

# Mirowski, Ryszard

---

## Badania nad odsalaniem kamiennych obiektów zabytkowych

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 24 (291), 59-81

---

1994

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Technologii  
i Technik Malarskich

*Ryszard Mirowski*

## BADANIA NAD ODSALANIEM KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

### 1. WSTĘP

Celem podjętych prac była weryfikacja możliwości (zalet i wad) nowej proponowanej metody odsalania kamiennych obiektów zabytkowych w stosunku do metod dotychczas stosowanych.

Zasolenie kamiennych obiektów zabytkowych jest jednym z głównych czynników destrukcyjnych. Usunięcie z kamienia soli rozpuszczalnych w wodzie jest nieodzownym zabiegiem warunkującym pozytywny wynik dalszych zabiegów konserwatorskich. W dotychczasowej praktyce najczęściej stosowane są następujące metody odsalania:

- okłady (metoda swobodnej migracji soli do rozszerzonego środowiska),
- kąpiel statyczna,
- kąpiel dynamiczna,
- odsalanie pod ciśnieniem słupa wody,
- odsalanie pod próżnią,
- odsalanie pod działaniem pola elektrycznego,
- wymuszonej migracji do rozszerzonego środowiska.

#### **Metoda swobodnej migracji soli do rozszerzonego środowiska (okłady).**

Metoda ta jest najczęściej stosowana praktycznie, polega na nałożeniu na powierzchnię odsalanego kamienia grubych mokrych okładów i powolnym suszeniu. Analizując procesy zachodzące podczas jej stosowania należy zwrócić uwagę na następujące etapy:

- nasywanie wodą powierzchniowych warstw kamienia: w tym czasie woda z okładu wsiąka do kamienia, rozpuszcza sole i transportuje je w głąb;
- suszenie: podczas suszenia woda wprowadzona do porów kamienia (wraz z zawartymi w niej solami) przemieszcza się do okładu skąd paruje; sole zawarte w wodzie osadzają się w okładzie – poza obiektem.

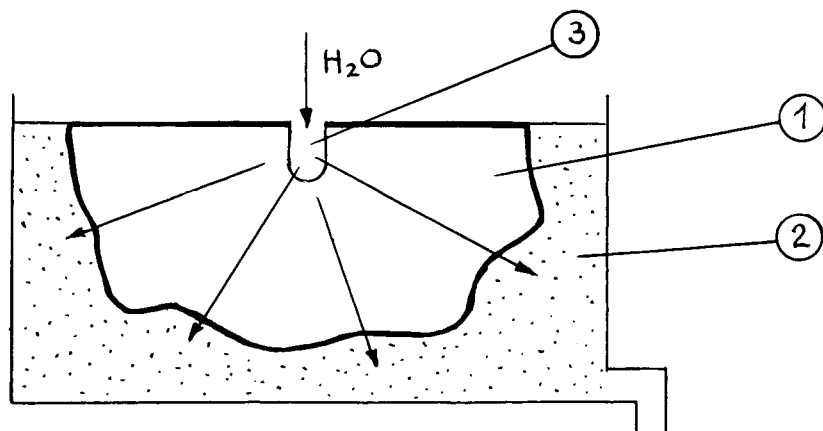
Zabieg powtarza się minimum trzykrotnie, ponieważ jednorazowe wykonanie go nie zapewnia wystarczającego odsolenia. Metoda jest pracochłonna i czasochłonna – może być skuteczna w przypadku kumulacji soli w powierzchniowych warstwach obiektu, jeśli jednak zasolenie rozmieszczone jest w całej masie kamienia, może być zawodna.

**Kąpiel statyczna** – metoda odsalania polegająca na umieszczeniu obiektu w zbiorniku, wypełnieniu go wodą i wymianie jej co pewien czas, aż do całkowitego usunięcia w ten sposób soli. Przechodzenie soli z obiektu do roztworu zewnętrznego następuje w rezultacie dyfuzji.

**Metoda kąpeli dynamicznej** różni się tylko o tym od wyżej opisanej, że wymiana wody, w której zanurzony jest obiekt, odbywa się w sposób ciągły. Obie metody są stosowane zwłaszcza do obiektów małych.

**Metoda odsalania pod ciśnieniem słupa wody** znana jest w dwóch odmianach <sup>1</sup>.

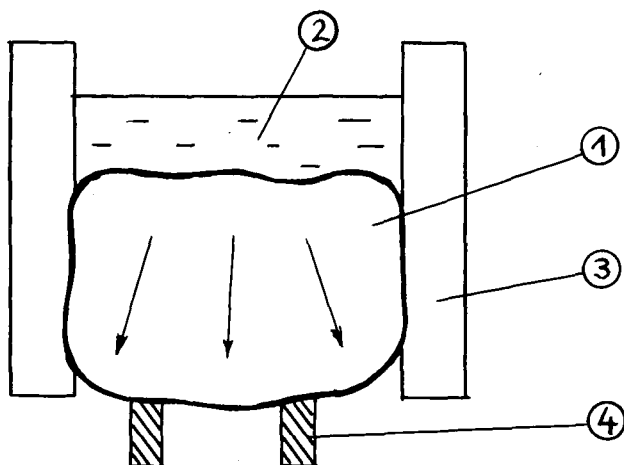
1. W obiekcie drąży się otwór, który połączony jest ze zbiornikiem wody. Cały obiekt z odsłoniętą powierzchnią górną umieszczony jest w łożysku piaskowym lub innym okładzie. Przechodząca pod ciśnieniem woda wytłacza ze struktury materiału rozpuszczalne sole. Schemat procesu przedstawia poniższy rysunek:



1. obiekt poddawany odsoleniu
  2. łożysko piaskowe
  3. wydrążony otwór, przez który włączana jest woda
- ← kierunek ruchu wody z solami

<sup>1</sup> *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, skrypt UMK, Toruń 1975, s. 119.

2. Drugą odmianę metody ilustruje następujący schematyczny rysunek:



1. odsalany obiekt
  2. woda
  3. izolacja powierzchni bocznych
  4. podpory pod obiektem
- ← kierunek ruchu wody z solami

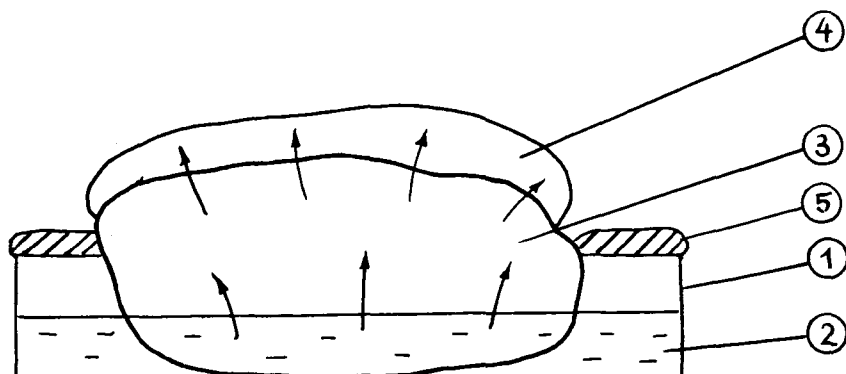
Metoda odsalania pod ciśnieniem słupa wody może stosunkowo łatwo przynieść zadowalające rezultaty w przypadku, gdy odsalane kamienie charakteryzują się dużą szybkością nasycania kapilarnego (przepuszczalnością). W przypadku kamieni drobnoporowatych dla uzyskania efektu przepchania i wytłoczenia wraz z wodą rozpuszczalnych soli konieczne jest zastosowanie wyższego ciśnienia. Uzyskać to można przez powiększenie słupa wody nad obiektem lub zastosowanie odpowiednich urządzeń mechanicznych. W tym przypadku jednak konieczne stają się bardziej skomplikowane urządzenia. Zaznaczyć jeszcze należy, że zastosowanie metody w wersji pierwszej wymaga uszkodzenia obiektu zabytkowego przez wydrążenie odpowiedniego otworu. W wersji drugiej problemem technicznym może być zapewnienie takiego dobrego kontaktu izolacji z bocznymi powierzchniami obiektu, aby uniemożliwić przepływ wody między obiektem a izolacją i zapewnić przepływ wody jedynie przez kapilary kamienia.

**Metody odsalania pod próżnią i przy udziale pola elektrycznego**<sup>2</sup> są próbami zastosowania różnych możliwości wymuszania ruchu wody lub soli w kapila-

<sup>2</sup> S. Skibiński, *Odsalanie kamiennych obiektów zabytkowych metodą elektrodializy membranowej*, Toruń 1984.

rach. Ze względu na trudności techniczne metody te nie mają większego zastosowania praktycznego.

**Metoda wymuszonej migracji** polega na częściowym zanurzeniu obiektu w wodzie i stałym ukierunkowanym jej przepływie przez kamień. Zasadę działania ilustruje następujący schematyczny rysunek:



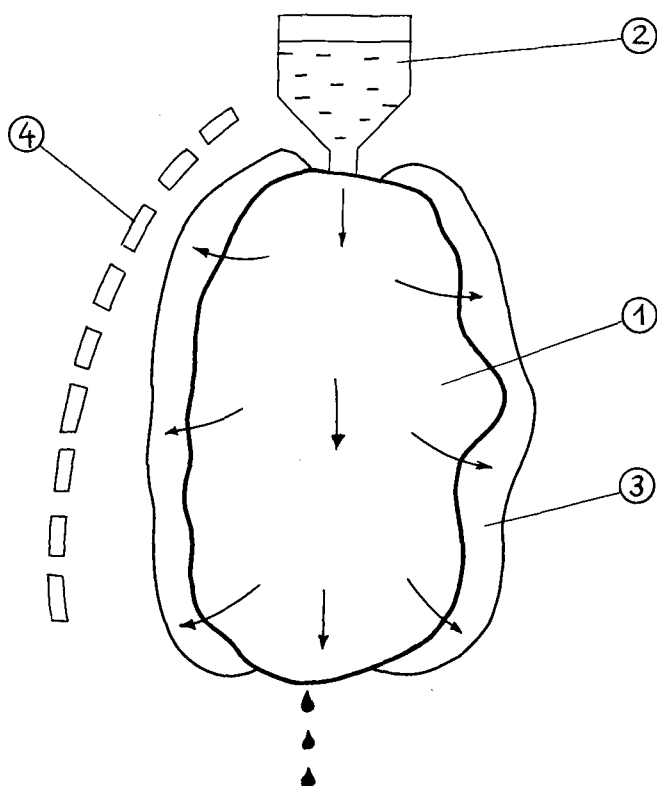
1. naczynie
  2. woda
  3. obiekt odsalany
  4. okład
  5. uszczelnienie
- ← główny kierunek ruchu wody i soli

Według literatury<sup>3</sup> – metoda pozwala na usunięcie prawie wszystkich soli z kamienia. Jest to metoda szybka i efektywna, ale konieczność zanurzenia części obiektu w zbiorniku z wodą ogranicza zakres jej stosowania. Metodę można zalecić dla obiektów ruchomych i niezbyt dużych.

Cytowane wyżej stwierdzenia, jakkolwiek słuszne, wymagają jednak pewnego omówienia. Metoda wymuszonej migracji może się sprawdzić praktycznie w przypadku obiektów o niezbyt dużych rozmiarach lub wykonanych z takiego materiału, w którym woda podciąga kapilarnie na dużą wysokość (kapilary o małych średnicach). Niewielkie podciąganie wody w materiałach o szerokich kapilarach może być niewystarczające do podciągnięcia jej na całą wysokość obiektu i dotarcia do okładu – co uniemożliwia wykonanie zabiegu. Wadą metody jest to, że woda podciągając kapilarnie w kamieniu musi pokonywać siłę przyciągania ziemskiego, hamującą jej ruch ku górze.

<sup>3</sup> *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, skrypt UMK, Toruń 1975, s. 118.

Istotą nowej proponowanej metody odsalania jest jak gdyby odwrócenie „do góry nogami” metody wymuszonej migracji. Uzyskuje się przez to sytuację podobną jak w metodzie odsalania pod ciśnieniem słupa wody. Zastosowanie specjalnych pojemników automatycznie dostarczających wodę w ilości potrzebnej do nasycania eliminuje konieczność drążenia w obiekcie otworu lub budowania specjalnych szczelnych powłok izolujących powierzchnie boczne. Zasadę działania proponowanej metody przedstawia następujący schematyczny rysunek:



1. obiekt
  2. zbiornik z wodą, automatycznie podający ilość wsiąkającą w kamień
  3. okład
  4. osłona przed zbyt szybkim wysychaniem
- ← kierunek przemieszczania się wody

Odsalanie kamieni szerokoporowatych odbywa się w trzech fazach:  
– nasycanie wodą,

- faza przepłukiwania,
- suszenie.

W przypadku kamieni o szerokich kapilarach (dużej przepuszczalności) nasycanie następuje stosunkowo szybko. Kapilary szerokie szybko wypełniają się wodą, ale nie mogą utrzymać zbyt dużego jej słupa. W sytuacji gdy nasycanie (dopływ wody) odbywa się od góry, ciecz wypływa dołem. Ponieważ dopływ wody w górnej części jest automatycznie dozowany w ilości wnikającej i wyciekającej z kamienia, uzyskuje się ciągły przepływ cieczy przez kapilary. Podciąganie cieczy w kapilarach ku górze zachodzi wbrew sile przyciągania ziemskiego. W proponowanej metodzie przy nasycaniu i przepłukiwaniu ruch (przepływ) cieczy w kapilarach odbywa się ku dołowi i siła przyciągania ziemskiego wspomaga go. Woda wnikająca, przepływająca i wypływająca z kapilar rozpuszcza sole i uzyskuje się efekty odsolenia. Opisanie procesy są charakterystyczne dla fazy nasycania i przepłukiwania, po nich następuje faza suszenia obiektu. Rozpoczyna się ona wraz z zakończeniem dopływu wody z górnego zbiornika. Kapilary, początkowo wypełnione wodą, tracą ją w rezultacie wypływu dołem i wysychania przez całą powierzchnię. Na tym etapie odsalania następuje ruch wody wraz z ewentualnie zawartymi w niej solami, ku powierzchni obiektu, konieczne jest więc wytworzenie na nich warstwy (okładu), gdzie sole będą kumulowane.

W przypadku kamienia o wąskich kapilarach nasycenie następuje stosunkowo wolno, ale możliwe jest utrzymanie w nich dużego słupa cieczy – czyli kapilary mogą utrzymać w sobie duży słup i ciecz z nich nie wypływa. Odsalanie może odbywać się jedynie dzięki przemieszczaniu się wody powodowanemu parowaniem z powierzchni. Ponieważ cechą charakterystyczną kamieni o wąskich kapilarach jest mała przepuszczalność (czyli mała zdolność transportu wody), jej parowanie z powierzchni okładu powinno być odpowiednio dostosowane.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. UŻYTE MATERIAŁY

Badania nowego sposobu odsalania (w porównaniu z dotychczas stosowanymi) postanowiono wykonać na próbkach kamieni o wymiarach  $8 \times 8 \times 6$  cm. Do badań użyto następujących kamieni:

- piaskowiec „Nietulisko”,
- piaskowiec „Żerkowice”,
- wapień „Pińczów”,
- wapień „Karsy”,
- cegła rozbiórkowa.

## 2.2. OKREŚLENIE WŁASNOŚCI PRÓBEK UŻYWANYCH DO BADAŃ

Przed rozpoczęciem badań oznaczono następujące właściwości próbek: nasiąkliwość wodą, ciężar objętościowy, porowatość, nasiąkliwość benzyną lakową.

Tabela 1  
Właściwości próbek kamieni używanych do badań

Rodzaj kamienia	Nasiąkliwość wodą %	Ciężar obj. g/cm <sup>3</sup>	Porowatość %	Nasiąkliwość ben. lakowej %
Pińczów	15,63	1,70	26,59	12,64
Karsy	21,34	1,52	32,34	16,78
Nietulisko	10,76	1,87	20,08	9,18
Żerkowice	6,77	2,03	13,74	5,39
Cegła	7,80	1,94	15,08	6,67

Szybkość nasycania kapilarnego określono za pomocą benzyny lakowej i metody nie niszczącej wg patentu polskiego nr 125 504. Średnią szybkość nasycania przedstawia tab. 2.

Tabela 2  
Średnia szybkość wnikania benzyny lakowej

Rodzaj kamienia	Szybkość wnikania cm <sup>3</sup> /h
Wapień pińczowski	9,0
Wapień z Kars	2,5
Piaskowiec „Nietulisko”	310,0
Piaskowiec „Żerkowice”	18,9
Cegła rozbiórkowa	6,1

W przypadku wapienia pińczowskiego, wapienia z Kars i piaskowca „Nietulisko” zaobserwowano dość zbliżone szybkości nasycania. W przypadku cegły i piaskowca „Żerkowice” różnice w szybkości nasycania kapilarnego poszczególnych próbek były większe. Wysznięto przypuszczenie, że wynika to z różnych właściwości konkretnych próbek. Aby wyjaśnić tę kwestię, dodatkowo określono szybkości nasycania kapilarnego tych właśnie próbek przez podciąganie. Uzyskane wyniki potwierdziły wniosek o niejednorodności właściwości użytych do badań próbek cegły i piaskowca „Żerkowice”.

## 2.3. WZBOGACENIE PRÓBEK SOLAMI ROZPUSZCZALNYMI W WODZIE

Próbki kamieni przeznaczone do badań o znanych właściwościach (tab. 1 i 2) nasycono solami. Zabieg wykonywano nasycając próbki przez częściowe, a następnie całkowite zanurzenie ich w wodnym roztworze soli. Użyto mieszaniny NaCl i Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w stosunku 1 : 1. Stosowano roztwór nasycony o tem-



peraturze około 90°C. Powyższe warunki nasycania zostały dobrane dla możliwie dużego nasycenia próbek solami rozpuszczalnymi w wodzie. Skuteczność zabiegu kontrolowano przez określenie przyrostu ciężaru próbek oraz szybkości nasycania kapilarnego i nasiąkliwości benzyną lakową.

Tabela 3  
Zawartość soli rozpuszczalnych w wodzie w próbkach kamieni (w gramach)

Nr pr.	Pińczak	Nr pr.	„Karsy”	Nr pr.	„Nietulisko”	Nr pr.	„Żerkowice”	Nr pr.	Cegła
1	45,4	16	37,2	31	26,2	61	23,5	46	17,9
2	40,1	17	38,5	32	22,8	62	24,0	47	22,4
3	43,8	18	39,2	33	33,9	63	19,4	48	20,9
4	44,9	19	39,4	34	43,2	64	22,4	49	26,6
5	39,0	20	43,2	35	35,7	65	23,4	50	11,7
6	43,3	21	38,1	36	27,3	66	24,2	51	26,8
7	39,0	22	36,6	37	31,5	67	24,6	52	16,4
8	41,8	23	41,4	38	36,0	68	23,7	53	24,4
9	40,5	24	37,8	39	32,1	69	13,6	54	18,4
10	42,4	25	39,4	40	27,9	70	12,3	55	21,1
11	38,5	26	43,0	41	27,0	71	26,4	56	21,4
12	39,3	27	39,8	42	26,0	72	14,6	57	22,9
13	37,1	28	43,7	43	32,1	73	16,7	58	11,9
14	42,5	29	36,8	44	27,9	74	25,4	59	15,4
15	41,1	30	38,6	45	30,6	75	20,3	60	25,3

Powyższe dane potwierdza następująca tabela, która pokazuje nasiąkliwość próbek po nasyceniu ich solami. Obecność soli w próbkach wpływa na obniżenie nasiąkliwości.

Tabela 4  
Nasiąkliwość benzyną lakową próbek po nasyceniu ich solami rozpuszczalnymi w wodzie (w %)

Nr pr.	Pińczak	Nr pr.	„Karsy”	Nr pr.	„Nietulisko”	Nr pr.	„Żerkowice”	Nr pr.	Cegła
1	2,32	16	1,49	31	0,07	61	1,43	46	2,07
2	3,20	17	4,04	32	0,98	62	1,41	47	1,04
3	3,47	18	3,02	33	0,07	63	0,07	48	2,33
4	1,53	19	4,80	34	1,12	64	0,08	49	2,29
5	0,91	20	3,67	35	0,07	65	0,87	50	2,47
6	3,97	21	5,04	36	1,00	66	0,50	51	2,21
7	3,26	22	4,95	37	0,43	67	0,08	52	1,91
8	1,05	23	1,86	38	0,42	68	0,87	53	1,67
9	1,01	24	1,70	39	0,44	69	2,42	54	2,24
10	3,11	25	3,91	40	0,07	70	2,08	55	1,87
11	3,12	26	3,14	41	1,47	71	0,14	56	2,22
12	3,74	27	3,56	42	0,07	72	1,61	57	1,75
13	2,21	28	2,62	43	0,07	73	0,87	58	3,08
14	2,99	29	2,88	44	0,22	74	0,31	59	3,07
15	0,74	30	3,97	45	0,07	75	0,59	60	2,24

Powyższe dane w porównaniu z tab. 1 świadczą, że w rezultacie nasycania próbek solami rozpuszczalnymi w wodzie nastąpiło ograniczenie nasiąkliwości benzyną lakową. Obniżenie to jest różne dla poszczególnych próbek i wynosi dla:

– wapienia pińczowskiego	70,5–93,2%,	średnio 81,1%,
– wapienia „Karsy”	70,6–90,7%,	średnio 79,9%,
– piaskowca „Nietulisko”	84,3–99,2%,	średnio 95,2%,
– piaskowca „Żerkowice”	58,3–98,6%,	średnio 83,5%,
– cegły rozbiórkowej	47,2–83,6%,	średnio 67,2%.

Wykonano również próby określenia szybkości nasycania kapilarnego benzyną próbek wzbogaconych solami. Uzyskano następujące rezultaty:

Tabela 5  
Średnia szybkość nasycania kapilarnego benzyną lakową  
próbek nasyconych solami

Rodzaj kamienia	Szybkość nasycania $\text{cm}^3/\text{h}$
Wapień pińczowski	2,3
Wapień „Karsy”	poniżej 0,5
Piaskowiec „Nietulisko”	3,3
Piaskowiec „Żerkowice”	3,4
Cegła	0,87

Przedstawione dane w porównaniu z tab. 2 świadczą o dużym ograniczeniu szybkości nasycania kapilarnego – trzeba je jednak traktować orientacyjnie, ponieważ podczas pomiaru benzyna nie tylko wsiąkała w głąb próbek, ale zaobserwowano również rozlewanie się i spływanie po powierzchni. Mimo tych zastrzeżeń widoczne jest wyraźnie, że zasolenie próbek ograniczyło szybkość wnikania benzyny lakowej.

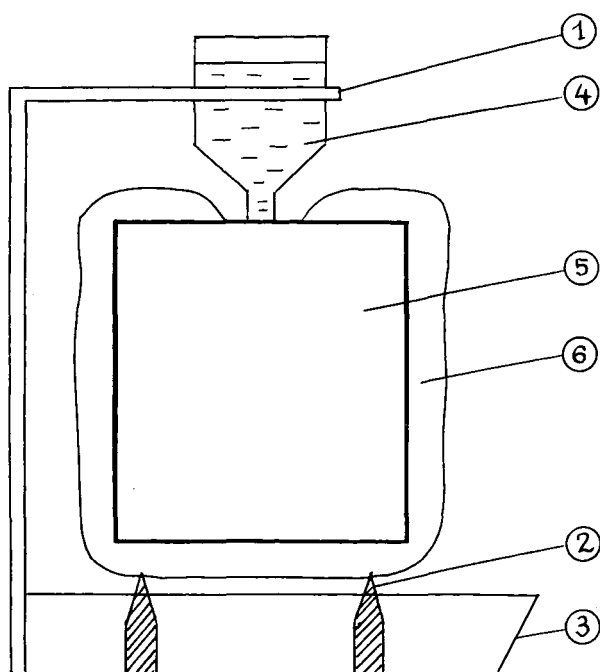
#### 2.4. PRÓBY USUWANIA SOLI ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE (ODSALANIE)

Podczas badań zastosowano trzy różne metody odsalania – dwie znane, a trzecią nową, której skuteczność i przydatność zostanie ustalona. **Pierwsza metoda odsalania polegała na zanurzeniu próbek w wodzie** i dyfuzji soli do roztworu. Do naczyń z polietylenu wkładano próbki i zalewano je 800 ml wody destylowanej. Probki były całkowicie zanurzone w wodzie. Po upływie 24 godz. pobierano 10 ml wody z rozpuszczonymi w niej solami i określano ich ilość przez odparowanie i ważenie. Resztę wody wylewano. Do naczyń wlewano następne 800 ml wody destylowanej i proces odsalania trwał dalej. Odsalanie kończono po trzykrotnym stwierdzeniu zerowej zawartości soli w roztworze.

**Drugą zastosowaną metodą odsalania były okłady** (metoda swobodnej migracji). Zasolone próbki obłożono na mokro ze wszystkich stron 16 warstwami waty celulozowej. Następnie pozostawiano próbki do wyschnięcia w temperaturze pokojowej na bagietkach ułożonych na blacie stołu. Trwało

to 7 dni. Usuwano okłady, próbki suszono w temp.  $105^{\circ}\text{C}$ , ważono je i dawano nowy okład.

Trzecią była **metoda płukania kapilarnego**. Jej działanie opisano i zaproponowano w końcowym fragmencie wstępu. Próby wykonywano na stanowiskach składających się z uchwytu podtrzymującego naczynie z wodą destylowaną, podstawy i zbiornika na wyciekającą wodę z solami. Schemat stanowiska przedstawiono na rysunku poniżej.



1. statyw podtrzymujący
2. podstawa
3. zbiornik dolny
4. pojemnik z automatycznie dozowaną wodą
5. próbka
6. okład odsalający

Naczynie do wody destylowanej miało pojemność  $340\text{ cm}^3$ , próbki były pokryte 16 warstwami waty celulozowej (z wyjątkiem miejsca, w którym następował kontakt naczynia z próbką). Efektywność odsalania określano na podstawie ilości soli w wodzie wyciekającej z próbki, skąd pobierano  $10\text{ cm}^3$  do oznaczenia ilości soli metodą grawimetryczną. W przypadku próbek drobnoporowatych, z których woda nie wyciekała, tylko odparowywała z powierzchni okładu, nie było możliwości obiektywnej oceny postępu odsalania podczas

jego przebiegu. O zakończeniu odsalania takich próbek zdecydowano po wprowadzeniu do nich (i odparowaniu) podobnej ilości wody, która była wystarczająca do odsolenia próbek szerokoporowatych (z których woda wyciekała). W rezultacie wykonanych prób okazało się, że odsalanie przebiegało w sposób następujący:

Tabela 6  
Efektywność odsalania w kąpeli statycznej

Rodzaj kamienia	Czas odsalania w dobach						
	1	4	10	20	42	49	54
	Ilość usuniętych soli w %						
„Nietulisko”	87	97,9	98,9	100			
„Żerkowice”	75	94,2	98,2	100			
Pińczak	45,9	69,3	84,8		100		
„Karsy”	43,6	67,0	83,9				100
Cegła	45,1	60,6	77,8			100	

Uzyskane rezultaty świadczą, że najefektywniej proces odsalania w kąpeli statycznej zachodzi w początkowej fazie, następnie wyraźnie szybkość odsalania zmniejsza się. Można to tłumaczyć tym, że dominująca ilość soli kumuluje się w pobliżu powierzchni. Usuwanie soli na drodze dyfuzji z głębiej położonych i wąskich kapilar jest utrudnione i wpływa na wydłużenie czasu odsalania.

Tabela 7  
Efektywność odsalania metodą swobodnej migracji

Rodzaj kamienia	Liczba okładów (1 okład = 7 dób)				
	I	II	III	IV	V
	Ilość usuniętych soli w %				
„Nietulisko”	82,8	104,2	—	—	—
„Żerkowice”	75,0	98,2	100,2	—	—
Pińczak	34,1	45,9	65,7	80,0	91,7
„Karsy”	—	27,3	34,9	47,9	59,5
Cegła	58,8	73,1	83,7	92,6	100,7

Próbki piaskowca „Nietulisko” po dwukrotnym (w czasie 14 dób) wykonaniu okładów zostały pozbawione soli w 100%. W tym samym czasie z piaskowca „Żerkowice” usunięto 98,2% soli, z cegły 73,1%, z pińczaka 45,9%, a z wapienia „Karsy” tylko 27,3%. Zaobserwowano, że próbki piaskowca „Nietulisko” po drugim okładzie, „Żerkowice” po trzecim, a cegły po piątym utraciły więcej masy, niż zawierały rozpuszczalnych soli. Spowodowane to zostało osypywaniem się powierzchni próbek, zwłaszcza w pobliżu narożników. Osypywanie się narożników zauważono również na próbkach wapienia pińczowskiego. To

zjawisko zamazuje efektywność odsalania i unacocnia dużą czułość tej metody odsalania na warunki suszenia.

Tabela 8  
Efektywność odsalania metodą kapilarnego płukania

Rodzaj kamienia	Ilość porcji wody wprowadzonej (1 porcja = 340 ml)				
	I	II	III	IV	V
	Ilość usuniętych soli w %				
„Nietulisko”	88,2	98,2	99,7	100,0	
„Żerkowice”	55,0	80,7	90,7	93,2	99,9

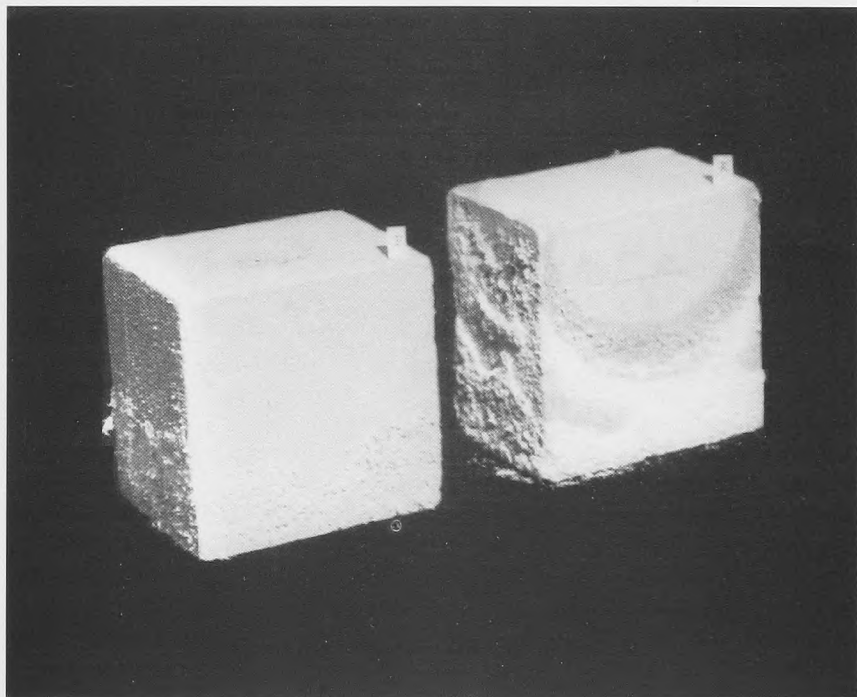
Próbki cegieł odsalane metodą kapilarnego przepłukiwania nie zachowywały się tak jednoznacznie jak piaskowiec „Nietulisko” i „Żerkowice”. Po rozpoczęciu odsalania zauważono, że niektóre próbki przepuszczają wodę (tzn. po całkowitym nasyceniu wycieka z nich woda), inne natomiast zdolne były utrzymać wodę w kapilarach. Potwierdza to wniosek o niejednakowych właściwościach poszczególnych próbek sformułowany pod tab. 2.

W trakcie kapilarnego przepłukiwania przez próbki przepuszczono od 4 do 9 porcji wody. Z uwagi na to, że do odsolenia piaskowca „Nietulisko” wystarczyły cztery porcje wody, uznano, że przepuszczona przez próbki ilość wody powinna być wystarczająca. Przerwano płukanie i grawimetrycznie oznaczono skuteczność zabiegu. Stwierdzono, że uzyskano stuprocentowe odsolenie próbek. Z uwagi na mniejszą przepuszczalność cegieł niż w przypadku piaskowca „Nietulisko” czas trwania zabiegu był wielokrotnie dłuższy – odsalanie trwało 40 dób.

Podczas odsalania próbek wapienia pińczowskiego nie obserwowano wyciekania wody, cały proces polegał na transporcie wody z kapilar ku powierzchni okładu i następnie na wysychaniu. Proces w porównaniu z próbkami piaskowców odbywał się dość wolno – świadczyć o tym może tempo ubywania wody z naczyń. Cała zawartość naczynia (340 cm<sup>3</sup>) wsiąkała w próbkę w czasie 7–8 dni. W trakcie odsalania nie było możliwości obiektywnej oceny postępu tego procesu. Wizualnie tylko obserwowano pojawianie się kryształków soli na powierzchni okładu. Zachodziła możliwość, że z powodu pojawienia się w okładzie stosunkowo dużej ilości soli mogła ona spowodować zmniejszenie szybkości odparowywania wody. Wobec powyższego postanowiono po 20 dobach zmienić okład odsalający na nowy. Wykorzystano okazję do oznaczenia metodą grawimetryczną ilości soli w próbkach. Następnie dalej prowadzono odsalanie tak jak poprzednio. Ocenę postępu odsalania powtórzono jeszcze po następnych 20 dobach. Uzyskano następujące rezultaty:

- po I okresie usunięto 88,9% soli,
- po II okresie usunięto 99,6% soli.

Efekty odsalania metodą przepłukiwania kapilarnego próbek wapienia „Karsy” były podobne do wapienia pińczowskiego. Ponieważ jednak przepuszczalność tego materiału oceniana na podstawie szybkości nasycania kapilarnego jest wyraźnie mniejsza (patrz tab. 2), szybkość zachodzenia procesu jest również wyraźnie mniejsza. Widocznym tego wyrazem było wolniejsze ubywanie wody z naczyń, w których próbki są nasycane. Ubywanie wody z naczyń było około dwukrotnie wolniejsze niż w przypadku próbek wapienia pińczowskiego. Mała przepuszczalność próbek decydowała o tym, że szybkość wysychania w danych warunkach suszenia była większa. Nastąpiło przeschnięcie okładu i krystalizacja soli bezpośrednio pod nim, na powierzchni próbek. Zjawisko to wystąpiło zwłaszcza w tych częściach próbek, gdzie transport wody był niewystarczający. Stan taki zadokumentowano na fot. 1 – gdzie widać, jak po zdjęciu okładu sole wykrystalizowały na powierzchni próbki.



Fot. 1. Sole, które wykrystalizowały pod warstwą okładu na powierzchni wapienia „Karsy” w miejscach, gdzie transport wody był niedostateczny

Aby poprawić ten nieprawidłowo zachodzący proces suszenia, a zatem odsalania, na powierzchnię okładu odsalającego nałożono paski folii, których

zadaniem było zmniejszenie ilości odparowującej wody przez ograniczenie powierzchni parowania. Miało to za zadanie dostosować ilość wody odparowującej z próbek do możliwości jej transportu (przepuszczalności). Oceny skuteczności odsalania dokonano analogicznie jak przy wapieniu pińczowskim:

- po I okresie usunięto 33,5% soli,
- po II okresie usunięto 81,7% soli,
- po III okresie usunięto 88,4% soli.

W ciągu trzech dwudziestodobowych okresów suszenia usunięto prawie 90% soli zawartych w próbkach.

## 2.5. BADANIE SKUTECZNOŚCI ODSALANIA

Po zakończeniu odsalania próbek oznaczono ponownie szybkości nasycania kapilarnego benzyną lakową. Rezultaty podaje tab. 9.

Tabela 9

Średnia szybkość wnikania kapilarnego benzyny lakowej do badanych próbek po zakończeniu odsalania

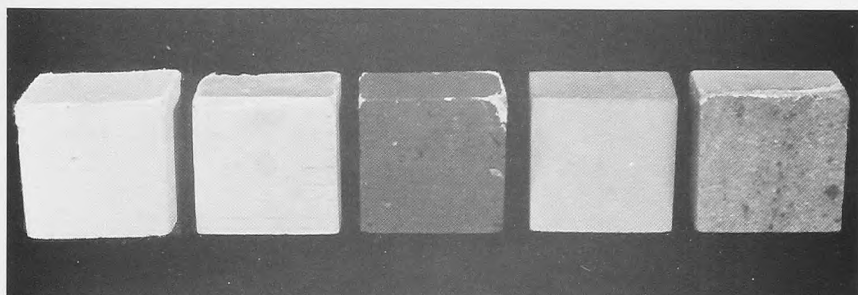
Rodzaj kamienia	Szybkość wnikania kapilarnego cm <sup>3</sup> /h
Wapień pińczowski	9,1
Piaskowiec „Nietulisko”	326,0
Piaskowiec „Żerkowice”	21,0
Cegła	5,4

W porównaniu z tab. 5, ilustrującą ograniczenie szybkości nasycania kapilarnego spowodowane obecnością soli, stwierdzona powyżej szybkość nasycania jest zbieżna lub bardzo zbliżona do szybkości nasycania charakterystycznej dla kamieni bez soli (tab. 2).

Z powodu nieuzyskania całkowitego odsolenia w ciągu 60 dni próbek wapienia „Karsy” – nie wykonywano pomiarów szybkości ich nasycania kapilarnego.

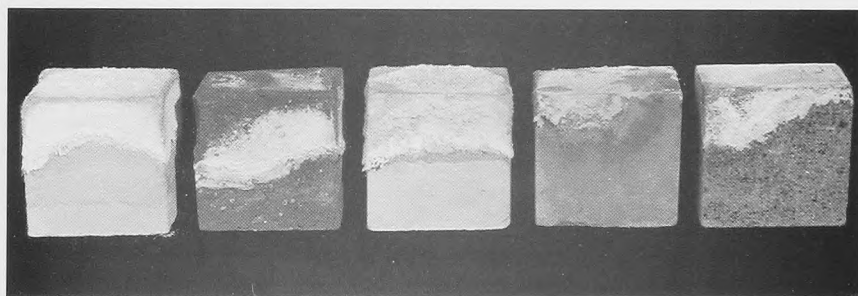
Celem definitywnego stwierdzenia i zadokumentowania skuteczności odsalania badanych próbek postanowiono wykonać dodatkowe próby. Odsalane trzema metodami próbki po zakończeniu procesu odsalania poddano testowi, celem którego było ewentualne uwidocznienie rozpuszczalnych soli zawartych w próbkach. Zastosowano metodę wymuszonej migracji, ale bez okładów. Uzyskane rezultaty zadokumentowano na fot. 2, 3 i 4.

Fotografia 2 przedstawia sole pozostałe w próbkach po zakończeniu odsalania metodą dyfuzji (kąpieli). Próbki ustawione są w następującej kolejności: pińczak, „Karsy”, cegła, „Nietulisko” i „Żerkowice”. Na górnych krawędziach i narożnikach (z wyjątkiem piaskowca „Nietulisko”) widoczne są niewielkie, ale wyraźne, białe wykwity soli. Niewielka ilość soli świadczy o dość dużej skuteczności odsalania metodą dyfuzji (kąpieli).



Fot. 2. Sole pozostałe w próbkach po zakończeniu odsalania metodą dyfuzji (kąpieli). Próbki w kolejności od lewej: wapień „Pińczów”, „Karsy”, cegła, piaskowiec „Nietulisko” i „Żerkowice”

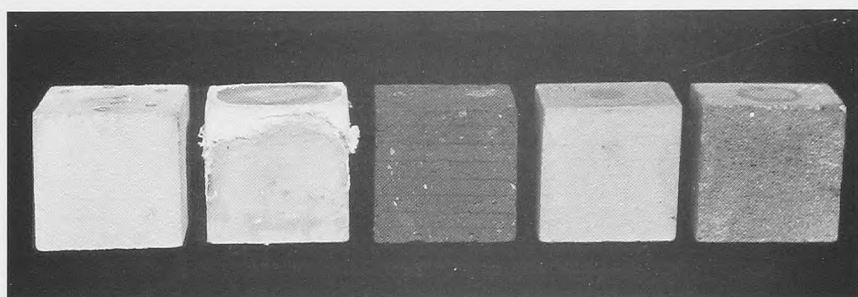
Fotografia 3 przedstawia sole pozostałe po zakończeniu odsalania próbek metodą swobodnej migracji (okładów). We wszystkich przypadkach pozostały w próbkach wyraźne, a nawet znaczne, ilości soli. Wynik świadczy więc o niewystarczającej skuteczności odsalania próbek metodą swobodnej migracji (okładów).



Fot. 3. Sole pozostałe w próbkach po zakończeniu odsalania metodą swobodnej migracji (okładów). Kolejność próbek jak na fot. 2

Fotografia 4 przedstawia natomiast skuteczność odsalania metodą przepłukiwania kapilarnego. Wszystkie próbki, z wyjątkiem wapienia „Karsy”, nie wykazują śladów obecności soli. W przypadku próbki z wapienia „Karsy” potwierdził się wcześniej sformułowany wniosek o niepełnym odsoleniu – mimo stosunkowo długiego trwania odsalania, które przerwano zostało po 60 dobach.





Fot. 4. Próbkę w kolejności jak na fot. 2 i 3 po odsalaniu metodą płukania kapilarnego. Z wyjątkiem wapienia „Karsy” nie wykazują obecności nawet śladów soli. W przypadku wapienia „Karsy” potwierdził się wniosek o niepełnym odsoleniu spowodowanym za krótkim trwaniem zabiegu, mimo że zabieg trwał 60 dób

#### 2.6. PRÓBY ODSALANIA METODĄ KAPILARNEGO PRZEPLUKIWANIA KAMIENIA POCHODZĄCEGO Z OBIEKTU ZABYTKOWEGO

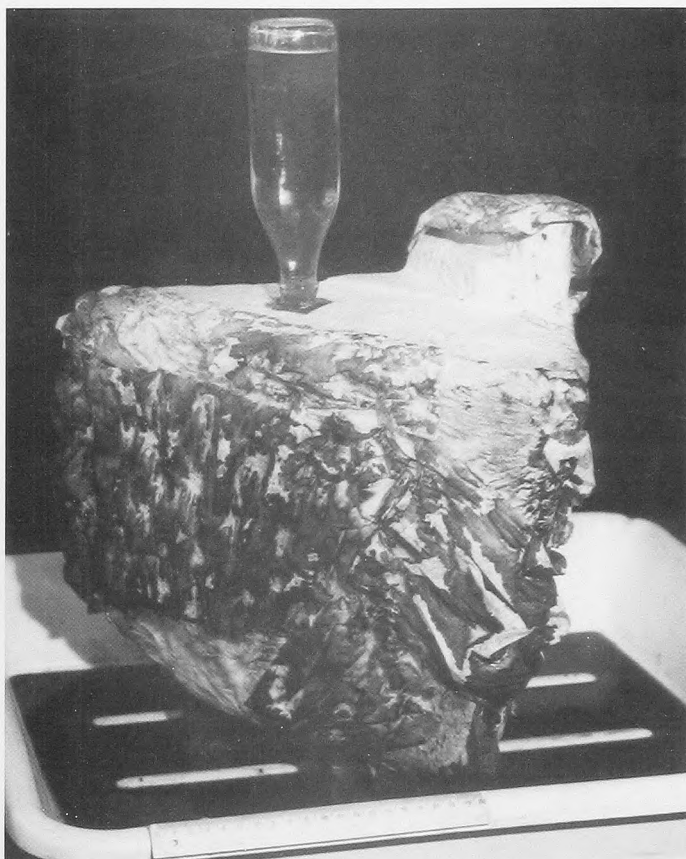
Do prób wybrano fragment piaskowca pochodzący z konstrukcji wykusza na elewacji wschodniej Ratusza Staromiejskiego we Wrocławiu. Fragment ten miał wymiary około  $30 \times 30 \times 40$  cm. Stan zachowania fragmentu był na ogół dobry – nie stwierdzono objawów dezintegracji, szczelin ani mikropęknięć. Stwierdzono natomiast obecność uszkodzenia typu mechanicznego pochodzącego najprawdopodobniej z czasów wojny – w postaci wgłębienia jak od pocisku. Powierzchnie zewnętrzne miały zmienioną barwę w stosunku do jasnej oryginalnej powierzchni kamienia. Pokryte były szarymi, brunatnymi, a nawet czarnymi nawarstwieniami. Ponadto w powierzchniowych (grubości kilku cm) warstwach kamienia zawarta była brunatna substancja o nieznanym składzie i pochodzeniu zmieniająca oryginalną jego barwę. Obecność tej substancji była charakterystyczna także dla innych fragmentów kamieniarki Ratusza. Z wykonanych prostych badań i prób wynika, że jest to substancja łatwo rozpuszczalna w wodzie.

Fragment kamienia z Ratusza wybrano również dlatego, że substancja, którą zamierzano usunąć z kamienia, miała kolor ciemnobrunatny i jej migracja do okładu wykonanego z waty celulozowej o kolorze białym była łatwo widoczna – nawet nie uzbrojonym okiem. Sole rozpuszczalne w wodzie, zazwyczaj usuwane podczas odsalania, są białe i dlatego niewidoczne na tle również białego okładu. Przystępując do stosowania metody kapilarnego płukania, wstępnie oczyszczono powierzchnie obiektu szczotką i wodą bieżącą. Usunięto tak nawarstwienia powierzchniowe, ale nie dało się usunąć w ten sposób opisanej wyżej brunatnej substancji zawartej w powierzchniowych warstwach. Dalsze



Fot. 5. Fragment kamienia z obiektu zabytkowego. Stan przed oczyszczeniem.  
Widoczne ciemne nawarstwienia powierzchniowe

próby usunięcia z kamienia brunatnej substancji wykonano z zastosowaniem metody przepłukiwania kapilarnego. W tym celu w kuwecie ustawiono fragment kamienia na odpowiednich podstawkach i rozpoczęto nawilżanie wodą destylowaną z umieszczonych na wierzchu pojemników. Po całkowitym nasyceniu nałożono okład składającą się z 16 warstw waty celulozowej. Nawilżanie prowadzono nadal zmieniając sukcesywnie puste pojemniki na wypełnione wodą. Zaobserwowano, że powierzchnia białego okładu zaczęła się zabarwiać na brązowo i ciemnobrunatno. W dolnej części kamienia zaobserwowano wyciekanie ciemnobrunatnej (kolor podobny do esencji herbacianej) cieczy, która gromadziła się w kuwecie. Pojemniki zmieniano codziennie w ciągu 20 dni. W tym czasie wyciekająca ciecz stopniowo pojaśniała i zmniejszyła się intensywność barwy. Przerwano nasycanie kamienia wodą i pozostawiono w warunkach pokojowych do wyschnięcia. Uzyskane efekty zadokumentowano na fot. 5, 6, 7.



Fot. 6. Fragment z fot. 5 w trakcie wykonywania płukania kapilarnego. Widoczny okład z waty celulozowej z osadzającą się na nim brunatną substancją migrującą z kamienia. Na dnie kuwety widoczna jest woda, która wyciekła z kamienia, z rozpuszczoną w niej brunatną substancją

### 3. OMÓWIENIE UZYSKANYCH REZULTATÓW BADAŃ

W trakcie wykonywanych badań stwierdzono, że metodą kąpieli statycznej uzyskano następującą efektywność odsalania: po czterech cyklach (dobach) usunięto z próbek:

– piaskowca „Nietulisko”	97,9% soli,
– piaskowca „Żerkowice	94,2% soli,
– wapienia z Pińczowa	69,3% soli,
– wapienia z Kars	67,0% soli,
– cegły rozbiórkowej	60,6% soli.



Fot. 7. Fragment kamienia z fot. 5 po wykonaniu oczyszczania i odsalania metodą płukania kapilarnego

Całkowite odsolenie uzyskano po odsalaniu w czasie:

– „Nietulisko”	20 dób,
– „Żerkowice”	20 dób,
– pińczak	42 dób,
– „Karsy”	54 dób,
– cegła	49 dób.

Efektywność odsalania metodą swobodnej migracji do rozszerzonego środowiska podczas pierwszego okładu była następująca:

– „Nietulisko”	82,8%,
– „Żerkowice”	75,0%,
– pińczak	34,1%,
– „Karsy”	— ,
– cegła	58,8%.

Całkowite odsolenie próbek uzyskano po wykonaniu następującej liczby okładów:

- „Nietulisko”            - 2,
- „Żerkowice”           - 3,
- cegła                     - 5.

Pięciokrotne wykonanie okładów na próbkach wapienia pińczowskiego pozwoliło usunąć 91,7% soli, a w wapieniu „Karsy” około 59,3%.

Z wykonanych prób zastosowania metody przepłukiwania kapilarnego do odsalania kamieni wynika następująca efektywność. Całkowite odsolenie uzyskano:

- „Nietulisko”            - po 4 dobach,
- „Żerkowice”           - po 20 dobach,
- cegła                     - po 40 dobach,
- pińczak                 - po 40 dobach usunięto 99,6% soli,
- „Karsy”                 - po 60 dobach usunięto 88,4% soli.

Należy porównać efektywność odmiennych metod. Porównanie będzie prawidłowe, gdy wielkość próbek i stopień zasolenia będzie podobny, konieczne jest także, aby próbki były wykonane z tego samego materiału. Warunki takie starano się zapewnić w trakcie wykonywanych doświadczeń. Widoczne różnice zaobserwowano w przypadku piaskowca „Nietulisko”:

- metodą kąpieli statycznej uzyskano w ciągu dwu dób usunięcie około 95% soli rozpuszczalnych,

- podczas stosowania metody swobodnej migracji w rezultacie wykonania dwukrotnego okładu uzyskano całkowite odsolenie stwierdzone metodą gravimetryczną, ale zaprzeczają temu wykonane próby, których rezultaty przedstawia fot. 3,

- metodą płukania kapilarnego po przepuszczeniu przez próbkę około 680 cm<sup>3</sup> wody, co trwało poniżej dwu dób, uzyskano usunięcie soli w ilości około 98%.

Podkreślić należy, że czas, w którym uzyskano powyższe rezultaty, to dwie doby w przypadku kąpieli i kapilarnego płukania. Dwukrotne zastosowanie okładów wymagało natomiast 14 dób (suszenie odbywało się w warunkach normalnych).

Wyraźnie podkreślić należy, że rezultaty te uzyskano na stosunkowo małych próbkach. Skuteczność kąpieli statycznej będzie malała wraz ze zwiększaniem wielkości odsalanego obiektu. Skuteczność odsalania metodą swobodnej migracji (w kąpieli) będzie również malała w przypadku, gdy zasolenie obiektu rozmieszczone będzie nie tylko w strefie przypowierzchniowej, ale i w głębszych warstwach.

W metodzie kapilarnego przepłukiwania wielkość odsalanego obiektu nie wpływa w takim stopniu na szybkość zakończenia procesu. Jedynie samo nasycanie i suszenie dużego obiektu trwa odpowiednio dłużej. Z wykonanych

prób zadokumentowanych na fot. 2, 3 i 4 wynika, że w próbkach odsalanych w kąpeli statycznej pozostały niewielkie ilości szkodliwych soli. Na fotografii widoczne one są w postaci wykwitów białych lub rdzawego zabarwienia na narożnikach i krawędziach.

Próbki odsalane metodą swobodnej migracji (okłady) – mimo stwierdzenia metodą grawimetryczną odsolenia – zachowały poważne ilości soli. Tłumaczyć to można wpływem procesów zachodzących podczas odsalania, dezintegrujących krawędzie i narożniki próbek. Ubytek masy powodowany w ten sposób utrudnia obiektywną ocenę postępów odsalania. Wynika z tego, że procesy zachodzące podczas odsalania metodą swobodnej migracji w nie sprzyjających warunkach mogą niekorzystnie wpływać na stan zachowania powierzchni kamienia.

Metoda odsalania przez kapilarne płukanie, jak to widać na fot. 4, pozwoliła usunąć z próbek szkodliwe sole całkowicie i nie spowodowała uszkodzeń próbek. Próba wykonana na wapieniu pińczowskim świadczy, że uzyskano całkowite odsolenie. W przypadku wapienia „Karsy” uwidoczniła się obecność soli w próbkach – ale fakt ten stwierdzony był wcześniej również metodą grawimetryczną. Uzyskany rezultat świadczy jedynie, że 60-dobowe odsalanie próbek, ze względu na drobnoporowatą budowę wapienia, okazało się za krótkie.

Najsukuteczniej proces zachodzi w materiałach szerokoporowatych (jak np. piaskowiec „Nietulisko”) – ich duża przepuszczalność sprzyja szybkiemu nasycaniu, a wielkość kapilar nie pozwala na utrzymanie dużego słupa cieczy. Inne materiały o węższych kapilarach – o mniejszej szybkości nasycania kapilarnego, w których nie następuje samoczynne wyciekanie wody – odsalają się znacznie wolniej. Czy próbki (obiekty) są w stanie utrzymać w kapilarach wodę, czy też woda z nich wycieka – jest to bardzo ważną cechą ponieważ decyduje o podstawowym, głównym mechanizmie, jaki zachodzi podczas odsalania. Kamienie, z kapilar których wycieka woda, odsalane są głównie dlatego, że sole rozpuszczają się w wodzie i wraz z nią wyciekają na zewnątrz. Próbki (obiekty) mogące zatrzymać wodę w swych kapilarach odsalają się dlatego, że woda wypełniająca kapilary rozpuszcza w sobie sole, a następnie na skutek wysychania przemieszcza się ku powierzchni, skąd paruje. Obecność okładu na powierzchni powoduje, że woda paruje z powierzchni okładu, a sole w niej zawarte osadzają się w okładzie (tzn. już poza próbka lub obiektem).

O przebiegu odsalania decydują właściwości okładu. Okład charakteryzujący się mniejszą przepuszczalnością wody niż oryginalny kamień będzie działał opóźniająco, hamując na wysychanie i odsalanie – będzie tzw. „wąskim gardłem” procesu. Prawidłowy okład odsalający nie powinien utrudniać transportu wody, lecz go w możliwie maksymalny sposób zwiększać (przyśpieszać). Podstawowym warunkiem takiej sytuacji będzie większa przepuszczalność dla wody okładu niż kamienia. Warunek ten spełniany jest zazwyczaj przez watę

celulozową, która jest najczęściej stosowanym materiałem do wykonywania okładów odsalających.

Drugim czynnikiem wpływającym na odsalanie jest szybkość parowania (ilość wody odparowującej z powierzchni okładu). Na ilość wody odparowującej z powierzchni okładu można wpływać przez:

- zwiększenie powierzchni okładu,
- obniżenie wilgotności względnej otoczenia,
- podwyższenie temperatury,
- wymuszenie ruchu powietrza w otoczeniu obiektu.

Przez te czynniki można wpływać na szybkość suszenia, ale tylko do momentu, w którym przepuszczalność kamienia będzie zrównoważona wysychaniem. Sytuacja równowagi, w której maksymalna ilość wody, jaka może być przepuszczona przez kamień, w tym samym czasie odparowuje – jest sytuacją optymalną.

Zwiększenie wysychania ponad możliwość transportu wody z wnętrza kamienia jest możliwe, ale niekorzystne. W sytuacji takiej następuje wyschnięcie powierzchni okładu – parowanie może wtedy odbywać się wewnątrz okładu lub nawet, co gorzej, na powierzchni kamienia. Odparowywanie wody wewnątrz okładu nie jest groźne, bo sole osadzają się w jego wnętrzu – ale jest niekorzystne, bo zmniejsza się szybkość parowania. Warstwa suchego okładu działa jako warstwa izolująca, utrudniająca parowanie. Wyschnięcie okładu w całej jego grubości jest groźne, ponieważ sole wydzielają się wtedy na granicy kamienia i okładu lub w powierzchniowej warstwie kamienia i krystalizując tam mogą niszczyć kamień.

Ograniczenie szybkości parowania poniżej możliwości transportu wody przez materiał porowaty obiektu powoduje wydłużenie procesu odsalania względem optymalnego. Jest to zjawisko niekorzystne, ale o wiele bardziej bezpieczne niż zbyt szybkie suszenie. Nasycenie i odsalanie kamieni o większych kapilarach jest oczywiście wolniejsze niż szerokoporowatych, ale odsalanie takich kamieni innymi metodami również jest wolniejsze i trudniejsze. Można sformułować ogólną prawidłowość, że łatwość i szybkość odsalania kamieni jest proporcjonalna do przeciętnych średnic kapilar. Kamienie o szerokich kapilarach można odsolić łatwo i szybko, natomiast im kapilary są drobniejsze, tym problemy z odsalaniem bardziej się komplikują (efektywność procesu spada, a czas odsalania wydłuża się).

Orientacyjnie o powyższych cechach kamieni porowatych można wnioskować po szybkości nasycania kapilarnego wodą, określonej metodą nie niszczącą według patentu polskiego nr 125 504.

Metoda kapilarnego przepłukiwania pozwala wykonać odsalanie jednym zabiegiem. Jeden raz nasycy się obiekt wodą, płucze się go kapilarnie i jeden raz suszy. Uzyskuje się oszczędność waty celulozowej i gwarancję całkowitego odsolenia.

W przypadku odsalania kamieni szerokoporowatych istnieje możliwość łatwej kontroli skuteczności odsalania metodą nie uszkadzającą obiektu. Wystarczy pobrać określoną ilość ( $\text{cm}^3$  lub kropli) wody wyciekającej z obiektu i oznaczyć zawartość soli. Można stosować metody chemiczne, konduktometryczne, grawimetryczne lub inne. Proces odsalania kamieni o wąskich kapilarach jest trudniejszy do obiektywnej kontroli. O prawidłowym przebiegu odsalania (suszenia) świadczyć może widoczne pojawienie się na powierzchni oskładu krystalizujących soli i równomierne wsiąkanie wody w obiekt.

#### 4. WNIOSKI

Nowa zaproponowana metoda odsalania jest w pełni skuteczna w zastosowaniach laboratoryjnych – na próbkach, jak i w przypadku kamieni pochodzących z obiektu zabytkowego.

Stosując nową metodę uzyskuje się gwarancję całkowitego odsolenia obiektu. Najlepiej sprawdza się podczas odsalania obiektów wykonanych z kamieni szerokoporowatych. Może być również stosowana, gdy obiekt wykonany jest z materiału drobnoporowatego. Metoda jest prosta w działaniu i stosowaniu, oszczędna ze względu na małą pracochłonność i na zużycie materiałów – waty celulozowej i wody destylowanej. Metoda może być stosowana w warunkach terenowych, zwłaszcza do niezbyt dużych obiektów wolno stojących lub zdemontowanych.

Wykonane badania unaoczyli również, w jak dużym stopniu właściwości kamieni (takie jak średnice kapilar i szybkość nasycania kapilarnego) wpływają na szybkość procesu odsalania. Cecha ta decyduje o szybkości procesu odsalania niezależnie od zastosowanej metody odsalania.

Opracowanie nowej metody odsalania i sprawdzenie jej praktycznie stanowi poszerzenie możliwości konserwatorów przy wykonywaniu prac konserwatorskich.

#### A STUDY ON DESALINATION OF STONE MONUMENTS

##### Summary

A research has been carried out in order to test advantages and limitations of a new method of stone monuments desalination. The method of capillary rinsing increases possibilities of choosing the way of achieving an effective desalination during conservation works.