sub>2</sub>). Reakci lze vyjádřit rovnicí (Příkryl in Goudie & Kalvoda, 2007):



Kyselina sírová vzniká reakcí vzdušného SO<sub>2</sub> a vzdušné vlhkosti. Roztok proniká do pórů horniny a reaguje s kalcitem, který je přítomný v tmelu. Vzniká sádrovec. Tento proces poškozují horninu krystalizací, při níž dochází k objemovým změnám a změnám v osmotickém tlaku. Zároveň dochází ke změně teplotní roztažnosti minerálů, což opět může vést k narušení integrity horniny vlivem objemových změn. Kromě kalcitu může být vápník částečně uvolňován také z jílových minerálů (ii) obsažených v tmelu (Hosono *et al.*, 2006).

Bylo prokázáno, že vznik krust není vázaný pouze na horniny obsahující vápník. Studie na pískovcích Českého Švýcarska, které vápník primárně neobsahují, ukázala, že zdrojem Ca<sup>2+</sup> může být atmosféra, případně pro nižší polohy v masivu podzemní voda (Příkryl *et al.*, 2007).

Ne vždy je vznik krust a solí negativním jevem. V některých případech může docházet ke krystalizaci sekundárního křemitého tmelu (Příkryl *et al.*, 2007) a tím ke zpevnění povrchové zóny horniny. Podobný efekt má vznik oxidů a hydroxidů železa (FeO(OH)<sub>x</sub>) v blízkosti povrchu horniny (železité plotny) (Chigira & Oyama, 1999).

(b) Solná eroze již částečně zahrnuje další mechanismus zvětrávání a to prosté rozpouštění minerálů, které jsou přítomny v hornině. Vniknutím kyselých roztoků (srážky, vzdušná vlhkost) dochází k rozpouštění tmelů, ale i křemenných zrn a amorfního SiO<sub>2</sub> (Islam *et al.*, 2002; Turkington & Paradise, 2005; Wray, 1997). Tím dochází ke snížení pevnosti hornin a postupnému uvolňování klastů z horniny a ztrátě materiálu.

(c) Ionty, které se při rozpouštění dostanou do roztoku, v něm mohou migrovat na značné vzdálenosti nebo způsobovat další změny ve struktuře přítomných minerálů. Příkladem může být substituce hliníku (Al<sup>3+</sup>) trojmocným železem (Fe<sup>3+</sup>) v krystalické mřížce kaolinitu (Friolo

*et al.*, 2003). Kationt  $\text{Fe}^{3+}$  pochází pravděpodobně z rozpuštěného sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ). Dochází tak zároveň k rozpouštění i k sekundárním změnám v charakteru tmelu. Tyto změny nemusí být ve vztahu k integritě horniny nutně destruktivní (kaolinit s trojmocným železem funguje dál jako tmel).

(d) Objemové změny pórové vody mohou (v závislosti na velikosti a distribuci pórů) také podporovat rozvolňování horniny. Stejně tak objemové změny samotné horniny, např. vlivem přímého slunečního osvětlení v letní sezóně a následným chladnutím v průběhu noci, mohou být příčinou zrychlené eroze (Hall *et al.*, 2007).

#### *Zvětrávání a magnézium.*

V souvislosti s používáním magnézia se nejčastěji hovoří o rozpouštění hořčnatého karbonátu vlivem kyselých roztoků (atmosféra), redistribuci hořčíku v roztoku směrem pod povrch horniny a následné rekrytalizaci nejčastěji ve formě sulfátů, případně opět karbonátů. Tlaky působící při rekrytalizaci by v takovém případě mohly způsobovat oslabování horniny a její odlupování ve vrstvách paralelních s povrchem, jak je tomu v případech vzniku solí a krust obecně (a).

Protože studie chytů s magnéziem nebyly zatím provedené, je nutné hledat paralelu v pracích, které se zabývaly studiem pískovců s obsahem  $\text{MgCO}_3$  a na tomto základě provést odhad působení magnézia na pískovce.

Sweevers *et al.*, 1998, provedl studii na pískovcích s dolomitickým tmelem. Dolomit je karbonát s obsahem vápníku a hořčíku [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ]. Na základě laboratorních testů byla u vzorků dlouhodobě vystavených atmosférickým vlivům zjištěna masivní krystalizace sádrovce ale současně nebyla prokázána přítomnost žádné krystalické fáze hořčíku, přestože při rozpouštění dolomitu je jednoznačně uvolňován vedle vápníku i hořčík a ten je také přítomen v roztocích, které z povrchu kamene odtékají. Tento rozpor vysvětluje autor vysokou rozpustností sulfátů hořčíku (např. epsomit [ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ]). Při výzkumu provedeném na pískovcích Českého Švýcarska (Přikryl *et al.*, 2007) byla zjištěna vysoká koncentrace hořčíku v pórech. Pomocí RTG difrakce nebyla ale zjištěna přítomnost žádné krystalické fáze tohoto prvku. Ani další autoři neuvádějí krystalické fáze hořčíku mezi sekundárními minerály zjištěnými v krustách a solných květech (McCabe *et al.*, 2007; Fitzner *et al.*, 2003).

Naproti tomu v krustách historických soch Karlova mostu byl identifikován boussingaultit [ $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] (Přikryl in Goudie & Kalvoda, 2007). Povrch soch v průběhu historie černal (vznik sulfátů, zanesení prachem). Proto byly tyto plochy během historie opakovaně čištěny a konzervovány. Je pravděpodobné, že právě čištění pomocí amonné vody [ $\text{NH}_4(\text{OH})$ ] a hydrogenuhličitanu amonného [ $\text{NH}_4(\text{HCO}_3)$ ] zapříčinilo přítomnost amonných iontů obsažených ve struktuře boussingaultitu. Vyčištěný povrch byl dále konzervován za použití vápenného mléka [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ]. Reakcí se sulfáty docházelo k tvorbě sádrovce (a).

Krystalické fáze obsahující hořčík v malém množství identifikoval v krustách Angkorských monumentů Hosono *et al.*, 2006. Jedná se o newberyit [ $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ]. Jak ukázala izotopová studie, zdrojem hořčíku a fosfátů zde jsou nánosy netopýřího guana.

Zdá se tedy, že hořčík ve většině případů netvoří sekundární krystalické fáze (sulfáty). Důvodem je jejich vysoká rozpustnost, která se navíc ještě zvyšuje s rostoucí kyselostí působícího roztoku (pH srážek se v oblasti Českého Švýcarska dlouhodobě pohybuje mezi 4-5 a má nadále klesající tendenci (Přikryl *et al.*, 2007)). Na druhou stranu za specifických podmínek (dlouhodobá dotace amonnými kationty, přítomnost fosfátů) může docházet ke vzniku méně rozpustných solí (fosfátů, amonných sulfátů) s obsahem Mg.

### Hypotézy

Při posuzování vlivu magnézia na horninu je nutné přihlídnout ke složení této horniny a k mechanismům, které ovlivňují další chování magnézia v prostředí horniny:

▪ Jedná-li se o pískovce s obsahem karbonátových nebo jílových tmelů, bude na vhodně exponovaných místech (i) k tvorbě solí docházet zcela přirozeně i bez jakéhokoliv zásahu člověka (nepočítáme-li znečištění atmosféry, které není v přímé vazbě k problematice použití magnézia při skalním lezení). Použití magnézia by zde naopak mohlo působit pozitivně, podle následujícího hypotetického schématu:

- Chyt bez magnézia je vystaven působení kyselých roztoků (atmosféra, pot). Tmel horniny je postupně rozpouštěn a v souladu s (a) dochází k tvorbě solí, dominuje  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Fitzner *et al.*, 2003; Příkryl *et al.*, 2007; Hosono *et al.*, 2006; McCabe *et al.*, 2007; Sweevers *et al.*, 1998). Pufrem kyselé reakce je samotný tmel horniny, který je ale i zdrojem vápníku, a tedy v důsledku přispívá k tvorbě sádrovce. Dochází také k intenzivní dezintegraci vlivem ztráty tmelu a povrchové korozi zrn.
- Chyt s magnéziem je vystaven působení kyselých roztoků (atmosféra, pot). Tyto roztoky nejdříve na povrchu reagují s karbonátem hořčíku, který rozpouštějí. Současně se ale zvyšuje pH roztoku (1). Důsledkem by mohlo být pozvolnější narušování původních tmelů – jako pufr zde namísto tmelu horniny může působit magnézium, které je ze skály tímto způsobem zároveň „omýváno“. Ke krystalizaci rozpustných hořečnatých solí v souladu se zkušeností nedochází.

▪▪ Je zde také reálný základ pro domněnku, že by ke vzniku krust a solí v povrchových zónách vlivem užívání magnézia nemělo docházet ani v případě, že by se jednalo o pískovec bez obsahu hořčíku nebo vápníku. Vznik krust je zde možný zejména vlivem složení atmosféry (a) a v tom případě se jedná zejména o sádrovec [ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. Hořčík uvolňovaný při rozpouštění magnézia běžně nevytváří krystalické fáze (Sweevers *et al.*, 1998; Příkryl *et al.*, 2007).

▪▪▪ Je nutné přihlídnout k tomu, že magnézium se používá ke snížení vlhkosti rukou (dlaní). Dochází tedy k reakci magnézia a potu, který obsahuje také močovinu, zhruba okolo 0,4% (Mickelsen & Keys, 1943), dále chloridy (okolo 150 mg/l), organické kyseliny, hydrogenuhličitany a bazické kationty ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) (Patterson *et al.*, 2000; Mickelsen & Keys, 1943; Verde *et al.*, 1982). Takto vzniklá směs by tedy mohla být zdrojem amonných iontů, potřebných pro vznik méně rozpustných sulfátů, ale i dalších látek, které přispívají vzniku solí. Důležitá je přitom otázka, do jaké míry přecházejí jednotlivé komponenty potu společně s magnéziem na povrch horniny. Li *et al.*, 2001 ukázal, že při šetrném a správném používání magnézia (oklepání přebytečného prášku) dochází k vysušení kůže a ke snižování tření mezi povrchem prstů a uchopovaným předmětem. Studie byla provedena mj. na pískovcovém povrchu. Pokud je magnézia užíváno nadměrně, dochází k vysušení rukou, ale při úchopu zůstává mezi rukou a uchopeným předmětem malá vrstva (granule) magnézia, které nebylo spotřebováno na vysušení kůže (tedy pravděpodobně neobsahuje komponenty potu). Dochází tak naopak ke snížení tření vlivem vzájemného pohybu granulí magnézia. Pokud není magnézium používáno vůbec, je vlivem potu snižován koeficient tření. Pot přichází do styku s horninou a dokonce je do ní zčásti absorbován, přičemž tento efekt byl nejvíce pozorován u pískovce (Li *et al.*, 2001).

Dá se tedy předpokládat, že k přenosu potu, který by skutečně mohl být zdrojem látek pro krystalizaci solí na povrch horniny (i do pórů) dochází zejména pokud není magnézium používáno vůbec. K přenosu dochází pravděpodobně méně v případě, že je magnézia užíváno šetrně. Nadměrné používání magnézia může také omezovat přenos potu na skálu, není ale efektivní z lezeckého hlediska a nejvíce přispívá k nežádoucím estetickým změnám povrchu skal.

### Závěr

Užívání magnézia na pískovcích nemusí způsobovat negativní efekty v podobě zvýšené eroze chytů. V některých případech by naopak mohlo magnézium lokálně napomáhat prodloužení životnosti horniny.

K potvrzení nebo vyvrácení nastíněných hypotéz by přispělo provedení detailní studie hornin (chytů) z hlediska mineralogického složení (XRD, optická mikroskopie), vrstevných struktur (SEM-EDS), velikosti a distribuce pórů a rozpustných solí (AAS, chromatografie).

Užitečné by bylo provést jednoduché pozorování chytů *in situ* – srovnání chytů lezených dlouhodobě s magnéziem a bez něho. Doba, po kterou je na některých cestách magnézium používáno (roky), je dostatečně dlouhá na to, aby se negativní vliv magnézia projevil statisticky výrazně. Taková studie by vyžadovala nezaujatý přístup a dobře připravené klasifikační parametry.

Při hodnocení vlivu magnézia, ale i lezení bez magnézia, je nutné brát v úvahu fakt, že zvětrávání je přírodní proces výrazně závislý nejen na přítomných sloučeninách a minerálech ale také na expozici konkrétních částí skal vůči komplexním geograficko-klimatickým podmínkám.

### Použitá literatura

- Bernard JH, Rost R, Bernardová E, Breiter K, Kašpar P, Lang M, Melka K, Novák F, Rost J, Řídkošil T, Slivka D, Ulrych J, Vrána S (1992) Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha.
- Fitzner B, Heinrichs K, La Bouchardiere D (2003) Weathering damage on Pharaonic sandstone monuments in Luxor-Egypt. *Building and Environment* 38: 1089 – 1103
- Friolo KH, Stuart B, Ray A (2003) Characterisation of weathering of Sydney sandstones in heritage buildings. *Journal of Cultural Heritage* 4: 211–220
- Goudie AS, Kalvoda J (eds.) (2007) Geomorphological Variations. P3K, Prague
- Hall K, Meiklejohn I, Arocena J (2007) The thermal responses of rock art pigments: Implications for rock art weathering in southern Africa. *Geomorphology* 91: 132–145
- Hosono T, Uchida E, Suda Ch, Ueno A, Nakagawa T (2006) Salt weathering of sandstone at the Angkor monuments, Cambodia: identification of the origins of salts using sulfur and strontium isotopes. *Journal of Archaeological Science* 33: 1541–1551
- Chigira M, Oyama T (1999) Mechanism and effect of chemical weathering of sedimentary rocks. *Engineering Geology* 55: 3–14
- Islam RM, Stuart R, Risto A, Vesa P (2002) Mineralogical changes during intense chemical weathering of sedimentary rocks in Bangladesh. *Journal of Asian Earth science* 20: 889-901
- Labus M (2008) Evaluation of weathering-resistance classes in clastic rocks on the example of Polish sandstones. *Environ Geol* 54: 283–289
- Li F-X, Margetts S, Fowler I (2001) Use of „chalk“ in rock climbing: *sine qua non* or myth? *Journal of Sports Sciences* 19: 427–432
- McCabe S, Smith BJ, Warke PA (2007) Preliminary observations on the impact of complex stress histories on sandstone response to salt weathering: laboratory simulations of process combinations. *Environ Geol* 52: 251–258

- McKinley JM, Curran JM, Turkington AV (2001) Gypsum formation in non-calcareous building sandstone: a case study of Scrabo sandstone. *Earth surface processes and landforms* 26: 869–875
- Mickelsen O, Keys A (1943) The composition of sweat, with special reference to the vitamins. *The Journal of Biological Chemistry* 1943: 479–490
- Patterson MJ, Galloway SD, Nimmo MA (2000) Variations in regional sweat composition in normal human males. *Experimental Physiology* 85: 869–875
- Přikryl R, Melounová L, Vařilová Z, Weishauptová Z (2007) Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rocks on naturally weathered sandstone exposures (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic) *Environ Geol* 52: 409–420
- Sancho C, Fort R, Belmonte A (2003) Weathering rates of historic sandstone structures in semiarid environments (Ebro basin, NE Spain) *Catena* 53: 53–64
- Sweevers H, Delalieux F, Van Girken R. (1998) Weathering of dolomitic sandstone under ambient conditions. *Atmospheric Environment* 32: 733–748
- Turkington AV, Paradise TR (2005) Sandstone weathering: a century of research and innovation. *Geomorphology* 67: 229–253
- Verde T, Shephard RJ, Corey P, Moore R (1982) Sweat composition in exercise and in heat. *Journal of Applied Physiology* 53: 1540–1545
- Warke PA (2007) Complex weathering in drylands: Implications of ‘stress’ history for rock debris breakdown and sediment release. *Geomorphology* 85: 30–48
- Wray RAL (1997) A global review of solutional weathering forms on quartz sandstones. *Earth-Science Reviews* 42: 137–160

#### *Další zdroje*

Výrobní štítek firmy Ocún: Climbing Chalk, Magnesium Carbonate  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
WWW – náhodné zdroje, například: 22.března, 2008 článek magnezium.doc, bez autora,  
zveřejněný 12.6.2007 na <http://www.horyinfo.cz/download.php?sekce=9>