

Kęsy-Lewandowska, Maria

Badania nawarstwień na kamiennych obiektach zabytkowych : część 1 : badania nawarstwień na piaskowcach

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15 (189), 83-98

1990

Artykuł został opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Maria Kęsy-Lewandowska

BADANIA NAWARSTWIEN NA KAMIENNYCH OBIEKTACH ZABYTKOWYCH

Część I

BADANIA NAWARSTWIEN NA PIASKOWCACH

Zarys treści. W artykule przedstawiono wyniki badań nawarstwień z jednego obiektu w Toruniu. Omówiono stosowaną metodykę badawczą. Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę stosowanych metod pod względem ich przydatności w celu uzyskania informacji dotyczących składu chemicznego nawarstwień, ich budowy i wpływu różnych czynników na ich powstanie.

WSTĘP

Kamienne obiekty zabytkowe ulegają procesom destrukcji. Bardziej drastyczne zniszczenia obserwuje się w przypadku obiektów narażonych na wpływ zewnętrznych czynników atmosferycznych. Jednym z objawów zniszczeń są powstające na ich powierzchni nawarstwienia. Przebieg procesów destrukcji jak i postać nawarstwień jest różnorodna i zależy od następujących czynników:

- a) zewnętrznych, które dzielą się na
 - fizyczne w związku z działaniem zjawisk klimatycznych,
 - zjawiska o charakterze chemicznym w wyniku obecności szkodliwych substancji w atmosferze;
- b) właściwości fizykochemicznych kamienia, jego składu oraz cech struktury i tekstury,
- c) zabiegów konserwatorskich.

WPLYW CZYNNIKÓW ZEWNĘTRZNYCH NA SKŁAD NAWARSTWIEN

Nawarstwienia różnią się od siebie składem w zależności od rodzaju środowiska, w jakim znajduje się obiekt. Literatura szczegółowo opisuje czynniki mające wpływ na proces powstawania nawarstwień w środowisku naturalnym¹. Za najistotniejsze uważa się następujące czynniki:

a) wodę pochodzącą z opadów atmosferycznych, mgły, śniegu, zawartą w powietrzu, podciąganą kapilarnie z gruntu i kondensacyjną, okresowe zmiany wilgotności względnej powietrza;

b) dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie w postaci słabego kwasu węglowego;

c) pyły naturalne pochodzące z rozdrobnienia gleby i unoszone przez wiatr, lub pod wpływem ruchu kołowego;

d) zmiany temperatury.

Natomiast w środowisku miejsko-przemysłowym, oprócz czynników charakterystycznych dla środowiska naturalnego, działają jeszcze następujące:

a) skażenie atmosfery miejskimi i przemysłowymi dymami zawierającymi składniki reagujące w porach kamienia lub w tworzącym się nawarstwieniu;

b) kwas fosforowy zawarty w gołębich odpadach;

c) cząstki stałe w dymach miejskich i przemysłowych: węgiel, sadza, smołki, oleje, substancje mineralne, pyły pochodzące z rozdrobnienia surowców mineralnych i organicznych.

W skład dymów przemysłowych wchodzi między innymi tlenki węgla, siarki, azotu, siarkowodór, tlenki metali: miedzi, ołowiu, cyny, żelaza, glinu, niklu i inne.

W wielu publikacjach podaje się skład jakościowy i ilościowy składników skażających atmosferę i skład czarnych pyłów w atmosferze miejsko-przemysłowej. Przeprowadza się analizy zmian stężenia poszczególnych składników w różnych miesiącach i porach roku².

¹ W. Domasłowski, *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zażytkowych*, Toruń 1975; V. Fassina, *A survey on air pollution and deterioration of stonework in Venice*, *Atmospheric Environment*, 12, 1978; B. Penkala, *Konserwacja kamienia w budownictwie*, Warszawa 1966; K. Zehnder, *Verwitterung von Mossessandstein an Bauwerken und in Naturaufschlüssen*, [w:] *Sitzung des Arbeitskreises „Naturwissenschaftliche Forschung an Kunstgütern aus Stein“*, München 1980.

² G. Amoroso, V. Fassina, *Stone decay and conservation*, Amsterdam 1981; G. Alessandrini, L. Capitani, R. Peruzzi, *Investigations on the decay of Candoglia marble used in the Milan Duomo*, [w:] *The Conservation of Stone I*, Bologna 1976; V. Fassina, *A recent survey on air pollution in Venice in relation to the deterioration of marble and stone*, *Lithoclastia* 2, 1976; V. Fassina, L. Lazzarini, *Sulphur dioxide atmospheric oxidation in the presence of ammonia related to the deterioration of building materials in Venice*, [w:] *Third International Congress of the Stone*, Venezia 1979; O. Šujanova, *Prispevek*

Wyniki z przeprowadzanych badań świadczą o coraz większym wzroście zanieczyszczenia atmosfery w miastach. Głównym źródłem jest rozwijający się intensywnie przemysł i związane z jego funkcjonowaniem obiekty energetyczne, kotłownie osiedlowe i ogrzewanie indywidualne. Alarmujące są wyniki badań przeprowadzone w Toruniu w 1981 r. przez Biuro Projektów Ochrony Atmosfery w Szczecinie.

Badania przeprowadzono dokonując szczegółowej charakterystyki źródeł emisji oraz jej rodzaju. Zbilansowano dla poszczególnych dzielnic miasta emisję pyłów, gazów i tak zwaną emisję kołową (substancje zanieczyszczające atmosferę emitowane przez silniki spalinowe). Z kompleksowo przeprowadzonych badań wynika, że szczególnie zagrożony jest Zespół Staromiejski, na który niekorzystnie oddziałują przede wszystkim źródła położone na terenie Starówki i w centrum miasta.

Zespół Staromiejski Torunia narażony jest na wpływ zanieczyszczeń o szczególnie niszczących właściwościach w działaniu na elementy architektoniczne — SO_2 , NO_3 i pyły. W śródmieściu normy czystości powietrza przekroczone są ponad 10-krotnie, a przeważająca część miasta mieści się w obszarze ponadnormatywnej emisji SO_2 .

Destrukcyjny wpływ tlenków siarki, węgla, azotu w procesie niszczenia kamiennych obiektów zabytkowych został szeroko omówiony w literaturze. Na podstawie badań mikroskopowych przekrojów poprzecznych nawarstwień i badań instrumentalnych stwierdzono, że nawarstwienia różnią się od kamienia składem mineralogicznym, strukturą i teksturą. Nawarstwienia na kamieniach, w skład których wchodzi węglan wapnia, zawsze zawierają jako jeden ze składników gips³.

Odpowiedzialne za przemianę chemiczną węglanu wapnia w gips poza tlenkami siarki są katalizatory utleniania SO_2 do SO_3 — żelazo, mangan, miedź, ołów, sadza i drobiny węgla. Niezależnie od przyczyn zniszczenia kamienia, nawarstwienia zawierające w swoim składzie gips są najczę-

k odstranovaniu černých depositov z peskovca, Památkové Peče, 3, 1965; H. Ross, Bericht über die laufende Forschungsförderung des Umweltbundesamtes, [w:] Sitzung des Arbeitskreises...

³ V. Fassina, L. Lazzarini, G. Biscontin, *Effects of atmospheric pollutants on the composition of black crusts deposited on Venetian marbles and stones*, [w:] *Second International Symposium on the Deterioration of Building Stones*, Athenes 1976; E. Orscik, *Tests on limestone weathering*, [w:] *XVth Czechoslovak Conference on Elektron Microscopy*, Prague 1977; Y. Efez, *Einfluss der Porosität auf die Korrosion der Kölner Dom verwendeten Naturbausteine*, [w:] *Sitzung des Arbeitskreises...*; R. Smethlage, *Oberlegungen zur Hydrofobierung von Kalksteinen*, [w:] *Sitzung des Arbeitskreises...*; A. Arnold, K. Zehnder, *Verwitterungsschäden durch Ameisensäure*, Schweizer Ingenieur und Architekt 36, 1985; J. Weber, A. Vendl, *Untersuchungen über den Einfluss von Luftschadstoffen auf die Chemische Verwitterung von Naturbaustein*, Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst 1, 1984; H. Paschinger, *Die Restaurierung der Wiener Pestsäule*, [w:] *Kolloquium über Steinkonservierung*, Münster 1984.

kiej bardzo trudno rozpuszczalne, mimo iż sam gips należy do związków o średniej rozpuszczalności (0,21% w wodzie).

Jako produkt powstały w wyniku chemicznej przemiany węglanu wapnia może mieć charakter drobnokrystaliczny, natomiast struktura osadu powstała w wyniku bardzo powolnego osadzania się składników jest znacznie ściślejsza niż w wyniku szybkiej koagulacji. Między poszczególnymi składnikami nawarstwień działają siły międzycząsteczkowe cementując układ i powodując, że jest on trudnorozpuszczalny.

Sujanova tłumaczy wzajemne powinowactwo składników nawarstwień istnieniem różnych ładunków elektrostatycznych składników nawarstwień. Ujemne ładunki posiada krzemionka, krzemiany, kalcyt i gips, dodatnie sadza i cząstki węgla. Niezależnie od sposobu powstania sadzy i cząstek węgla w zetknięciu z powietrzem i wodą cząsteczki ich zyskują ładunek dodatni i zachowują się jak polarny adsorbent.

Jednym z agresywnych składników skażonej atmosfery między innymi w Toruniu jest fluorowodór. Reagując ze składnikami kamienia tworzy fluorokrzemiany i fluorki metali kationów wielowartościowych. Badania nad identyfikacją związków fluorkowych w próbkach nawarstwień pochodzących ze środowiska miejskiego, przemysłowego i wiejskiego prowadził Cortes i Martin⁴. Określili oni stężenie fluorków na powierzchni zewnętrznej próbek i w kamieniu. Próbki z obiektów znajdujących się w środowisku przemysłowym wykazywały na powierzchni 10-krotnie większe stężenie fluorków niż we wnętrzu. W trakcie badań zidentyfikowali szereg związków fluorkowych, opisując charakter zniszczeń powstałych w wyniku działania fluorowodoru na kamień.

WPLYW SKŁADU KAMIENIA NA RODZAJ NAWARSTWIEŃ

Odporność kamiennych obiektów zabytkowych na niszczące je procesy jest różna. Zależy ona, podobnie jak i budowa nawarstwień⁵ (ich skład mineralogiczny, chemiczny i tekstura), od rodzaju składników mineralogicznych kamienia, jego tekstury, stopnia wypełnienia lepisszczem przestrzeni między ziarnami piasku w piaskowcach a kalcytu w wapieniach, rodzaju lepisszcza, porowatości oraz obecności domieszek akcesorycznych (np. skaleni, glaukonitu, związków żelaza).

Biorąc pod uwagę rodzaj kamienia i czynniki powodujące powstawanie nawarstwień, można stwierdzić, iż na kamieniu występują najczęściej nawarstwienia o składzie:

⁴ V. Cortés, A. Martin, *The effects of atmospheric pollution by fluorides on stone alternation*, [w:] *I Siliceous materials*, 3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones, Venezia 1979.

⁵ Y. Efez, op. cit.; B. Fitzner, *Die Frost — Tauwechselfverwitterung — Vorgang und Prüfverfahren*, [w:] *Kolloquium über Steinkonservierung*, Münster 1978; H. Paschinger, op. cit.

1) na piaskowcach o lepiszczu wapiennym: gips, węglan wapnia, wymyte składniki akcesoryczne, produkty reakcji chemicznej pomiędzy CaCO_3 i związkami o kwaśnym charakterze, składniki pochodzenia zewnętrznego;

2) na piaskowcach o lepiszczu krzemionkowym: krzemiany i produkty wietrzenia minerałów, osady pochodzenia zewnętrznego, składniki akcesoryczne;

3) na piaskowcach o lepiszczu ilastym: krzemionka, składniki akcesoryczne, osady pochodzenia zewnętrznego, produkty wietrzenia minerałów;

4) na wapieniach: gips, węglan wapnia, produkty reakcji chemicznych pomiędzy CaCO_3 i związkami o charakterze kwaśnym, składniki akcesoryczne, osady pochodzenia zewnętrznego.

WYBRANY OBIEKT DO BADAŃ I MIEJSCA POBRANIA PRÓBEK

Próbki nawarstwień pobrano z elementów piaskowca o spoiwie krzemionkowo-ilastym z kościoła św. Jana w Toruniu:

1) próbki z grupy 1 a — czwarta główna przypora od bocznego wyjścia, strona południowa;

2) próbki z grupy 1 b — czwarta główna przypora od bocznego wyjścia, strona południowa;

3) próbki z grupy 2 a — trzecia główna przypora od bocznego wyjścia, strona południowa;

4) próbki z grupy 3 — podmurówka kościoła, strona południowa;

5) próbki z grupy 4 — podmurówka kościoła, strona zachodnia.

ZAKRES BADAŃ

Przeprowadzono następujące badania próbek:

- a) badania petrograficzne kamieni,
- b) badania makroskopowe i mikroskopowe próbek nawarstwień,
- c) badania fizykochemiczne i organoleptyczne,
- d) badania petrograficzne szlifów cienkich,
- e) badania składu chemicznego — analiza chemiczna i mikrokrystaloskopowa, analiza kolorymetryczna, spektrograficzna, spektrofotometrii w podczerwieni, termiczna analiza różnicowa.

BADANIA PETROGRAFICZNE PRÓBEK KAMIENIA Z KOŚCIOŁA ŚW. JANA

Badany kamień jest piaskowcem o strukturze psamitowej, różnoziarnistej, ze znaczną domieszką ziaren o wymiarach aleurytowych. Średnica ziarn z reguły nie przekracza 0,3 mm. Obtoczenie ziarn jest dość dobre

— przeważają ziarna częściowo obtoczone, lecz ze znacznym udziałem ziarn dobrze obtoczonych. Dobre obtoczenie dotyczy ziarn dużych, natomiast ziarna mniejsze są z zasady gorzej obtoczone. Spoiwo tego piaskowca, krzemionkowo-ilaste, barwy szaro-żółtej ma charakter bazalny, a w niektórych partiach bazalno-porowy⁶.

BADANIA MAKROSKOPOWE I MIKROSKOPOWE PRÓBEK NAWARSTWIEŃ

Próbki nawarstwień oglądane były nieuzbrojonym okiem oraz pod mikroskopem stereoskopowym Mst 127 przy powiększeniu 17×. Próbki 1a — charakter próbek: czarne, zbruzdzone nawarstwienia o grubości od 0,5—2 mm, próbki stosunkowo zbite i twarde, dobrze przylegające do podłoża kamiennego, aczkolwiek są miejsca, gdzie się odspajają. Miejscami obserwuje się charakter dwuwarstwowy nawarstwień:

- warstwa I — szaro-czarna,
- warstwa II — biała,
- warstwa III — piaskowiec.

Widoczne jest jak gdyby „wżeranie” się czarnej warstwy w pory przypowierzchniowe kamienia, wyraźne zabielenie warstwy II i cienkie białe pasma (żyłki) umiejscowione bezpośrednio pod czarną warstwą. Głęboka szczelina w warstwie piaskowca wypełniona jest czarną substancją. Warstwa I składa się z mikrokryształicznej krzemionki, sadzy, ceglanych wtrąceń, warstwa II z białej, amorficznej substancji, z której miejscami po zadaniu próbki 2n HCl obserwuje się wydzielanie pęcherzyków CO₂.

Próbki 1 b — charakter próbek: nawarstwienia w kolorze szaro-czarnym w formie kalafiorów, o silnie zbruzdzonej, rozwiniętej powierzchni, grubość — do 4 mm, twarde. Na świeżym przełamie nie zauważa się uwarstwienia, próbka w całości ma jednolity kolorystycznie charakter. Nawarstwienia te są silnie przytwierdzone do powierzchni kamienia, przy ich zdejmowaniu nie udało się pobrać ich z warstwą piaskowca. W wyniku rozdrobnienia próbek obserwuje się pod mikroskopem mikrokryształiczną krzemionkę pokrytą cząstkami sadzy, liczne ceglaste wtrącenia.

Próbki 2 a — charakter analogiczny jak próbek 1 b.

Próbki 2 b — charakter próbek: szaro-czarne łuski o grubości do 1 mm, z przytwierdzonymi od strony wewnętrznej ziarnami kwarcu. Ziarna kwarcu przytwierdzone są poprzez warstwę białego spoiwa do warstwy czarnej.

⁶ Szlify cienkie próbek nawarstwień i piaskowców interpretował dr Stanisław Krażewski z Zakładu Mineralogii i Krystalografii Instytutu Chemii UMK.

Warstwa zewnętrzna, szaro-czarna ma charakter jednolity, po rozdrobnieniu wyróżnia się w jej składzie mikrokrystaliczną krzemionkę, sadzę, czerwone wtrącenia, substancję o charakterze amorficznym.

Próbka nr 3 — pobrana została w postaci sproszkowanej, jako że nie wyróżniono na kamieniu osadzonej warstwy. Powierzchnia piaskowca jest czarna, na skutek osadzenia się w jego porach cząstek sadzy, nawarstwienie ma więc charakter tzw. wewnętrzny. Z powierzchni piaskowca zeszkrobano skalpelem ułamki mm warstwy powierzchniowej. Pod mikroskopem widoczna jest mikrokrystaliczna krzemionka, sadza, czerwone wtrącenie, biała amorficzna substancja.

Próbka 4 — analogiczny charakter jak próbki 3.

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE I ORGANOLEPTYCZNE

Badanie zwilżalności wodą i porowatości próbek nawarstwień.

Badania przeprowadzono nanosząc kroplę wody o objętości 50 μ l na powierzchnię próbki. Obserwowano jej kształt i określono czas jej wnikania w głąb. Wyniki zestawiono w tab. 1. Stwierdzono dobrą zwilżalność wodą próbek nawarstwień, lecz zróżnicowany czas jej wsiąkania. Świadczy to o różnej porowatości próbek.

Tabela 1

Badanie zwilżalności wodą próbek nawarstwień

| Nr próbki | Zachowanie się kropli wody | Czas wsiąkania sek |
|-----------|----------------------------|--------------------|
| 1a | rozpływa się | 11 |
| 1b | rozpływa się | 2—3 |
| 2a | rozpływa się | 4 |
| 2b | rozpływa się | 1 min |

Rozpuszczalność w roztworze HCl i NaOH

Nie stwierdzono rozpadu próbek po czasie 1 godz. pod wpływem 2n HCl w temperaturze pokojowej, po czasie dłuższym (12 godz.) powierzchnia próbek lekko osypywała się (próbki 1a, 1b, 2a), próbka 2b rozpadła się. Wszystkie próbki rozpadły się w roztworze HCl na gorąco. Probki zadane 2n NaOH w temperaturze pokojowej nie ulegały spęcznieniu ani rozpadowi, nie zmydlały się. Po podgrzaniu roztwór ługu zabarwiał się na żółty kolor.

Rozpuszczalność nawarstwień w rozpuszczalnikach organicznych

Badano rozpuszczalność próbek nawarstwień w następujących rozpuszczalnikach organicznych:

benzen, czterochlorek węgla
ksylen, dwumetyloformamid
toluen.

Próbki badane w temperaturze pokojowej nie powodowały zabarwienia rozpuszczalnika, nie ulegały rozpadowi, natomiast w temperaturze podwyższonej rozpuszczalnik zabarwił się na jasnożółty kolor.

Badania organoleptyczne

Badania przeprowadzono w suchych próbkach, podgrzewając rozdrobnioną próbkę z dostępem powietrza. W wyniku prażenia próbki zmieniły kolor na jasnoszary lub ceglasty. Zmianom kolorystycznym zachodzącym pod wpływem dostarczonego ciepła i tlenu z powietrza towarzyszył niezbyt intensywny zapach. Innych efektów w trakcie prażenia nie obserwowano.

Badania petrograficzne szlifów cienkich

W celu otrzymania szlifów cienkich nawarstwień niekorzystne jest zatapianie próbek w tradycyjnie do tego celu używanej żywicy, jaką jest balsam kanadyjski. Jest to żywica zbyt miękka i za słabo wzmacniająca materiał nawarstwieniowy, który najczęściej ulegał zniszczeniu w trakcie obróbki szlifierskiej. Dlatego użyto żywicy Polimal 109, posiadającej ten sam współczynnik załamania światła co balsam kanadyjski (1,54). Zatapianie próbek prowadzono pod zmniejszonym ciśnieniem (około 70 mm sł. Hg) w celu usunięcia z porów próbki powietrza. Żywicę wkraplano do pojemniczka z kauczuku zawierającego próbkę, który umieszczony był w naczyniu podłączonym z układem wytwarzającym podciśnienie.

Analiza próbki 1 a — szlif cienki stanowi preparat z fragmentu piaskowca z nawarstwieniami. Przybliżony skład mineralny piaskowca przedstawia się następująco: kwarc — 95%, skalenie — 2%, miki — 2%, minerały ciężkie (granaty) — 1%. Pozostałe cechy jak w ogólnym opisie tego piaskowca.

Nawarstwienie — zewnętrzna powierzchnia nawarstwienia jest postrzępiona i urozmaicona głębokimi „wzermi” wchodzącymi w głąb litej skały. Zewnętrzna warstwa nawarstwienia jest czarna, bezpostaciowa (obecność sadzy), ku wnętrzu jaśnieje. Ta strefa staje się przeświecająca pod mikroskopem i cechuje się obecnością mikrokrystalitów wtórnego kwarcu i gipsu oraz drobnoziarnistego, detrytycznego kwarcu.

Sporo ziaren kwarcowych, szczególnie w strefie peryferycznej (przy nawarstwieniach) jest popękanych, zniszczonych, rozpadających się w drobne, ostrokrawędziste okruchy mineralne (prawdopodobnie na skutek wietrzenia mrozowego).

Analiza próbki nr 1 b — szlif cienki przedstawia samo nawarstwienie. Preparat oglądany pod mikroskopem polaryzacyjnym ma wygląd zbliżony do mozaiki. Na tę mozaikowatość wpływają następujące elementy:

a) puste przestrzenie oraz różne bardzo drobne, nieregularne pory;

b) czarny utwór (sadza) rozrzucony po całej powierzchni obserwowanego naskorupienia w formie różnej wielkości i kształtu ciemnych plamek. Sprawia to wrażenie, jakby została rozdrobniona jednolita poprzednio powłoka sadzowa. W pewnych partiach widoczna jest budowa strefowa, gdzie ta czarna, amorficzna substancja skupiona jest w smugę w formie obwódki;

c) reszta składowa nawarstwienia to przeświecająca, jasna, szarobrazowa substancja w znacznym stopniu przekrystalizowana — co widoczne jest w formie interferencyjnych rozjaśnień niedużych plamek, a szczególnie przez obecność małych, wtórnych kryształków na obrzeżach wspomnianych poprzednio porów. Jest to najprawdopodobniej produkt przekrystalizowania uwolnionej krzemionki na skutek wietrzenia piaskowca.

Obecne są również mikrokrystality gipsu oraz detrytyczne ziarna kwarcu, będące w różnych stadiach zachowania (mniej lub więcej popękane) oraz sporadyczne blaszki mik.

Analiza próbki 2 a — szlif z tej próbki obejmuje nieduży fragment piaskowca i przylegające do niego nawarstwienia. Sam piaskowiec opisany jest w części ogólnej. Można jedynie dodać, że na badanej powierzchni szlifu występuje wyłącznie sam kwarc. Ziarna, szczególnie w strefach peryferycznych, są silnie popękane, a niektóre ziarna mają dodatkowo cechy przekrystalizowań, gdyż poszczególne fragmenty, nawet te, które się nawzajem zazębiają, przenikają, mają zupełnie różną orientację optyczną.

Nawarstwienie występuje w formie cienkiej strefy, w formie czarnej smugi otulającej litą skałę, która przechodzi na zewnątrz w jaśniejszą otoczkę, słabo tylko przekrystalizowaną. Miejscami strefa nawarstwień rozszerza się znacznie, co wiąże się z obecnością głębokich wgłębień (wżer) w skałę i przekrystalizowań pierwotnego spoiwa do utworu analogicznego z nawarstwieniami. W rozszerzonych strefach wietrzeniowo-nawarstwieniowych występują niezbyt wyraźne sferolity chalcodonowe, których obecność świadczy o zachodzeniu procesów rekryystalizacyjnych pierwotnego spoiwa lub krzemionki uwolnionej z minerałów okrucowych (np. skalenie) ze strefy tworzącej nawarstwienie. Miejscami substancja nawarstwieniowa jest wyraźnie przekrystalizowana w mniejsze lub większe niewyraźnie wykształcone twory mineralne. Niestety, charakteru mineralogicznego nie można określić ze względu na zbyt słabo zaznaczoną krystaliczność i przez maskujące wtopienie ich w amorficzną substancję tworzącą nawarstwienie. Ponadto wyróżnić moż-

na obecność mikrokryształitów gipsu i ostrokrawędzistych, drobnych ziarn detrytycznego kwarcu.

Analiza nawarstwienia pobranego z próbki 2 a, sproszkowanego w moździerzu i w takim stanie zatopionego w żywicy — jest to czarna, bardzo drobnoziarnista lub kłaczkowata bezpostaciowa masa ułożona smugowato, popękana i porozrywana na skutek obróbki technicznej przy wykonywaniu preparatu. Na tle tej czarnej masy występują mikroskopijnej wielkości pory i mozaikowato rozmieszczone rozjaśnienia w całej masie naskorupienia. W preparacie nie ma w ogóle detrytycznych ziarn kwarcu. Widoczne jest jedynie rozjaśnienie interferencyjne w postaci bardzo drobnych punktów. Będą to albo wtórne przekryształizowania, albo najdrobniejsze elementy mineralne zatrzymane mechanicznie przez nawarstwienie, gdyż widoczne są bardzo drobne ziarna ostrokrawędziste (pochodzenie klastyczne), jak i wyraźne skupienie wtórnych przekryształizowań.

Obserwacja preparatu z piaskowca (grupa 4 próbek) z nawarstwieniem o charakterze wewnętrznym wykazuje, że jest to bardzo cienki, czarny nalot. Większa ilość materiału nawarstwieniowego mieści się w niektórych wgłębieniach. Ma ono charakter amorficzny, przy czym w niektórych miejscach widoczne są rozkruszone, zwiertzałe drobne okruchy kwarcu. Piaskowiec w tej próbce wykazuje duży stopień zwiertzenia — ziarna kwarcu są popękane, niektóre mają już obwódki regeneracyjne, a i spoiwo nosi również ślady przekryształizowania. Skład mineralny materiału detrytycznego jest raczej monotony. Można tu wyróżnić: kwarc, okruchy skał aleurytowych (mułowce), bardzo minimalne ilości skaleni częściowo rozłożonych i minerały akcesoryczne — głównie lizowań.

BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO

Analiza chemiczna i mikrokrytaloskopowa

Badania przeprowadzono w świetle padającym i przechodzącym pod mikroskopem biologicznym laboratoryjnym typu ML6, używając okularu Huygensa (10 ×) i obiektywu achromatycznego 10 × /0,24 lub 40 × /0,65. Analizowano roztwór HCl po rozpuszczeniu składników nawarstwień na gorąco, lub zadając próbkę roztworem HCl.

Metodyka badań:

— badanie obecności węglanu wapnia — sproszkowaną próbkę zadawano kroplą 2n HCl i obserwowano, czy wydzielają się pęcherzyki CO₂,

— badanie obecności gipsu — sproszkowaną próbkę zadawano kroplą 2n HCl i obserwowano na szkiełku przedmiotowym krystalizację

gipsu w postaci pęków igieł, pojedynczych igieł i tzw. „jaskółczych ogonów”; analizowano również roztwór po rozpuszczeniu próbki na gorąco;

— badanie obecności jonów żelazowych — do kropli roztworu HCl na szkiełku przedmiotowym dodawano kroplę roztworu $K_4Fe(CN)_6$ (żelazocyjanek potasowy) i obserwowano powstawanie w obecności jonów Fe^{3+} ciemnoniebieskiego osadu, tak zwanego „błękitu pruskiego”;

— badanie obecności jonów magnezu — przeprowadzono z fosforanem sodowym (Na_2HPO_4) w obecności NH_4OH i NH_4Cl . W przypadku obecności jonów Mg^{2+} otrzymano by charakterystyczne kryształy w postaci gwiazdek i dendrytów fosforanu magnezowo-amonowego;

— badanie obecności jonów glinu — do kropli roztworu dodawano kryształek $KHSO_4$ i szkiełko przedmiotowe lekko ogrzewano; obserwowano pod mikroskopem charakterystyczne kryształy alunu $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$;

— badanie obecności jonów dających w reakcji z rodanortęcianem amonu charakterystyczne kryształy.

Wnioski:

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono w próbkach 1a, 1b, 2a, 2b i 3 gips, którego obecności nie stwierdzono w próbce 4. We wszystkich próbkach stwierdzono jony żelazowe, krzemionkę, jony glinu, węglan wapnia dla niektórych nawarstwień z próbek grupy 1a (CO_2 wydzielał się z warstwy leżącej pod warstwą czarną) oraz sadzę.

Kolorymetryczne oznaczanie amorficznej i mikrokrystalicznej (o średnicy $<0,2 \mu m$) krzemionki w postaci żółtego heteropolikwasu krzemomolibdenowego

W celu oznaczenia bezpostaciowej krzemionki wchodzącej w skład badanych próbek zastosowano metodę jej selektywnej rozpuszczalności w 0,5n roztworze NaOH.

Sproszkowaną próbkę wstępnie wygrzaną w $60^\circ C$ w ciągu 3 godz. zalewano 0,5n NaOH cz.d.a. w proporcji 70 ml roztworu na 1,000 g próbki i ogrzewano utrzymując temperaturę wrzenia roztworu przez 4 godz. W trakcie uzupełniano ubytek wody. Oddzielano roztwór od stałej pozostałości metodą sączenia, a następnie przesącz uzupełniano wodą destylowaną do objętości 50 ml lub 100 ml (w zależności od wziętej do badań wielkości odważki) i pobierano do badania kolorymetrycznego 2—10 ml. Dodawano 2n roztworu H_2SO_4 do otrzymania pH ok. 1,5 5 ml 10% roztworu molibdenianu amonu doprowadzonego amoniakiem do pH 7,4 ($\pm 0,2$), wody destylowanej do objętości około 40 ml i ponownie 2n H_2SO_4 do otrzymania pH roztworu 1,4 ($\pm 0,1$). Roztwór uzupełniano

wodą do objętości 50 ml i po upływie 5 min. mierzono absorpcję przy długości fali 400 nm stosując wodę jako odnośnik.

Roztwór wzorcowy przygotowywany był z wyprażonej koloidalnej krzemionki (Aerosil, firma Dequssa) rozpuszczonej na gorąco w 0,5n NaOH. Zasadowy roztwór krzemionki rozcieńczono do objętości 900 ml wodą destylowaną i zakwaszono 2n H₂SO₄ do pH ok. 1,5 i uzupełniano wodą do objętości 1 l. Wzorcowy roztwór krzemu zawierał 0,1 mg Si/ml. Roztwory robocze otrzymano przez odpowiednie rozcieńczenie wodą roztworu podstawowego. Określono stężenie amorficznej krzemionki dla próbek 1b, 2a i 2b. W przypadku próbki 2b zbadano dwie warstwy. W tym celu wypreparowano szarą warstwę zewnętrzną (I) i warstwę zawierającą kwarc z białym spoiwem (II) (wewnętrzna). Wyniki zestawiono w tab. 2.

Tabela 2

Zawartość amorficznej krzemionki w próbkach nawarstwień

| Nr próbki | Zawartość amorf. SiO ₂ % |
|-----------|--|
| 1b | 1,03 |
| 2a | 0,66 |
| 2b (I) | 3,57 |
| 2b (II) | 4,0 |

Analiza spektrograficzna

Badania wykonano w Inst. Chemii UMK na spektrografie kwarcowym typu Q-24. Celem badań było potwierdzenie wyników otrzymanych metodą chemiczną i mikrokryskaloskopową oraz zidentyfikowanie obecności innych pierwiastków, których obecności nie stwierdzono w poprzednich badaniach. Na podstawie widma emisyjnego stwierdzono we wszystkich badanych próbkach nawarstwień obecność następujących pierwiastków: Na, K, Ca, Si, Fe, Mg, Al, Cu — śl., Ti — śl.

Analiza próbek nawarstwień i podłoża kamiennego metodą spektrofotometrii w podczerwieni

Metodę spektrofotometrii w podczerwieni wykorzystano w celu stwierdzenia obecności minerałów ilastych w próbkach kamienia, na których osadzone były nawarstwienia oraz w nawarstwieńcach. Jednocześnie identyfikowano inne składniki (gips, krzemionkę, węglan wapnia).

Analizy wykonano⁷ na aparacie Specord 75 IR produkcji Carl Zeiss

⁷ Widma w badaniach spektrofotometrycznych IR wykonywał i interpretował mgr W. Domagalski z Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK.

Jena NRD w zakresach częstotliwości drgań promieniowania: 4000—3200 cm^{-1} , 2200—400 cm^{-1} i 4000—400 cm^{-1} .

Próbki pobrane z obiektu rozdrabniano w moździerzu i przesiewano przez sito o boku oczka 0,06 mm. Frakcję najdrobniejszą badano w postaci pastylek z bromkiem potasu (stężenie ok. 1% co odpowiada 2—3 mg dla 200—300 mg KBr). Ponieważ przypuszczano, że minerały ilaste mogą występować w próbkach nawarstwień w niewielkich ilościach i w związku z tym mogą nie być wykrywane, postanowiono dla pewnej liczby próbek dokonać rozdziału sedymentacyjnego w cieczach nośnych. Zastosowano alkohol izopropylowy i wodę destylowaną.

Przy ustaleniu optymalnych warunków procesu rozdziału sedymentacyjnego badaniom poddano próbki piaskowca gotlandzkiego (frakcja 0,06 mm). Ciecz sedymentacyjną stanowił alkohol izopropylowy. Po ręcznym wytrząśnięciu próbki piaskowca w alkoholu (badania prowadzono w małych próbkach) zawiesinę sedymentowano grawitacyjnie w czasie 5, 10, 15 i 30 sek. Dla podanych czasów sedymentacji użyto następujące ilości próbek piaskowca: 10, 20 i 30 mg.

Po zakończeniu sedymentacji roztwory odpipetowywano i odwirowywano w wirówce przy 3000 obr./min. w czasie 20 min. Analiza osadu w podczerwieni wykazała, że w wyniku procesu sedymentacji otrzymuje się frakcję piaskowca wzbogaconą o minerały ilaste i węglan wapnia. Minerale ilaste zidentyfikowano na podstawie pasm absorpcyjnych: 3695, 3650, 3625, 1038, 1010, 938, 910, 750, 690, 540, 470 cm^{-1} .

Zaobserwowano, że skład jakościowy i ilościowy nie zależał od ilości próbki poddanej zabiegowi sedymentacji (lecz nie należy przekraczać il. 10 mg), a optymalny czas sedymentacji wynosił 10—15 min.

Wyniki badań:

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono obecność minerałów ilastych w próbce piaskowca (badano kamień pochodzący z podmurówki fasady południowej). Zidentyfikowano pasma charakterystyczne dla minerałów ilastych: 3690, 3650, 3620, 1030, 1010, 935, 910, 540, 470 cm^{-1} . Natomiast w badanych próbkach nawarstwień pojawiały się pasma bardzo słabo zarysowane i w niepełnej liczbie lub w ogóle. I tak dla próbki 1b zidentyfikowano tylko pasma 3690, 1030 i 1010 cm^{-1} , dla 2a — nie stwierdzono obecności pasm charakterystycznych dla fazy ilastej, dla próbki 2b stwierdzono obecność pasm 3696, 3620, 1030, 1010, 910 cm^{-1} , a dla próbki 3 (nawarstwienie zewnętrzne piaskowca) — stwierdzono brak pasm charakterystycznych dla minerałów ilastych.

Wyniki świadczą o braku minerałów ilastych w badanych próbkach, ewentualnie występowanie ich w bardzo małej ilości w porównaniu ze zdrowym kamieniem, najprawdopodobniej na skutek wymycia i wietrzenia (dowodzi tego przykład próbki 3).

Termiczna analiza różnicowa (TAR)

Termiczna analiza różnicowa jest metodą pozwalającą na wykrycie efektów cieplnych towarzyszących przemianom fizycznym i chemicznym oraz pozwala rejestrować zmiany masy zachodzące w trakcie grzania próbek.

Na podstawie analizy z TAR określono temperatury efektów cieplnych, zmiany masy w charakterystycznych zakresach temperatur oraz składniki odpowiedzialne za obserwowane efekty.

Stosowano następujące warunki pomiaru:

masa próbki: 180 mg, 230 mg

TG 100 mg

T 1000°C

szybkość grzania: 10°C/min., w przyp. pr. 1b — 0,6°C/min.

DTA 250 μ V

DTG 500 μ V

tygiel platynowy, mały

atmosfera: powietrze

q = 2,5 mm/min (szybkość przesuwu taśmy).

Analizy wykonano dla próbek nawarstwień: 1b, 2a, 2b.

Na podstawie derywatogramów obliczono procentową zawartość gipsu w próbkach, ubytek masy ze spalania części organicznych (głównie sądzy) i pozostałość określoną, jako $R_2O_3 + SiO_2$. Wyniki zestawiono w tab. nr 3.

Stwierdzono bardzo dużą ilość gipsu w próbkach 1b i 2a, zdecydowanie mniejszą, choć istotną dla nawarstwienia w próbce 2b.

Tabela 3

Skład procentowy nawarstwień na podstawie TAR

| Nr próbki | Zawartość gipsu % wag. | Zawartość części org. % wag. | $R_2O_3 + SiO_2$ % wag. | Efekty termiczne — endoterm. + egzoterm. |
|-----------|------------------------|------------------------------|-------------------------|--|
| 1b | 81,75 | 5,1 | 13,15 | 127°C — 137°C — 420°C + 500°C + |
| 2a | 87,05 | 4,66 | 8,29 | 155°C — 162°C — 420°C + 490°C + |
| 2b | 35 | 2,6 | 62,4 | 150°C — 160°C — 435°C + |

Próbki z grupy 3 i 4 nie mogły być badane metodą Termicznej Analizy Różnicowej ze względu na ich rodzaj (nawarstwienia o charakterze wewnętrznym).

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania wskazują na niejednolity charakter nawarstwień osadzonych na badanym piaskowcu. Wyróżniono nawarstwienia o różnej grubości — od ułamków mm do 4 mm oraz osadzone w porach kamienia jako tzw. nawarstwienia wewnętrzne.

Zaobserwowano, iż bardziej rozwinięte formy, niekiedy przybierające postać tzw. „kalafiorów”, osadzone są w okolicach zapraw wapiennych łączących elementy z piaskowca oraz w miejscach osłoniętych przed wymywaniem. Na podmurówkach nawarstwienia mają charakter wewnętrzny. Kamień jest zniszczony, zwietrzały, o otwartych porach, w których osadziła się sadza. Ze względu na niemożliwość wyodrębnienia materiału nawarstwieniowego, badania w takich przypadkach ograniczono do analizy szlifów cienkich i analizy mikrokrystaloskopowej.

Nawarstwienia, których postać pozwalała na pobranie materiału do badań, analizowane były szerzej. Program badań obejmował dodatkowo analizę termogravimetryczną i spektroskopową w IR. Na podstawie otrzymanych derywatogramów z TAR obliczano procentową zawartość gipsu w próbkach, ubytek ze spalania części organicznych (sadza) oraz pozostałość nie ulegającą rozkładowi do 1000°C.

W trakcie analizy termicznej gips ulega dehydratacji dwustopniowo. Na różniczkowej krzywej termogravimetrycznej (DTG) pojawiają się dwa piki odpowiadające różniczkowej zmianie masy, którym towarzyszą dwa piki opisujące charakter zmian cieplnych w trakcie analizy. Krzywa TG rejestruje ubytek masy w trakcie grzania próbek do 1000°C. Pierwszy ubytek masy związany jest z dehydratacją 1,5 cząsteczki wody (w temperaturze ok. 160°C), drugi z 0,5 cząsteczki (w temperaturze ok. 180°C). Efekty cieplne towarzyszące tej dwustopniowej dehydratacji mają charakter endotermiczny. Derywatogramy gipsu wzorcowego mają stosunkowo dobrze rozdzielone, (choć nie całkowicie) piki odpowiadające dehydratacji wody. Natomiast w analizowanych nawarstwieńkach obserwuje się niższe temperatury dehydratacji gipsu oraz bardzo źle rozdzielone piki. W badaniach nawarstwień prowadzonych wcześniej kontrolowano, czy zawartość gipsu obliczona na podstawie TAR odpowiada ilości oznaczonej metodą klasycznej analizy chemicznej. Otrzymane wyniki były na tyle zbieżne, że pozwoliły uznać metodę Termicznej Analizy Różnicowej za właściwą.

Fakt słabego rozdzielenia się pików odpowiadających stopniowej dehydratacji wody i niższych w porównaniu z wzorcem temperatur, w których zachodzi ten proces, tłumaczy się występowaniem gipsu w nawarstwieńkach w postaci mikrokrystalicznej oraz obecnością innych

składników. Potwierdza to analiza petrograficzna szlifów cienkich, gdzie obserwowano w wielu przypadkach jedynie rozjaśnienia interferencyjne w postaci drobnych punktów dla nawarstwień, które w swoim składzie zawierały gips mikrokryształiczny.

Nawarstwienia, których głównym składnikiem poza krzemionką był gips, osadzone są na niezbyt dużej powierzchni badanego piaskowca. Przewagę stanowią nawarstwienia o charakterze wewnętrznym, które zostały szczegółowo opisane w analizie petrograficznej.

Również w przypadku tych nawarstwień w porach kamienia stwierdzono obecność mikrokryształitów gipsu obok detrytycznego kwarcu i sferolitów chalcedonowych. Obecność gipsu w nawarstwieniach na piaskowcach o lepiszczu krzemionkowo-ilastym dowodzi, jak istotny wpływ na ich powstawanie ma skażenie atmosfery tlenkami siarki, pyłami cementowymi i obecność zapraw wapiennych w obiekcie.

Zaprawy wapienne mogą być ważnym materiałem wyjściowym, z którego w skażonej atmosferze powstać mogą nawarstwienia gipsowe. Detrytyczny kwarc widoczny w strefach przypowierzchniowych kamienia, jak i w przeświecających miejscach w nawarstwieniu świadczy o zachodzących procesach wietrzeniowych badanego materiału. W szczelinach, pustkach powietrzeniowych i w nawarstwieniu obserwowano sferolity chalcedonowe powstałe na skutek krystalizacji z roztworu przesyconego krzemionką. O zachodzeniu zjawisk ponownej krystalizacji materiału wietrzeniowego świadczą obwódki regeneracyjne wokół ziarn kwarcu. Powolne osadzanie się omówionych składników nawarstwień i zachodzące procesy krystalizacji powodują, że nawarstwienia te są bardzo trudno usuwalne.

INVESTIGATION ON DEPOSITS ON STONE HISTORICAL OBJECTS

PART I — DEPOSITS ON SANDSTONES

Summary

In the present work, main deterioration agents and the factors influencing the composition and structure of deposits have been discussed. Appropriate methods have been characterized and the results of the following tests have been reported: petrographic analysis of stone, macro- and microscopic deposit samples; physico-chemical organoleptic and petrographic tests of thin slices.

Chemical composition was examined by means of chemical microcrystalloscopic, colorimetric and spectral analyses, IR spectrophotometry and derivative thermal analysis.

The experiments performed allowed to divide sandstone deposits into two groups: the inner type deposits and the outer type ones on the stone surface.

In the both types, the presence of gypsum was stated. In the outer deposits its content ranges from 35 to 87%. Except for gypsum, silica, aluminum and iron compounds and charcoal are present. Investigation will be continued and will also comprise limestone deposits examination.

Microstructural features of the both stones and their deposits by electron scanning microscope are planned to be included.