

Sławomir Skibiński

Udział soli rozpuszczalnych w wodzie w procesach niszczenia kamiennych obiektów zabytkowych oraz konserwatorskie sposoby ograniczania ich działania

Ochrona Zabytków 38/3-4 (150-151), 244-258

1985

Artykuł został zdigitalizowany i 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.

nia po zamoczeniu. Należy wówczas zweryfikować listę proponowanych zabiegów, starając się wyeliminować te, które wymagają wprowadzenia wody. Dopiero gdy uniknięcie ich okaże się niemożliwe, można zastanawiać się nad ewentualną impregnacją płótna, stosowaniem rozprężania na krosnach lub stosowaniem innych środków zaradczych. Trzeba przy tym pamiętać, że efekt ich stosowania może okazać się niewystarczający wobec siły kurczenia płótna lub wobec siły pęcznienia kleju przeklejenia.

Z kolei stwierdzenie, że w badanym podobrazu nie występuje żadna z cech sygnalizujących niebezpieczeństwo kurczenia płótna lub gwałtownego pęcznienia kleju, pozwala na względnie bezpieczne stosowanie wody, bez obawy spowodowania nieoczekiwanej reakcji. Na zakończenie warto jeszcze podjąć kwestię, która być może sama nasunie się Czytelnikom. Jak, w świetle tego co powiedziano wyżej, wyglądają działania szkół konserwatorskich posługujących się niemal wy-

łącznie spoiwami wodnymi do konsolidacji czy dublowania? Stosowanie jakiegokolwiek metody do wszystkich, bez wyjątku, obrazów nigdy nie jest rzeczą dobrą. Nawet jeśli, jak w wypadku dublażu klajstrowego, metoda jest tak znakomicie dopracowana, że nie dochodzi do powstania wyraźnych, kompromitujących wykonawcę zniszczeń, to pewnych typów obrazów nie można uchronić przed uszkodzeniami drobnymi i tylko z pozoru nieistotnymi.

Wszelkie zabiegi rozprężania, brutalnego rozciągania kurczących się płócien czy też innego typu działania gwałtujące naturalne właściwości substancji tworzącej dzieło sztuki, jakkolwiek gwarantują pozornie pozytywne wyniki konserwacji, to z punktu widzenia etyki zawodowej budzą poważne wątpliwości.

*dr Bogumiła J. Rouba
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu*

CANVAS AS UNDERPAINTINGS

The article contains a brief description of the history of canvas underpaintings, history of their manufacture and a description of the method for an analysis of the structure of old canvases. The method has been worked out in such a way as to ensure simple and easy studies in the conditions of each conservation workshop. The results obtained are useful as objective data, making it possible to documentate the structure of the canvas. Still, their main value consists in that they allow the conservator to investigate causative and effective connections taking place between the structure of the canvas and its functioning as painters' groundwork.

The author discusses also problems of the behaviour of canvas underpaintings in a contact with water introduced

during various conservation treatment or during an accidental flood.

The structure of the canvas, its condition and finally the condition of the entire painting decide of the fact whether or not the contact with water will be harmful or relatively safe for the painting. The knowledge of dependencies governing the behaviour of canvases may enable the conservator to foresee the behaviour of paintings after the introduction of water. This kind of foreseeing is of particular importance to works with 19th and 20th cent. paintings. The use of water agents is purposeful and advantageous in many cases but only after making sure that these are not canvases which will react with rapid shrinking that is harmful for a painter's layer.

SLAWOMIR SKIBIŃSKI

UDZIAŁ SOLI ROZPUSZCZALNYCH W WODZIE W PROCESACH NISZCZENIA KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH ORAZ KONSERWATORSKIE SPOSOBY OGRANICZANIA ICH DZIAŁANIA *

W wyniku oddziaływania środowisk korozyjnych¹ na kamienne obiekty zabytkowe oraz wadliwego stosowania materiałów i środków do ich konserwacji powstają produkty wtórne. Ich skład chemiczny, zależny od rodzaju i zaawansowania procesów destrukcyjnych, jest jednym z najważniejszych czynników określających stopień zagrożenia obiektu. Szczególnie ważne są tutaj sole rozpuszczalne w wodzie, które stanowią główną przyczynę destrukcji kamiennych rzeźb, elementów wystroju architektonicznego oraz murowanych obiektów zabytkowych. Nie zawsze w praktyce konserwatorskiej podejmuje się zabiegi, których celem byłoby niedopuszczanie do zasolenia tych obiektów, lub takie, które

ograniczyłyby niszczące działanie soli rozpuszczalnych, albo prowadziłyby do usunięcia soli z obiektów.

W działalności konserwatorskiej od wielu lat obserwuje się niedocenianie w procesach destrukcji murowanych obiektów zabytkowych udziału soli rozpuszczalnych w wodzie. Ten stan rzeczy jest wynikiem braku systematycznych, kompleksowych badań laboratoryjnych oraz wdrożeń nowych nad wykorzystaniem nowoczesnych osiągnięć naukowych w praktyce konserwatorskiej.

Celem artykułu jest ukazanie zagrożeń, jakie niesie obecność soli rozpuszczalnych w wodzie w porowatym materiale obiektu zabytkowego, oraz dokonanie przeglądu i oceny metod ograniczania ich działania.

* Uzupełniony fragment pracy doktorskiej S. Skibińskiego pt. *Odsalanie kamiennych obiektów zabytkowych metodą elektrodializy membranowej*, napisanej pod kierunkiem prof. dra hab. W. Domasłowskiego.

¹ B. Cwynar, B. Głowiak, *Charakterystyka korozyjnych środowisk naturalnych*, wyd. Politechnika Wrocławska, Wrocław 1978.

Sole rozpuszczalne w wodzie i ich udział w procesach niszczenia kamiennych obiektów zabytkowych

Na podstawie obserwacji stanu zachowania kamiennych obiektów zabytkowych oraz na podstawie ich badań stwierdzono duży wpływ soli rozpuszczalnych w wodzie na przebieg i intensywność procesów korozji porowatych kamieni².

Sole rozpuszczalne w wodzie powstają w wyniku naturalnego rozkładu minerałów skałotwórczych³, w wyniku korozji chemicznej⁴ i biologicznej⁵ kamienia, transportowane są z gleby i atmosfery drogą podciągania kapilarnego, a także wprowadza się je bardzo często do obiektów podczas konserwatorskich⁶.

Badania chemiczne wskazują, że do soli rozpuszczalnych w wodzie najczęściej spotykanych w kamiennych obiektach zabytkowych należą: siarczany, chlorki, azotany i węglany sodu, potasu, magnezu, wapnia, amonu oraz żelaza⁷. Z kolei na podstawie badań strukturalnych stwierdzono, że obok gipsu minerałami solnymi⁸ najczęściej występującymi w kamiennych obiektach zabytkowych są: natryt, termonatryt, thenardyt, mirabilit, kizert, epsomit, halit, nitrokalit, nitrokalcyt, astrachanit, syngenit, glaseryt, polihalit (tab. 1).

Tabela 1. Najbardziej rozpowszechnione sole łatwo rozpuszczalne w wodzie

Table 1. Most common water-soluble salts

1. Chlorki	Halit	NaCl
	Sylwin	KCl
2. Azotany	Bischofit	MgCl ₂ ·6H ₂ O
	Nitronatryt	NaNO ₃
	Nitrokalit	KNO ₃
	Nitrammit	NH ₄ NO ₃
	Nitromagnezyt	Mg(NO ₃) ₂
3. Węglany	Nitrokalcyt	Ca(NO ₃) ₂
	Termonatryt	Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O
	Natron	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O
4. Siarczany	Thenardyt	Na ₂ SO ₄
	Mirabilit	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O
	Arkanit	K ₂ SO ₄
	Kizeryt	MgSO ₄ ·H ₂ O
	Epsomit	MgSO ₄ ·7H ₂ O
	Melanteryt	FeSO ₄ ·7H ₂ O
	5. Sole złożone	Karnalit
Leonit		K ₂ Mg(SO ₄) ₂
Schönit		K ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O
Polihalit		K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O
Syngenit		K ₂ Ca(SO ₄) ₂ ·H ₂ O
Astrachanit		Na ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O
(blödnyt)		
Kainit		KMg(Cl/SO ₄)·2,6H ₂ O
Glaseryt	K ₃ Na(SO ₄) ₂	

Mechanizm korozyjnego działania soli rozpuszczalnych w wodzie na kamień opiera się na procesach fizycznych i chemicznych, w których podstawową rolę odgrywa woda. Powoduje ona rozpuszczanie soli, umożliwia przemieszczanie drogą migracji oraz w niektórych wypadkach wywołuje ich hydrolizę.

W określonych warunkach temperaturowo-wilgotnościowych woda, jak i wodne roztwory soli, zawarte w porach i kapilarach przemieszczają się z partii kamienia o temperaturze niższej do partii kamienia o temperaturze wyższej. W warunkach ustalonych, tj. gdy temperatura, wilgotność, prędkość ruchu powietrza oraz temperatura wysychającego materiału pozostaje niezmienna, a początkowa ilość wody w materiale jest znacznie wyższa od maksymalnej ilości sorpcyjnej i jest bliska nasyceniu materiału, obserwowana jest stała szybkość wysychania. Wówczas powierzchnia materiału pozostaje wilgotna, a prężność pary wodnej nad nią jest taka sama, jak nad powierzchnią czystej wody. Drugi okres suszenia, tj. zmniejszanie się prędkości suszenia, wywołany jest albo spadkiem wilgotności materiału na powierzchni do wartości odpowiadającej $\varphi < 100\%$, albo występowaniem lokalnych miejsc suchych na powierzchni suszonej. Prędkość suszenia w drugim etapie może ulec zahamowaniu na skutek wyschnięcia materiału, ponieważ dochodzi opór dyfuzji pary wodnej przez warstwę materiału, co zmniejsza szybkość wysychania. Zjawisko powyższe może wystąpić przy intensywnej insolacji.

W wyniku odparowania wody z powierzchni kamienia (w pierwszym etapie suszenia) początkowo następuje zateżnienie roztworu soli, następnie jego przesylenie i w końcu krystalizacja soli w strefie parowania. W wypadku, gdy roztwór soli jest doprowadzany z głębi kamienia w sposób ciągły, na powierzchni kamienia w strefie parowania wody pojawiają się wykwyty soli (il. 1), natomiast gdy szybkość transportu roztworu w kierunku powierzchni jest zbyt mała (drugi okres suszenia) i woda odparowuje z wnętrza kamienia, sole krystalizują w powierzchniowych warstwach kamienia lub w jego głębi.

Z uwagi na to, że w kamieniu, cegle, zaprawie budowlanej występują pory i kapilary o zróżnicowanych średnicach (tab. 2 i 3), a woda najszybciej odparowuje z kapilar o dużych średnicach, bardzo często w miejscach styku dwóch elementów budowlanych o różnej strukturze porowatej (np. piaskowiec – zaprawa cementowa, cegła – zaczyn cementowy itp.) pojawiają się wykwyty soli. Wykwyty te występują na powierzch-

² W. Domasłowski i inni, *Profilaktyczna konserwacja obiektów zabytkowych*, Toruń 1975, s. 29–34; T. Stambolov, J. R. J. von Asperen de Boer, *The Deterioration and Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, International Centre for Conservation, Rzym 1972, s. 8–15; R. Wihr, *Restaurierung von Steindenkmälern*, München 1980, s. 46–55; A. Arnold, *Soluble Salts and Weathering, The Conservation of Stone*, Bolonia 1975, s. 133–135.

³ M. Książkiewicz, *Geologia dynamiczna*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1968, s. 57–59; R. Pellizzer, G. Sabatini, *Rocks Alteration in Natural Environment in Under-standing Monuments Degradation, The Conservation of Stone*, Bolonia 1976, s. 3–22.

⁴ T. Stambolov, J. R. J. von Asperen, op. cit., s. 8 i nast.; R. Wihr, op. cit., s. 39–60; E. M. Winkler, *Decay of Stone, Conservation of Stone*, Nowy Jork 1970, s. 1–3.

⁵ A. Strzelczyk, *Udział drobnoustrojów w niszczeniu kamienia*, (w:) *Konserwacja kamienia w architekturze i rzeź-*

bie, wyd. ODZ, Warszawa 1967, s. 123–127; E. W. Eckhardt, *Gesteinsverwitterung durch Mikroorganismenversuche zur Verwitterung Gesteinsbildender Silikatischer Minerale*, (w:) *Kolloquium über Steinkonservierung*, 1978, s. 46–65.

⁶ J. Lehmann, *Zagadnienie soli rozpuszczalnych w wodzie w procesie niszczenia i konserwacji zabytków kamiennych*, „Ochrona Zabytków”, nr 1, 1970, s. 47–50.

⁷ A. Arnold, *Nature and Reactions of Saline Minerals in Walls, The Conservation of Stone*, Bolonia 1981, cz. A, s. 15.

⁸ J. Riederer, *Die Erhaltung von Kunstwerken aus Stein in Deutschland*, „Maltechnik”, 1973, 79, s. 10; A. Arnold, *Bedeutung der Leichtlöslichen Salze in der Verwitterung und Konservierung von Bautensteinen*, (w:) *Restauratorenblätter*, Wiedeń 1979, cz. 3, s. 177–178 i 188; S. Skibiński, *Badania struktury i składu fazowego kamiennych obiektów zabytkowych w ekspertyzie konserwatorskiej*, (w:) *Chemia w konserwacji zabytków*, Wyd. Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1982, s. 165.

Tabela 2. Niektóre właściwości fizyczne materiałów kamiennych naturalnych i sztucznych *

Table 2. Some physical properties of stone natural and man-made materials

Lp.	Rodzaj materiału	Nasiąkliwość wagowa %	Porowatość otwarta	Objętość porów otwartych cm^3/g $50-7,5 \cdot 10^4 \text{A}^\circ$	Rozkład średnic porów %			
					mikropory $50-100 \text{A}^\circ$	pory przejściowe 10^2-10^3A°	makropory	
							submakropory 10^3-10^4A°	makropory właściwe $10^4 \text{A}^\circ-7,5 \cdot 10^4 \text{A}^\circ$
1	wapień „kars”	25,9-27,5	37,8-39,5	0,3672	8	39	47	6
2	wapień „pińczów”	17,9-19,8	29,9-32,1	0,1757	2	6	65	27
3	piaskowiec „Nietulisko”	9,4-12,4	17,9-23,6	0,0252	—	19	34	47
4	piaskowiec „Zerkowice”	7,2- 8,2	14,1-16,1	0,0334	6	16	59	19
5	piaskowiec „Brenna”	n.o	n.o	0,0376	6	30	47	17
6	cegła pełna ceramiczna	18,5	33,3	0,02359	—	3	66	31
7	zaczyn cementowy pielęgnowany w wodzie	15,9	29,1	0,1050	—	60	36	4
8	zaprawa cementowa 1:3 pielęgnowana w wodzie	15,6	27,3	0,1596	2	23	67	8
9	zaczyn cementowy	14,8	30,0	0,1283	—	54	45	1
10	zaprawa cementowa 1:3	14,3	26,0	0,1237	1	19	55	25

* Określenie nasiąkliwości wagowej oraz porowatości otwartej wykonał według Polskiej Normy techn. M. Mruk. Objętość porów otwartych oraz rozkład wyznaczył metodą porozymetrii rтсевой mgr A. Arłowski z Zakładu Podstaw Chemii Instytutu Chemii UMK.

Tabela 3. Porowatość otwarta i rozkład średnic porów materiału kamiennego pochodzącego z obiektów zabytkowych

Table 3. Open porosity and distribution of the diameters of pores of stone material coming from an historic object

Lp.	Pochodzenie próbek	Rodzaj kamienia	Objętość porów otwartych $\text{cm}^3(\text{g})$ w zakresie $50-7,5 \cdot 10^4 \text{A}^\circ$	Rozkład średnic porów w %			
				mikropory $50-100 \text{A}^\circ$	pory przejściowe 10^2-10^3A°	makropory	
						submakropory 10^3-10^4A°	makropory właściwe $10^4-7,5 \cdot 10^4 \text{A}^\circ$
1	pomnik Trójcy Św. w Bańskiej Szczawnicy *	porfir riolitowy andezyt piaskowiec z kopii rzeźb wykonanych po 1955 r.	0,0682	3	15	72	30
			0,0537	15	30	27	43
2	konsola z popiersiem Mojżesza z kościoła Św. Jana w Toruniu **	wapień silifikowany	0,0818	2	11	44	5
			0,1240	4	83	8	51
3	renesansowe obramienia kamienne z zamku w Piotrkowie Trybunalskim ***	wapień pińczowski	0,1254	—	4	45	51
			0,1506	—	8	41	50
			0,1488	—	5	45	25

* Prace konserwatorskie prowadzone w l. 1978-1981 przez Pracownię Konserwacji Kamienia PP PKZ - Oddział w Warszawie

** Prace konserwatorskie prowadzone w l. 1980-1982 przez Pracownię Konserwacji Kamienia PP PKZ - Oddział w Toruniu

*** Prace konserwatorskie prowadzone w l. 1982-1984 przez PPZ „Arpex” w Warszawie

niach elementów architektonicznych zawierających więcej kapilar o dużych średnicach, natomiast woda w kapilarach o małych średnicach utrzymuje się długo, odparowuje powoli, a sole krystalizują w ich wnętrzu. Kolejność krystalizacji soli uzależniona jest od jej rozpuszczalności. W pierwszej kolejności usuwana jest z roztworu w danych warunkach sól trudniej rozpuszczalna. W wypadku obecności w roztworze większej ilości jonów proces krystalizacji jest procesem skomplikowanym i zależy w dużym stopniu od ich stężenia i temperatury. Przykładowo⁹, w roztworach o przewodności jonów HCO_3^- nad zawartością jonów Mg^{+2} i Ca^{+2} , przy obecności Na^+ , K^+ oraz Cl^- , SO_4^{-2} tworzy się początkowo CaCO_3 lub $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, a następnie pow-

stają węglany sodu. W sytuacji, gdy jonów Na^+ jest znacznie więcej niż K^+ , krystalizuje natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), następnie mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), a w temperaturach niższych od 273 K nahcolit (NaHCO_3). Przy zamrażaniu stężonych roztworów tworzy się $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W roztworach o przewodności zawartości jonów SO_4^{-2} i Cl^- nad jonami HCO_3^- dochodzi do krystalizacji halitu (NaCl) i siarczanów: mirabilitu ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), epsomitu ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) oraz innych. Po krystalizacji siarczanu wapnia oraz halitu zazwyczaj pozostaje w roztworach część jonów Ca^{+2} i Na^+ , przy czym głównymi kationami stają się Na^+ i K^+ .

Przebieg krystalizacji soli w temperaturze 293 K ukazuje il. 2. Punkt A odpowiada w przybliżeniu częściowo odparowanemu roztworowi. Tok krystalizacji następuje wzdłuż linii A-W-X-Y-R-W, przy czym kolejno wydzielają się: epsomit-leonit, kainit, epsomit-kainit, kainit-heksahydrat, kainit-kizeryt, kizeryt-karnalit. W pun-

⁹ A. Bołewski, Wł. Parachoniak, *Petrografia*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974, s. 390 i nast.



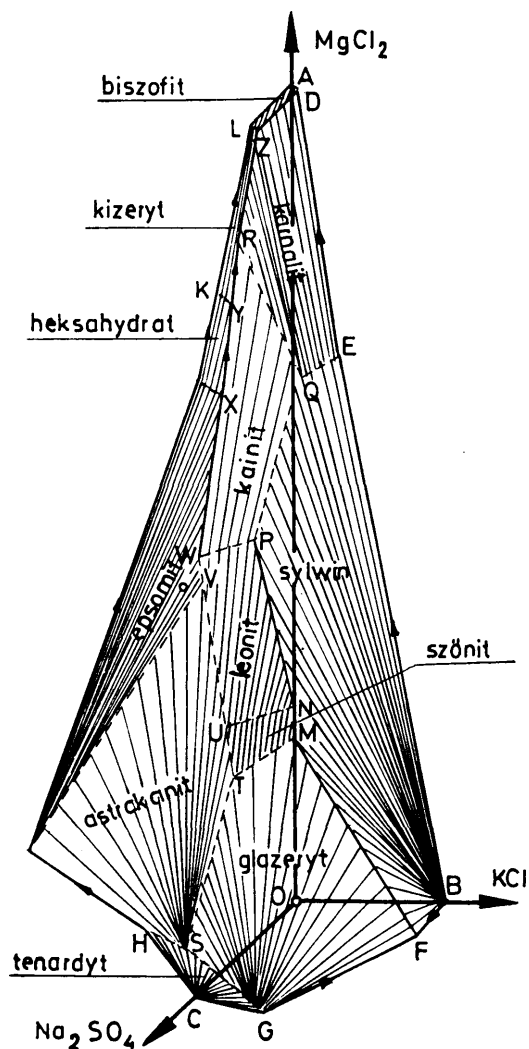
1. Sole rozpuszczalne w wodzie na powierzchni kamienia (pomnik Św. Trójcy w Bańskiej Szczawnicy)

1. Water-soluble salts on the surface of the stone (monument of the Holy Trinity at Bańska Szczawnica)

kcie Z dochodzi do krystalizacji bischofitu. Należy zwrócić uwagę na fakt występowania w tym szeregu siarczanu magnezu o różnych stopniach uwodnienia. Każda zmiana składu chemicznego i temperatury pociąga za sobą zmianę toku krystalizacji mineralów. Wykrystalizowane minerały mają zróżnicowaną rozpuszczalność i dlatego przechodzą do roztworu w kolejności zmniejszającej się rozpuszczalności. W wyniku natomiast rekrytalizacji tworzyć się mogą inne układy soli. Na przykład kainit jest solą o większej rozpuszczalności niż jego składowe: chlorek potasu i siarczan magnezu czy siarczan potasu i chlorek magnezu, toteż właśnie kainit będzie w pierwszej kolejności ulegał rozpuszczaniu, ale krystalizować będzie nie tylko on, lecz w zależności od temperatury i stężenia, również wymienione pary soli.

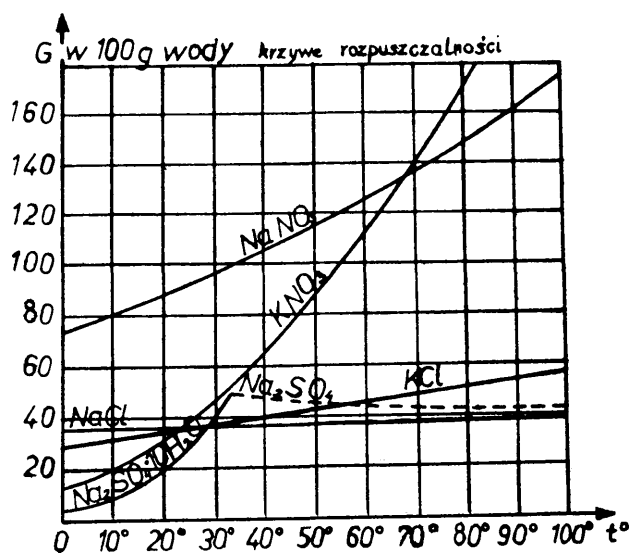
Rozpuszczalność soli wzrasta zazwyczaj wraz z temperaturą (il. 3), jednak niektóre sole zachowują się odmiennie, np. rozpuszczalność siarczanu sodowego do temperatury 305 K wzrasta, a następnie maleje. Anormalny przebieg krzywej rozpuszczalności spowodowany jest tym, że w temperaturze 305 K dziesięciowodny siarczan sodowy przechodzi w sól bezwodną, natomiast po obniżeniu temperatury i w określonych warunkach wilgotnościowych uwadnia się on do dziesięciowodnego, jednocześnie powiększając swoją objętość.

Przedstawione przykłady krystalizacji soli nie wyczerpują wszystkich możliwych układów. Niestety, w lite-



2. Przebieg krystalizacji soli w temp. 293 K

2. The process of salt crystallization at temp. 293 K.



3. Przebieg rozpuszczalności soli

3. The process of salt solubility

Tabela 4. Ciśnienie krystalizacyjne (w atm) dla wybranych soli (według K. L. Gauri)

Table 4. Crystallization Pressure (in atm.) for chosen salts (after K. L. Gauri)

Sól	Objętość molowa cm ³ /mol	Ciśnienie krystalizacyjne (atm) dla			
		C/C _s = 2		C/C _s = 10	
		w 273 K	w 323 K	w 273 K	w 323 K
Anhydryt CaSO ₄	46,00	335	398	1120	1325
Gips CaSO ₄ ·2H ₂ O	54,00	282	335	938	1110
Halit NaCl	27,85	554	654	1845	2190
Thenardyt Na ₂ SO ₄	53	292	345	970	1150
Mirabilit Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	220	72	83	234	277
Epsomit MgSO ₄ ·7H ₂ O	147	105	125	350	425

raturze brak szczegółowych danych o tych procesach w odniesieniu do kamieni porowatych, jak również informacji dotyczących wpływu powierzchni kapilar i wpływu innych czynników na procesy krystalizacji i rekrytalizacji soli. Z procesami krystalizacji soli wiąże się występowanie ciśnienia krystalizacyjnego¹⁰. Ciśnienie krystalizacyjne można wyrazić następującym wzorem matematycznym:

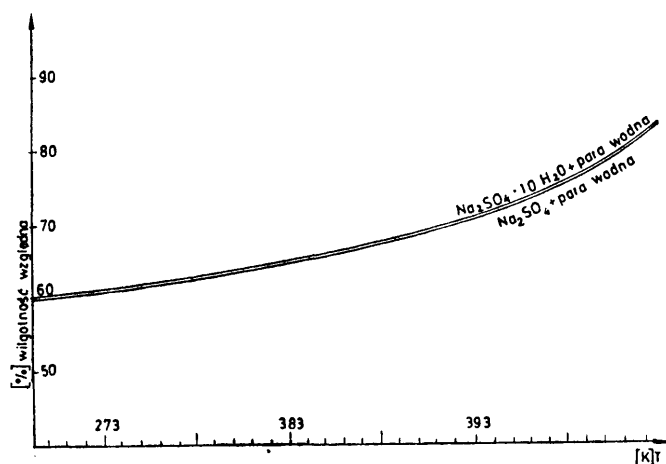
$$p_k = \frac{RT}{V} \cdot \ln \frac{C}{C_s}$$

przy czym: p_k – wielkość ciśnienia krystalizacyjnego w atm; R – stała gazowa, dm³ atm/mol. K; T – temperatura, K; V – molowa objętość soli, dm³/mole; C/C_s – stosunek stężenia soli w stanie przysycenia do stężenia soli w stanie nasycenia.

Ciśnienie krystalizacyjne, którego wielkość opisuje powyższy wzór, występuje podczas wzrostu kryształu w roztworze, a więc minerały o większym ciśnieniu krystalizacyjnym rosną szybciej, kosztem minerałów o ciśnieniu niższym, powodując stopniowy ich zanik, aż do powstania utworów monomineralnych.

Wartości ciśnienia krystalizacyjnego obliczone według zamieszczonego wyżej wzoru dla stosunku $C/C_s = 2$ i stosunku $C/C_s = 10$ dla temperatur 273 K i 323 K przedstawia tab. 4. Dane tej tabeli dowodzą, że sole krystalizujące w porach i kapilarach wywoływać mogą duży mechaniczny nacisk na ich ścianki.

Ponadto ciśnienie krystalizacyjne wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, ze zwiększaniem się stopnia przesylenia roztworu oraz zależne jest od molowej objętości soli. W związku z powyższym kolejność krystalizacji i rekrytalizacji poszczególnych soli ma istotny wpływ na ciśnienie wywierane na ścianki porów kamienia, przy czym warunkiem koniecznym do objawienia się niszczącego działania tych soli jest zawsze odpowiednio duży stopień wypełnienia przez nie porów. Szczególnie łatwo będą się wypełniały solą submakropory, a nacisk



4. Równowaga między thenardytem i mirabilitem w zależności od temperatury i wilgotności względnej powietrza

4. Balance between thenardite and mirabilite depending on the temperature and relative humidity of the air

mechaniczny w nich uwielokrotni się w wypadku hydratacji soli. Hydraty na powietrzu zachowują się niejednakowo. Jedne tracą wodę krystalizacyjną samorzutnie, inne natomiast przyciągają wodę z atmosfery i przechodzą w hydraty wyżej uwodnione, jeszcze inne przyciągają tyle pary wodnej, że się rozplývają. Właściwości te zależą również od stopnia nasycenia powietrza parą wodną.

Każdy hydrat ma w danej temperaturze, podobnie jak czysta woda, określoną prężność pary wodnej. Jeżeli w danych warunkach prężność pary wodnej hydratu jest większa od prężności pary wodnej w otaczającej atmosferze, to hydrat oddaje swoją wodę krystalizacyjną lub jej część, przechodząc w sól bezwodną albo hydrat, w danych warunkach, uboższy w wodę. Natomiast jeżeli prężność pary wodnej tworzącego się hydratu jest niższa od prężności pary wodnej w otaczającej atmosferze, to związek przyciąga wodę. Krzywą równowagi między thenardytem (Na₂SO₄) i mirabilitem (Na₂SO₄·10H₂O) w zależności od temperatury i wilgotności względnej powietrza (według A. Arnolda¹¹) ukażuje il. 4. Określona zmiana temperatury i wilgotności względnej powietrza wywołuje hydratację lub dehydratację siarczany sodu. Jak stwierdza A. Arnold¹²,

¹⁰ K. L. Gauri, *Deterioration of Architectural Structures and Monuments*, Plenum Publishing Corporation, 1980, s. 125–127.

¹¹ A. Arnold, *Bedeutung...*, s. 181–183.

¹² Ibidem.

hydratacja siarczanu sodu jest reakcją stosunkowo wolną; jej intensywność w kontakcie siarczanu sodu z parą wodną wynosi 4–5% na godzinę. Całkowita więc hydratacja siarczanu sodu w kamieniu wymaga około 20 godzin. Jednocześnie z il. 4 wypływa wniosek, że w określonej temperaturze i przy określonej wilgotności powietrza (pole pod krzywą) hydratacja nie będzie zachodziła. Stąd przy wyższej temperaturze powietrza czas potrzebny do całkowitej hydratacji siarczanu sodu wydłuża się nawet do kilku dni, natomiast w niższej temperaturze skraca się do kilku godzin – szczególnie wówczas, gdy wystąpi kondensacja wody w kapilarach. A. Arnold podkreśla również fakt, że proces dehydratacji jest procesem szybszym (mirabilit traci 40% wody w ciągu 1 godziny) niż proces hydratacji. Ponieważ kamień może w ciągu dnia nagrzać się do temperatury około 333–345 K i wyższej, a w ciągu nocy ochłodzić, przy określonej wilgotności powietrza następuje cykliczna hydratacja i dehydratacja soli. Podobnie jak krystalizacja, również hydratacja wywołuje ciśnienie, zwane ciśnieniem hydratacyjnym, którego wielkość możemy obliczyć z wzoru:

$$P = \frac{RT}{V} \cdot \ln \frac{P_0}{P}$$

przy czym: P – ciśnienie hydratacyjne; R, T, V – jak we wzorze na ciśnienie krystalizacyjne; P_0/P – stosunek prężności pary wodnej w powietrzu do prężności pary wodnej soli uwodnionej.

Na podstawie tego wzoru obliczono, że przy uwodnieniu thenardytu (N_2SO_4) do mirabilitu ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) występuje ciśnienie hydratacji ok. 240 atm. Jednocześnie obserwuje się 4,15-krotny wzrost objętości molowej mirabilitu w stosunku do thenardytu.

Zjawisko wzrostu objętości soli bezwodnej w wyniku hydratacji powoduje duży niszczący nacisk mechaniczny na ścianki kapilar, prowadzący do zniszczenia pierwotnej struktury kamienia (il. 5).

Jak wynika z danych przedstawionych w tab. 2 i 3, różne materiały kamienne – zarówno naturalne, jak i sztuczne – wykazują różnice we właściwościach porowato-kapilarnych. Różnice te powodują odmienne zachowanie się materiałów porowatych w procesach nawilżania i wysychania, transportu wody i wodnych roztworów soli czy przebiegu procesów destrukcji. Obok więc chemicznych właściwości kamieni, ich składu fazowego, rodzaju czynników korozyjnych, w istotnym stopniu niszczące działanie soli na kamień uzależnione jest od porowatości otwartej, a przede wszystkim od budowy, wielkości i liczby porów dostępnych dla cieczy, par i gazów. Zależność ta objawia się różnicą w zachowaniu się par, gazów i cieczy w porach o określonych wymiarach ich średnic¹³. Pory o średnicach do 100 Å (mikropory) tworzą objętość sorpcyjną par i gazów, pory od 100–1000 Å (tzw. pory przejściowe) tworzą obszar kapilarnej kondensacji i dyfuzji par i gazów, i mogą się jedynie zapełnić wodą ciekłą w wyniku kondensacji pary wodnej. Pory powyżej 1000 Å – to tzw. makropory, w których z różną intensywnością odbywa się ruch nie tylko pary wodnej (jak w porach przejściowych), ale również wody w postaci ciekłej. W porach od 10⁻⁵ do 10⁻⁴ cm (tzw. submakroporach)

obserwowana jest powolna filtracja laminarna cieczy. Pory właściwe (10⁻⁴ – 10⁻² cm) odpowiedzialne są za intensywną filtrację laminarną cieczy, a w porach widocznych okiem nieuzbrojonym odbywa się filtracja mieszana (laminarna i turbuletna).

W związku z powyższym w procesach nawilżania i wysychania woda oraz roztwory soli są łatwo transportowane w porach właściwych i większych, natomiast w submakroporach i mniejszych utrzymują się długo, biorąc tym samym udział w procesach rozpuszczania mineralnych składników kamieni. Ze względu na gradient stężenia roztworów soli obecnych w submakroporach zachodzi dyfuzja jonów do wody kondensowanej w porach przejściowych. Wówczas to, po usunięciu wody z submakroporów oraz w sprzyjających warunkach krystalizacji soli w porach przejściowych, a więc w porach bardzo małych niszczące działanie mechaniczne nieznacznych ilości soli jest szczególnie duże. Analiza danych zawartych w tab. 2 prowadzi do wniosku, że praktycznie wszystkie materiały porowate występujące w kamiennych obiektach zabytkowych zawierają najczęściej pory przejściowe oraz większość ich mikropory, przy czym liczba tych porów w stosunku do większych jest różna. Na ten fakt wskazuje porównanie mierzonej pozymetrem ręciowym wartości porowatości otwartej i objętości porów w zakresie od 50–7,5 · 10⁴ Å³.

Zastosowanie więc materiałów różniących się porowatością oraz wielkościami wymiarów średnic kapilar prowadzi do określonego ruchu wody i wodnych roztworów soli do jej krystalizacji, a to z kolei na skutek zmieniających się warunków temperaturowo-wilgotnościowych powoduje określone zmiany destrukcyjne materiałów występujących na granicy ich łączenia.

Istotny wpływ na fizyczne i mechaniczne właściwości kamienia wywierają minerały ilaste (np. piaskowce o spoiwie ilastym) ze względu na swoją zdolność wymiany jonowej¹⁴. W wymianie jonowej w tych minerałach biorą udział głównie: Ca⁺², Mg⁺², H⁺, Na⁺, K⁺ oraz SO₄⁻², Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻. Przyczyną zachodzenia reakcji jonowymiennych w minerałach ilastych jest istnienie na ich powierzchni nierównoważnych ujemnych i dodatnich ładunków elektrycznych. Znajdująca się w środowisku wodnym naładowana cząsteczka dąży do przyciągnięcia takiej ilości przeciwjonów, które mogą zrównoważyć jej ładunek powierzchniowy. Pojemność sorpcyjna kationów u minerałów ilastych wynosi 3–15 mval/100 g. Pojemność ta, wyznaczona metodą błękitu metylenowego dla piaskowców „Nietulisko” i „Zerkowice”, wynosi odpowiednio 0,6 i 0,3 mval/100 g. Zdolność wymiany anionów w porównaniu ze zdolnością wymiany kationów przez minerały ilaste jest znacznie mniejsza i proces ten jest w małym stopniu poznany. Sorpcja określonych jonów i roztworów jest przyczyną znacznej ich koncentracji na powierzchni minerałów ilastych, w związku z czym zmieniać się będą warunki krystalizacji określonych minerałów solnych. Kationy i aniony wymienne można ponadto usunąć z kompleksu sorpcyjnego np. drogą elektrodializy.

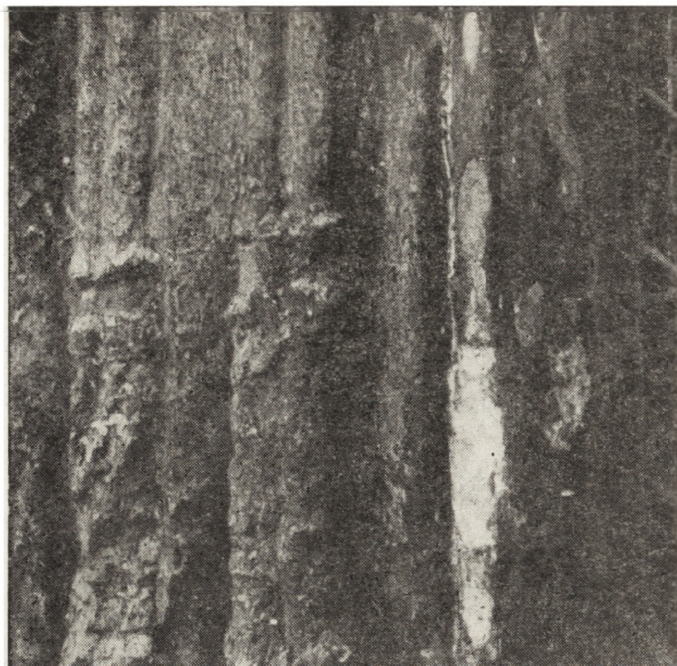
Sole rozpuszczalne ulegające hydrolizie wykazują, w zależności od rodzaju, odczyn alkaliczny lub kwaśny. Są więc zdolne do chemicznego reagowania z minerałami skałotwórczymi. Oddziaływanie to jest tym sil-

¹³ H. Hebler, *Badania fizykochemicznych właściwości skal*, PWN, Warszawa 1977, s. 25–27.

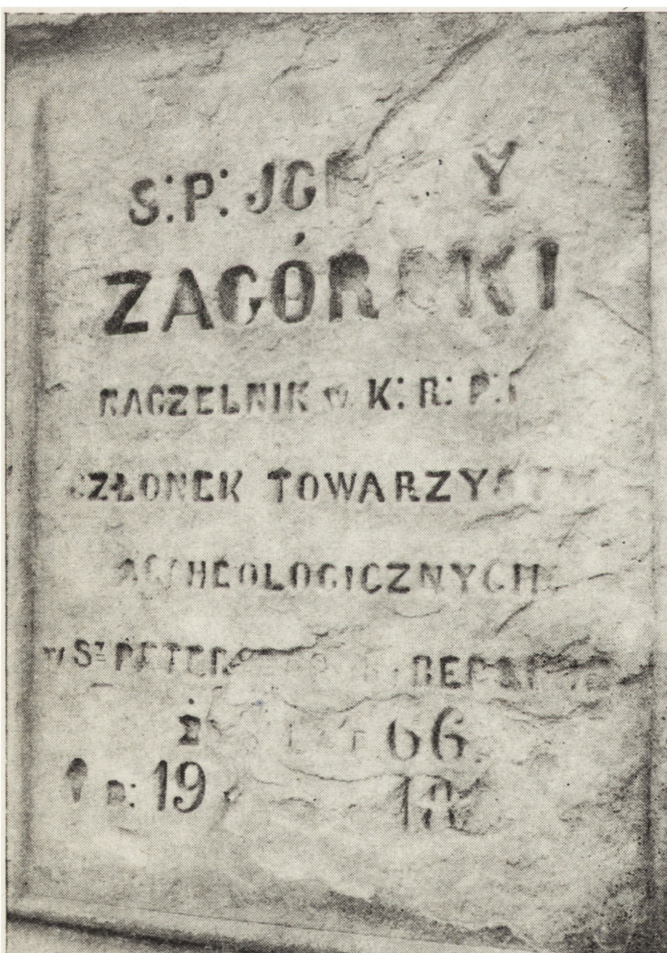
¹⁴ L. Stoch, *Minerały ilaste*. Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974, s. 455 i nast.



a



b



c



d

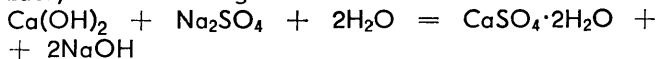
5. Powierzchnia kamienia zniszczona w wyniku działania soli: a – riolit (pomnik Św. Trójcy w Bańskiej Szczawnicy), b – wapień pińczowski (renesansowe obramienia okienne w Piotrkowie Trybunalskim), c – piaskowiec (pomnik w Piotrkowie Trybunalskim), d – andezyt (pomnik Św. Trójcy w Bańskiej Szczawnicy)

5. Surface of the stone destroyed as a result of salt's effect: a – riolite (monument of the Holy Trinity at Bańska Szczawnica), b – Pińczów limestone (Renaissance wall framings at Piotrków Trybunalski), c – sandstone (monument of the Holy Trinity at Bańska Szczawnica)

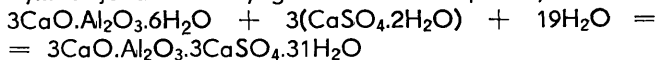
niejsze, im niższe jest pH roztworu i mniejsza odporność minerału na działanie roztworów soli. Z kolei odporność ta zależy od energii sieciowej minerału, a więc od jego składu chemicznego i struktury.

Pospolite minerały można uszeregować od najmniej do najbardziej odpornych na działanie roztworów soli w sposób następujący: kalcyt, dolomit, skalenionce, pirokseny i amfibole, plagioklasy bogate w anortyt, plagioklasy ubogie w anortyt, ortoklaz, bioryt, kwarc, muskowił¹⁵. Jak z tego wynika, najmniej odporne na działanie roztworów soli są minerały o przewadze wiązań jonowych – kalcyt i dolomit. Najtrwalsze to te, w których dominują wiązania o charakterze atomowym. Działanie chemiczne roztworów soli rozpuszczalnych na kamienie prowadzi do rozkładu niektórych minerałów (np. kalcytu) lub ich rozpadu (np. krzemianów, glinokrzmianów) i do utworzenia nowych minerałów, w tym i solnych, co powoduje często zwiększenie stopnia zasolenia kamienia.

Obfitym źródłem soli rozpuszczalnych jest użyta w pracach budowlanych zasolona cegła, niewłaściwie zastosowany beton lub zaprawa cementowa. Ponadto sole rozpuszczalne w wodzie wywołują korozję betonów i zapraw cementowych¹⁶. Przykładowo, siarczan sodowy reaguje z wodorotlenkiem wapniowym stwardniałego zaczynu cementowego:



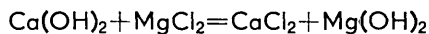
Gips natomiast z uwodnionym glinianem trójwapniowym daje uwodniony glinosiarczan wapniowy:



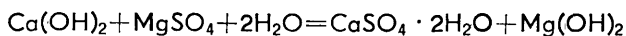
W wyniku powyższej reakcji objętość fazy stałej zwiększa się 2,86 raza, co powoduje naprężenia wewnętrzne, powstawanie pęknięć i odspojień w miejscach styku kitu cementowego, zaprawy z zasoloną cegłą czy kamieniem itp.

Natomiast powstający wodorotlenek sodowy (wapniowy) reaguje np. z tlenkami kwasowymi obecnymi w atmosferze, dając odpowiadające im sole rozpuszczalne, które przedostają się do elementów budowlanych bardziej porowatych.

Obecność chlorku magnezowego wywołuje następujące reakcje:



Chlorek wapniowy rozpuszcza się dość łatwo w wodzie i może być transportowany wraz z wodą do cegły lub porowatego kamienia. Natomiast wodorotlenek magnezowy, trudno rozpuszczalny w wodzie, strąca się w postaci osadu. W sprzyjających warunkach może reagować np. tlenkami siarki i utworzyć łatwo rozpuszczalny w wodzie siarczan magnezowy o różnym stopniu uwodnienia. W obecności wody siarczan magnezowy reaguje z wodorotlenkiem wapnia, obecnym w stwardniałym zaczynie cementowym według reakcji:



Po wyczerpaniu się wolnego wapna w składzie zaprawy zaczyna się proces niszczenia uwodnionych glinia-

nów i krzemianów wapniowych, podstawowych składników stwardniałego betonu, zaprawy cementowej, przy czym zawsze powstaje wodorotlenek magnezowy, zdolny do reakcji z bezwodnikami kwasowymi.

Przedstawione procesy związane z destrukcją zapraw cementowych nie wyczerpują problemu i są dużo bardziej skomplikowane¹⁷. Jest jednak pewne, że sole rozpuszczalne są odpowiedzialne za wiele procesów powodujących niszczenie kamiennych obiektów zabytkowych. Procesy te są jeszcze nie w pełni poznane, a destrukcyjny wpływ tych soli objawia się często łącznie z działaniem innych czynników niszczących.

Sposoby ograniczania niszczącego działania soli rozpuszczalnych w wodzie

Destrukcyjne działanie soli rozpuszczalnych w wodzie ogranicza się najczęściej przez wykonanie zabiegu odsalania kamiennego obiektu zabytkowego lub przez unieruchomienie ich w porach i kapilarach, przeprowadzając w związki trudniej rozpuszczalne. Stosowane w tym celu metody podzielić można na:

- metody odsalania kamieni,
- metody unieruchamiania obecnych w kamieniu soli rozpuszczalnych drogą chemiczną,
- metody unieruchomiania tych soli drogą stosowania barier przeciwwilgotnościowych.

Oceniając przydatność danej metody w praktyce, należy wziąć pod uwagę następujące uwarunkowania konserwatorskie:

- wybrana metoda powinna umożliwić szybkie i łatwe usunięcie z kamienia bez naruszenia autentycznego wyglądu i barwy zabytku;
- zastosowanie metody nie powinno osłabiać właściwości mechanicznych kamienia, ani naruszać jego powierzchni czy warstw głębszych, nie powinno również wpływać negatywnie na stan zachowania kamienia w okresie późniejszym;
- kamień powinien zachować możliwie dużą porowatość oraz tzw. patynę szlachetną;
- użyte substancje nie mogą być higroskopijne oraz nie powinny wytwarzać produktów ubocznych rozpuszczalnych w wodzie, które mogłyby wpłynąć na kamień niszcząco.

W literaturze brak jest normy określającej dolne bezpieczne stężenie soli rozpuszczalnych w kamieniu. Niektóre doniesienia podają, że już roztwory 0,01n wpływają na fizyko-chemiczne własności niektórych składników kamienia¹⁸. Z tego punktu widzenia ilość pozostawionej w kamieniu soli rozpuszczalnej powinna być jak najmniejsza. Dobór metody jest w każdym wypadku indywidualny, uwarunkowany wieloma czynnikami, które wynikają z właściwości kamienia, z jego stanu zachowania, stopnia zasolenia, ze składu jakościowego i ilościowego soli, ważna jest również wielkość, kształt i usytuowanie zabytku¹⁹.

(Metody odsalania). Problemem usuwania soli rozpuszczalnych w wodzie z kamienia zajmowało się wielu badaczy. W latach pięćdziesiątych ukazała się

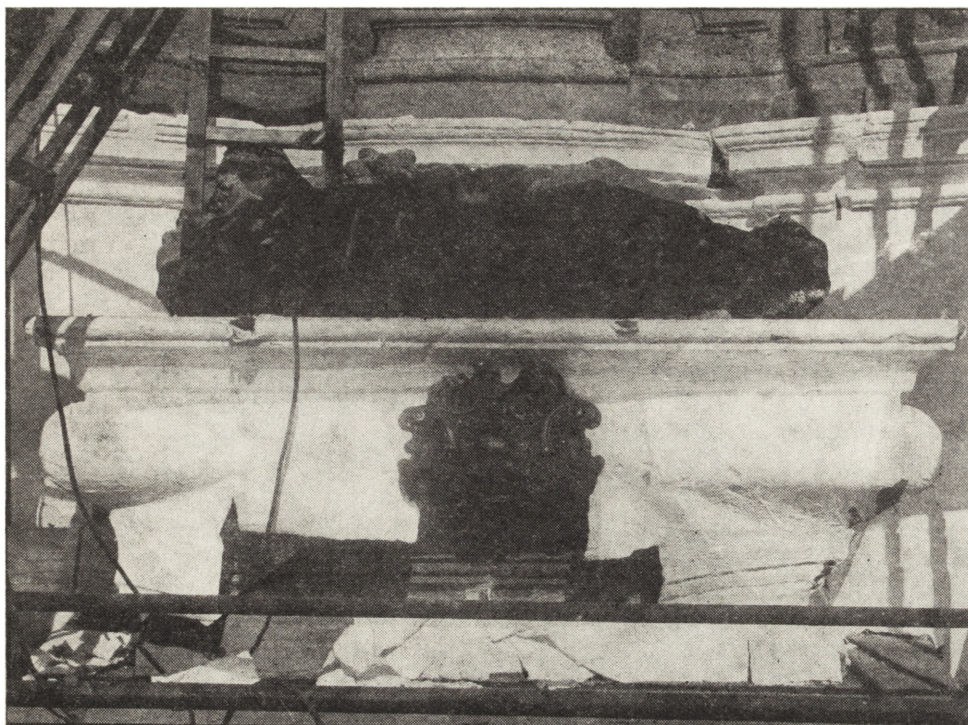
¹⁵ M. Książkiewicz, *Geologia dynamiczna*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1962, s. 57–58.

¹⁶ M. L. Salimienko, *Mineralne materiały wiążące*, „Arkady”, Warszawa 1980, s. 178–182.

¹⁷ M. Gruener, *Korozja i ochrona betonów*, „Arkady”, Warszawa 1983.

¹⁸ G. J. Fuks, *O siłach kontaknych wzajemnej twierdych cząstek w żidkom średek*, (w:) *Uspiechi kolloidnoj chemii*, Wyd. Nauka, Moskwa 1973, s. 117–129.

¹⁹ W. Domasłowski i inni, *Profilaktyczna konserwacja...*, s. 106–109.



6. Odsalanie metodą migracji soli do rozszerzonego środowiska (fragment pomnika Św. Trójcy w Bańskiej Szczawnicy)

6. Desalting by means of salt migration to expanded environment (detail of the monument of the Holy Trinity at Bańska Szczawnica)

praca H. J. Plenderleitha²⁰ omawiająca dwa sposoby usuwania soli z kamienia. Pierwszy opisany w tej pracy sposób polegał na kilkakrotnym zanurzeniu kamienia w kolejnych porcjach wody destylowanej, aż do momentu, kiedy próba na chlorki z azotanem srebrnym da wynik negatywny. Drugi sposób, polegający na nałożeniu okładu z papki bibułowej, umożliwia odsolenie nie tylko obiektów małych, które można przemieścić do pracowni, ale również dużych. Zabieg ten powoduje kumulację migrujących soli z kamienia w zastosowanych kompresach z papki bibułowej oraz wody (il. 6).

P. J. Kostrov i J. L. Nogid²¹ (1965 r.) oraz M. Kranz²² i J. Lehmann²³ (1966 r.) proponują zastosować do odsalania obiektów porowatych pole elektryczne. Dwaj pierwsi badacze do odsalania malowidła ściennego wykorzystali elektrodializę. Polegała ona na umieszczeniu zdjętej z podłoża warstwy malowidła między dwiema ołowianymi elektrodami. Warstwa ta została uprzednio wzmocniona roztworem polimetakrylanu butylu. Między obiekt a elektrody zakładano kompresy, które kumulowały sole oraz produkty elektrodowe. Produkty kwaśne zobojętniano roztworem amoniaku. Stosowano stałe pole elektryczne o gęstości prądu 0,2–0,3 mA/dcm².

Kranz i Lehmann do odsalania detali architektonicz-

nych katedry w Poznaniu wykorzystali zjawisko elektroosmozy. Na katody zastosowano grube blachy ołowiane, a jako anody – pręty węglowe. Stosowali stałe pole elektryczne o napięciu od 2 do 12 V i gęstości 0,02–0,1 mA/dm². Kompresy z ligniny, znajdujące się między anodą a obiektem, kilkakrotnie zmieniano.

W 1970 r. H. Jędrzejewska²⁴ na konferencji w Nowym Jorku dokonała przeglądu metod odsalania kamieni. W tym samym roku A. D. Ballemstrem, P. de Henau i M. Dupas²⁵ opublikowali wyniki badań, których celem było porównanie metody odsalania za pomocą wielokrotnie zmienianych kompresów z papki celulozowej z dodatkiem glinki kaolinowej z metodą przepływu przez kamień wody pod zmniejszonym ciśnieniem. W rok później W. Domasłowski i M. Zyzik²⁶ opublikowali wyniki badań nad zastosowaniem do odsalania kamieni jonitów ziarnistych.

R. Wihr²⁷ (1979, 1980 r.) i R. Crevecoeur²⁸ (1979 r.) zastosowali do odsalania kamienia kąpiel dynamiczną w wodzie o temperaturze 40°C, demineralizowaną w kolumnie jonitowej. Woda w urządzeniu do odsalania konstrukcji R. Crevecoeura przetłaczana była ponadto przez złożę marmuru. Tam nasycona została węglanem wapnia, przez co ograniczono rozpuszczanie kamienia znajdującego się w kąpeli.

²⁰ H. J. Plenderleith, *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, Londyn 1956.

²¹ P. J. Kostrov, I. L. Nogid, *Removal of Salts From Ancient Middle – Asian Paintings by Means of Elektrodialysis*, „Studies in Conservation”, nr 2, 1965, s. 83–89.

²² M. Kranz, *Badania chemiczne nad odsalaniem kamienia*, (w:) *Konserwacja kamienia w architekturze i rzeźbie*, ODZ, Warszawa 1967, s. 146–147.

²³ J. Lehmann, *Przykłady zasolenia i odsalania kamienia w zabytkach*, (w:) *Konserwacja kamienia w architekturze i rzeźbie*, ODZ, Warszawa 1966, s. 159–160.

²⁴ H. Jędrzejewska, *Removal of Soluble Salts from Stone*, *Conservation of Stone*, Nowy Jork 1971, s. 19–29.

²⁵ A. Ballemstrem, P. de Henau, A. Dupas, *Traite-*

ment des pierres sculptées contaminées par les sels et contrôle du dessalement, „Bulletin de l'Institut Royal du Patrimoine”, XII, 1970, s. 247–268.

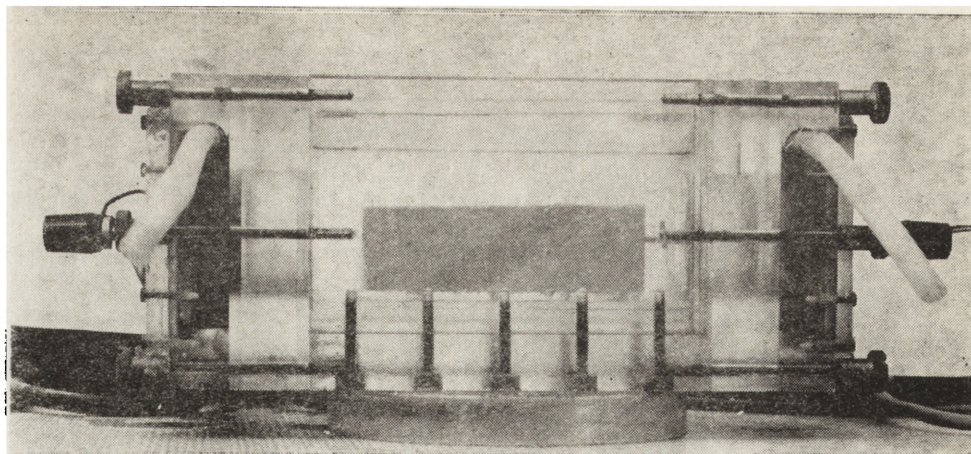
²⁶ W. Domasłowski, M. Zyzik, *Badania nad zastosowaniem jonitów do odsalania kamiennych obiektów zabytkowych*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici”, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo, V, 1972, s. 217–225.

²⁷ R. Wihr, *Restaurierung...*, s. 91; ten sam, *Zur Erhaltung von Flurdenkmälern*, (w:) *Steinkonservierung*, München 1979, s. 18.

²⁸ R. Crèvecoeur, *The Desalination of Marble Carved Seat in the Royal Palace Amsterdam*, (w:) *Deterioramento e conservazione della pietra*, Wenecja 1979, s. 474–477.

7. Urządzenie do odsalania metodą elektrodializy membranowej (fot. 1, 5, 6 – J. Szandomirski, fot. 7 – M. Głowacki)

7. Device for the desalting by means of membrane electro dialysis



Na sympozjum w Bolonii (1981 r.) J. Pettit, W. Henri oraz R. Coignard²⁹ ogłosili wyniki wstępnych badań nad zastosowaniem mikrofal do usuwania soli z kamienia. Wyniki tych badań wskazują na wysoką wydajność tego procesu. Autorzy podkreślają jednak możliwość szkodliwego oddziaływania energii pola elektromagnetycznego na strukturę kamienia.

W 1980 r. W. Domasłowski, R. Dąbek i S. Skibiński³⁰ zgłosili w Urzędzie Patentowym wynalazek: sposób i urządzenie do odsalania. Istotą tego sposobu jest zastosowanie stałego pola elektrycznego do przyspieszenia migracji jonów z kamienia oraz użycie membran jonoselektywnych jako seperatów produktów elektrodowych i odsalania (il. 7). Natomiast R. Mirowski³¹ (1981 r.) oraz J. L. Heimann³² (1981 r.) proponują zastosowanie do odsalania i osuszania budynków specjalnie przygotowanych zapraw budowlanych, stanowiących tzw. rozszerzone środowisko względem muru.

W. Domasłowski i inni w pracy *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*³³ (1975 r.) przedstawiają naukowe podstawy metod odsalania, określają warunki ich stosowania oraz proponują następującą klasyfikację tych metod:

1. Odsalanie na drodze migracji soli do rozszerzonego środowiska

a) metoda swobodnej migracji soli do rozszerzonego środowiska,

b) metoda wymuszonej migracji soli do rozszerzonego środowiska,

c) inne metody wymuszonej migracji soli:

– odsalanie pod ciśnieniem słupa wody,

– odsalanie pod próżnią.

2. Odsalanie na drodze dyfuzji soli

a) metoda kąpieli statycznej,

b) metoda kąpieli dynamicznej,

c) metoda dyfuzji soli do kompresów.

3. Odsalanie na drodze elektroosmotycznej

a) odsalanie w kąpieli,

b) odsalanie z zastosowaniem kompresów.

Biorąc pod uwagę opisane w pracach mechanizmy metod odsalania na drodze elektroosmotycznej i elektrodializy³⁴, dla trzeciej grupy metod odsalania zamiast określenia „odsalanie na drodze elektroosmotycznej” można wprowadzić: „odsalanie na drodze działania pola elektrycznego”. W ramach tej grupy metod można wyszczególnić:

– metodę elektrodializy membranowej,

– metodę odsalania na drodze elektroosmotycznej.

Na podstawie ostatnio przeprowadzonych badań J. Pettita i W. Henriego należy wyróżnić czwartą grupę metod odsalania: odsalanie na drodze zastosowania pola elektromagnetycznego.

Pomimo, że w literaturze opisano wiele metod odsalania, to w praktyce konserwatorskiej wykorzystuje się tylko niektóre z nich. Obiekty duże, które nie mogą być przeniesione do pracowni konserwatorskiej, odsalane są zwykle za pomocą kompresów; wykorzystywane jest wówczas zjawisko migracji soli. Kompresy pełnią funkcję kumulacyjną i stanowią w stosunku do kamienia tzw. rozszerzone środowisko. Do kompresów³⁵ używa się rozmaitych materiałów: ligniny, waty, talku, krzemionki koloidalnej, ziemi okrzemkowej, mieszaniny jonitów ziarnistych itp.

Obiekty o wymiarach niewielkich, które można przenieść do pracowni odsala się różnymi metodami: za pomocą kąpieli statycznych i dynamicznych, w których do tran-

²⁹ J. Pettit, V. Henri, R. Coignard, *Extraction de sels solubles presents dans les pierres une application insolite des microondes*, *The Conservation of Stone*, Bolonia 1981, s. 535–544.

³⁰ W. Domasłowski, R. Dąbek, S. Skibiński, nr zgłoszenia wynalazku w Polskim Urzędzie Patentowym P-226216.

³¹ R. Mirowski, *Badania nad technologią zapraw osuszających i odsalających*, „Informator PKZ”, Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1982, s. 123–129.

³² J. L. Heimann, *The Treatment of Salt-Contaminated Masonry, with a Sacrificial Pender*, Technical record 471, Chatswood, 1981, s. 1–18.

³³ W. Domasłowski i inni, *Profilaktyczna konserwacja...*, s. 110.

³⁴ K. I. Kostrov, I. L. Nogit, op. cit.; M. Kranz, op. cit.; J. Lehmann, op. cit.; W. Domasłowski, R. Dą-

bek, S. Skibiński, *Application of Jonites to Removal of Salts from Stone. Desalination by Means of Membrane Electro dialysis*, maszynopis; S. Skibiński, K. Sułkowska, *Zastosowanie elektrodializy membranowej do odsalania ceramiki archeologicznej*, „Zeszyty Naukowe A.U.N.C.”; *Archeologia*, praca w druku; S. Skibiński, *Efektywność procesu odsalania*, „Zeszyty Naukowe A.U.N.C.”; *Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, praca w druku; S. Skibiński, *Mechanizm procesu odsalania kamieni metodą elektrodializy membranowej*, „Zeszyty Naukowe A.U.N.C.”; *Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo*, praca w druku.

³⁵ M. H. Lebel, *Konserwacja antycznej skulptury iz kamnia*, „Chudożestwiennoje Nasledje”, nr 3/33, 1977, s. 133–134; W. Domasłowski, *Problematyka badań i metod konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych*, (w:) *Chemia w konserwacji zabytków*, Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1982, s. 65.

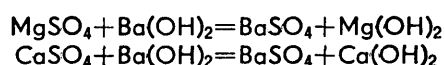
sportu jonów z kamieni porowatych wykorzystuje się dyfuzję. Ponadto często stosowana jest metoda odsalania kapilarnego polegająca na tym, że woda, podciągana kapilarnie przez obiekt częściowo w niej zanurzony, transportuje sole do okładu umieszczonego na jego górnej części. Metoda ta, będąca modyfikacją odsalania do rozszerzonego środowiska, jest metodą, pod względem szybkości i stopnia usunięcia soli, o stosunkowo dużej wydajności.

Metody unieruchamiania soli w porach kamienia. Gdy nie ma możliwości przeprowadzenia zabiegu odsalania można – według W. Domasłowskiego³⁶ i R. Wihra³⁷ – ograniczyć niszczące działanie soli na kamień, przeprowadzając je w sole trudniej rozpuszczalne. Zabieg ten stosuje się wówczas, gdy w kamieniu znajdują się siarczany, przede wszystkim sodu i magnezu, oraz chlorki. Unieruchomienie siarczanych przeprowadza się przez nasycenie obiektu wodnymi roztworami chlorku barowego, wodorotlenku baru lub fluorokrzemianu ołowiu. W wypadku stosowania chlorku barowego reakcja ma przebieg następujący:

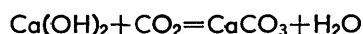


W wyniku tej reakcji otrzymujemy trudno rozpuszczalny siarczan baru oraz chlorek sodowy – również sól łatwo rozpuszczalną w wodzie, ale dla kamienia mniej szkodliwą.

Siarczany magnezu oraz wapnia W. Domasłowski zaleca unieruchamiać przez zastosowanie wodorotlenku baru:

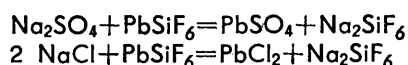


oraz



Produktami reakcji są trudno rozpuszczalny siarczan baru i słabo rozpuszczalny wodorotlenek magnezu oraz węglan wapniowy. Oprócz wymienionych produktów powyższych reakcji tworzy się w wyniku reakcji nadmiaru wodorotlenku barowego z dwutlenkiem węgla również węglan barowy.

Według R. Wihra roztwór fluorokrzemianu ołowiu wprowadzony do obiektu powoduje (w obecności siarczany oraz chlorku sodu) następujące reakcje:



Końcowym produktem tych reakcji są trudno rozpuszczalny siarczan ołowiu i średnio rozpuszczalny fluorokrzemian sodu oraz chlorek ołowiu.

Istnieją też inne sposoby unieruchamiania soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie, ale omówione należą do najczęściej stosowanych.

Barriere przeciwwilgotnościowe. Destrukcyjne działanie soli rozpuszczalnych w murach i fundamentach ograniczyć można poprzez zablokowanie w porach transportu wody i wodnych roztworów soli lub przez odcięcie jej przepływu od źródeł. Sposoby ograniczania ruchu wody w obiektach są następujące:

- a) likwidacja źródeł wody przez
 - odwodnienia,
 - zwiększenia wentylacji murów,
- b) odcięcie murów od zawilgocenia w wyniku
 - elektroosuszenia,
 - iniekcji środkami uszczelniającymi,
 - wprowadzenia warstw odpornych na wilgoć,
- c) ukrycie zawilgocenia ścian pomieszczeń w wyniku
 - miejscowej izolacji przeciwwilgotnościowej,
 - dodatkowych murów lub założenia tynków osłonowych.

W praktyce konserwatorskiej niewątpliwie powinna znaleźć zastosowanie głównie pierwsza grupa metod, a mianowicie należy likwidować źródła wody, zarówno gruntowej jak i opadowej.

Ponieważ większość budynków zabytkowych nie ma izolacji przeciwwilgotnościowych zachodzi potrzeba ich wykonania. Do najbardziej efektywnych i uniwersalnych sposobów osuszania murów należy elektroosuszenie. Prowadzone są badania nad różnymi rozwiązaniami tej metody osuszania murów³⁸.

Podstawą elektroosmotycznego osuszania murów jest zjawisko przenoszenia dodatniego ładunku elektrycznego przez wodę podciąganą siłami kapilarnymi w materiale porowatym. W kierunku ruchu wody tworzy się potencjał elektryczny, przy czym na skutek zmniejszania się szybkości transportu wody wraz z wysokością oraz na skutek jej parowania potencjał ten maleje. W strefie parowania ma on wartość minimalną. W związku z powyższym powstaje w murze ogniwo galwaniczne, którego biegunem dodatnim jest strefa fundamentu obiektu, a ujemnym granica zawilgocenia. Przez połączenie tych sfer potencjału przewodnikiem wytwarza się sprzyjające warunki ruchu dodatnio naładowanych cząstek wody w kierunku fundamentu, a tym samym następuje jego osuszenie.

Procesy fizykochemiczne zachodzące podczas osuszania elektroosmotycznego są jednak bardziej skomplikowane od przedstawionego powyżej mechanizmu. Na charakter tych procesów wpływa wiele czynników, a przede wszystkim wielkość potencjału elektrokinetycznego, średnica kapilar, stopień zasolenia, rodzaj użytych elektrod itp. Liniową szybkość przepływu roztworu przez kapilarę można wyrazić wzorem³⁹:

³⁶ W. Domasłowski i inni, *Profilaktyczna konserwacja...*, s. 132–134.

³⁷ W. Wihra, *Restaurierung...*, s. 92.

³⁸ F. H. Wittmann, *Kann das Prinzip der Elektroosmose zur Trockenlegung von Mauerwerk angewendet werden?*, „Bautenschutz+Bausanierung”, nr 1, 1982, s. 126–132; J. Olifierowicz, W. Nawrot, *Osuszanie budowli z wilgoci podciąganej kapilarnie*, COIB, Warszawa 1981; J. Jasięńko, J. Łukjanik, *Elektroda węglowa do elektroosmotycznego osuszania budowli*, opis patentowy 23441, 1981; ci sami, *Nowe aspekty elektroosmotycznego osuszania ceglanych budowli zabytkowych*, (w:) *Chemia w konser-*

wacji zabytków, Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1982, s. 181–191; B. W. Matwiejew, *Szuska stien mietodom elektroosmosa*, Kijów 1963; M. Dohnalik-Szaraniec, *Niektóre zagadnienia osuszania murów metodą blokady elektroosmotycznej*, „Inżynieria i Budownictwo”, nr 1, 1972, s. 17–23; M. Dohnalik, *Oceńna elektroosmotycznych metod osuszania ścian na podstawie badań laboratoryjnych i technicznych*, praca doktorska, Politechnika Krakowska, 1970.

³⁹ *Gruntoznawstwo*, praca zbiorowa, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1977, s. 187.

$$V = \frac{\varepsilon \xi l}{\pi r^2 \kappa_v + \rho \eta}$$

przy czym:

ε – stała dielektryczna

ξ – potencjał elektrokinetyczny

l – natężenie prądu elektrycznego

r – promień kapilarny

κ_p – przewodnictwo właściwe roztworu porowego

κ_v – przewodnictwo właściwe podwójnej warstwy elektrycznej (przewodnictwo powierzchniowe)

η – współczynnik lepkości

V – liniowa prędkość przepływu roztworu przez kapilarę

Jak wynika z wzoru, liniowa szybkość przemieszczania wody w polu elektrycznym jest uzależniona od wielkości potencjału elektrokinetycznego, od natężenia prądu elektrycznego, promienia kapilary, przewodnictw właściwych roztworu porowego i podwójnej warstwy elektrycznej. Wartość potencjału elektrokinetycznego jest parametrem ciała kontaktującego się z roztworem. Ponieważ wielkość tego potencjału określona jest grubością warstwy dyfuzyjnej, wszystkie czynniki wpływające na strukturę warstwy dyfuzyjnej wpływają także na wielkość potencjału elektrokinetycznego⁴⁰. Podwyższenie stężenia elektrolitu, a także zwiększenie temperatury powodują spadek wartości potencjału elektrokinetycznego. W silnie rozcieńczonych elektrolitach potencjał ten osiąga wartość maksymalną (szczególnie w wypadku obecności jonów Na^+ , Li^+ , OH^-), natomiast jony wielowartościowe nie tylko zmniejszają wielkość potencjału elektrokinetycznego, ale mogą również powodować zmianę jego znaku. Ponadto wartość potencjału uzależniona jest od geometrii porów. Stwierdzono⁴¹, że węglany pochodzenia nieorganicznego w wodnych roztworach elektrolitu mają dodatnią wartość potencjału, natomiast węglany pochodzenia organicznego – wartość ujemną. Dodatni znak potencjału elektrokinetycznego węglanów pochodzenia nieorganicznego tłumaczy się tym, że osadzenie jego następowało w obecności nadmiaru jonów wapnia. W wypadku nadmiarów jonów CO_3^{2-} potencjał jest ujemny. Podsumowując powyższe rozważania, można stwierdzić, że na wartość potencjału elektrokinetycznego mają wpływ następujące czynniki: ładunek elektryczny powierzchni cząstek, kształt i wymiary porów, skład kationów wymiennalnych, stężenie elektrolitu, obecność węglanów pochodzenia nieorganicznego lub organicznego.

W niektórych wypadkach zastosowanie elektroosuszenia napotyka duże trudności. Obserwuje się niekiedy techniczną zawodność tej metody objawiającą się odwróceniem strumienia kapilarnego, co jest skutkiem zmiany wartości, a nawet znaku potencjału elektrokinetycznego. Również początkowe stężenie soli roztworu

porowego, które powinno być odpowiednio małe, rzutuje na możliwości zastosowania elektroosuszenia.

Uszczelniającym środkiem iniekcyjnym stosowanym jako bariery przeciwwilgotnościowe stawia się następujące warunki⁴²:

– powinny zapewnić hydrofobowość warstwy, na którą zostały wprowadzone do muru,

– powinny tworzyć szczelne monowarstwy na powierzchni lub blokować aktywne centra porów i kapilar materiału,

– wykazywać trwałość efektu hydrofobowego oraz dobrze penetrować w głąb zasolonego i zawilgoconego muru,

– wykazywać rozpuszczalność w wodzie i rozpuszczalnikach przed ich wprowadzaniem.

W Polsce obecnie jako środków iniekcyjnych używa się najczęściej Ahydrosilu KT i Silaku M-11. Prowadzi się również prace nad poprawieniem właściwości tych środków oraz opracowaniem bardziej skutecznych.

Zastosowanie iniekcyjnego środka w wypadku braku likwidacji źródeł wody powoduje jednak odparowywanie wody poniżej bariery przeciwwilgotnościowej. Następuje więc krystalizacja w tych miejscach soli rozpuszczalnych w wodzie i następnie zwielokrotniony proces destrukcji według opisanych poprzednio mechanizmów.

Inną metodą zabezpieczającą obiekt przed wodą kapilarną jest metoda podcinania murów i wprowadzania warstw zabezpieczających⁴³. Przeprowadzenie tego zabiegu wymaga wysoce specjalistycznego sprzętu oraz materiałów, a w porównaniu z poprzednio omówionymi metodami prowadzi do znacznie bardziej rozległej ingerencji w substancję materialną obiektu zabytkowego.

Metody trzeciej grupy w odniesieniu do obiektów zabytkowych bezwzględnie nie powinny być stosowane, mogą bowiem przynieść nieodwracalne zniszczenie substancji zabytkowej. Są to metody pozorne, nie rozwiązujące problemu korozyjnego działania soli, dające jedynie chwilowy efekt estetyczny⁴⁴.

O c e n a m e t o d. Odsalanie kamieni metodą migracji soli do rozszerzonego środowiska, pomimo że jest najpowszechniej stosowane, ma wiele wad, z których najbardziej istotną jest mała efektywność oraz możliwość powrotu soli z okładu do kamienia. Zjawisko to może wystąpić w wypadku zawilgocenia kompresu, np. podczas deszczu, lub w wyniku kondensacji pary wodnej. Poza tym obecność w okładzie dużych ilości soli, a szczególnie soli mocnego kwasu i słabej zasady, doprowadza często do znacznych zniszczeń kamieni, zwłaszcza tych, które zawierają węglan wapnia. Mankamentów wyżej wymienionych można uniknąć, jeżeli do odsalania stosuje się jonity ziemiste (polielektrolity).

⁴⁰ Ibidem, s. 186–188; L. Stoch, *Minerały ilaste*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1974, s. 411.

⁴¹ M. Grabowska-Olszewska, *Teoria podwójnej warstwy elektrycznej i wiązania strukturalne*, (w:) *Metody badań gruntów spoistych*, Wyd. Geologiczne, Warszawa 1980, s. 23; *Gruntoznawstwo*, op. cit., s. 187.

⁴² W. Nawrot, *Kryteria wyboru środków do iniekcji przeciwwilgociowej murów*, (w:) *Materiały Narady Chemików Konserwatorów*, Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1984, s. 19–20.

⁴³ D. Lachiewicz, W. Hussakowski, M. Sumpor,

Cz. Ożarowski, *Wdrożenie do produkcji małoseryjnej płyt izolacyjnych poliestrowych według technologii chemicznej opracowanej przez D. Lachewicza*, (w:) *Prace badawcze finansowane z funduszu postępu technicznego PP PKZ ukończone w 1983*, Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1984, s. 1–2.

⁴⁴ J. Lehmann, *Prace badawcze i projektowe w zakresie zwalczania i zapobiegania wilgoci w murach i tynkach obiektów zabytkowych na przykładzie Starego Ratusza w Poznaniu*, „*Studia i Materiały PKZ*”, Ośrodek Informacji PP PKZ, Warszawa 1977, s. 9–10.

Metody kąpieli statycznych i dynamicznych, które można zastosować tylko do odsalania obiektów małych, również nie należą (z uwagi na małą szybkość usuwania soli) do metod o dużej efektywności, a szczególnie wówczas, gdy odsalaniu poddajemy kamienie drobnoporowate (o małych średnicach kapilar). Należy zwrócić uwagę na fakt, że szybko i całkowicie nasycić wodą można tylko kamienie zawierające pory właściwe, w których obserwuje się intensywną laminarną filtrację wody. Ponadto podczas kąpieli kamienia stosowane są duże ilości wody destylowanej, powodujące nie tylko rozpuszczanie szkodliwych dla kamieni soli łatwo rozpuszczalnych, ale również integralnych składników kamienia. Dotyczy to w szczególności tych minerałów, w których przeważa jonowy typ wiązania (kalcyt, dolomit itp.). Mimo kilkakrotnej wymiany kompresu lub wody w kąpeli kamienie nie mogą być wymienianymi metodami odsolone całkowicie, ponieważ kationy i aniony są w wyniku sorpcji zatrzymywane przez powierzchnię porów i kapilar np. jako jony wymienne w pakietach minerałów ilastych. Podstawową wadą metody elektroosmotycznego odsalania, nie pozwalającą na jej szerokie stosowanie w praktyce, jest zachodzące w tym procesie niszczenie anodowe kamieni. Przyczynę tego niszczenia stanowi fakt, że przepływ stałego prądu elektrycznego przez wodny roztwór elektrolitu wywołuje na elektrodach określone reakcje elektrochemiczne. Powstałe w ich wyniku na anodzie produkty powodują intensywną destrukcję kamienia od strony anody. Skład jakościowy i ilościowy tych produktów, decydujący o intensywności anodowego niszczenia kamieni, zależy od wielu czynników.

Jak wiadomo, warunkiem przebiegu elektrolizy jest nie tylko przepływ prądu elektrycznego przez elektrolit, lecz także utrzymywanie odpowiedniego napięcia, tzw. napięcia rozkładowego. Zależy ono od rodzaju elektrolitu i temperatury. Napięcie to, zwane też teoretycznym napięciem rozkładowym, może być obliczone na podstawie równania Nernsta i potencjałów normalnych, gdy są znane wartości aktywności jonów oraz ich wartościowość. Napięcie to jednak nie wystarcza do przeprowadzenia elektrolizy – jest ono większe o wartość nadnapięcia. Napięcie nie jest wielkością stałą i zależy od wielu czynników, takich jak materiał, z jakiego jest wykonana elektroda, od gęstości prądu, temperatury elektrolitu, czasu elektrolizy. W związku z powyższym skład produktów elektrodowych w wypadku odsalania kamieni za pomocą stałego pola elektrycznego zależy od składu ilościowego i jakościowego soli rozpuszczalnych w wodzie, od przyłożonego napięcia, gęstości prądu, temperatury, czasu elektrolizy oraz od rodzaju materiału elektrod.

Podczas elektroosmotycznego odsalania kamienia na anodzie i katodzie zachodzi kilka reakcji elektrodowych. Reakcje elektrodowe zachodzące w elektrodowej przestrzeni katodowej powodują zmianę pH roztworu w kierunku zasadowym, a w przestrzeni anodowej w kierunku kwasowym. Jest to powodem, że szczególnie te kamienie lub zaprawy budowlane, w których skład wchodzi węglan wapnia, ulegają podczas odsalania procesowi niszczenia anodowego. Próbowano zapobiec temu zjawisku, stosując na anodzie kompresy neutralizujące lub okłady rozszerzające środowisko. Kumulowały się w nich produkty reakcji przyelektrodowych oraz sole wyprowadzone z kamienia, których to duże stężenie było dla kamienia wysoce szkodliwe.

Podobne zjawiska towarzyszą elektroosuszaniu obiektów o dużym stopniu zasolenia, wywołując korozję elektrod oraz destrukcję osuszonego obiektu.

Trudności związane ze stosowaniem kompresów oraz brak gwarancji bezpieczeństwa dla obiektu zabytkowego powodują, że elektroosmotyczne odsalanie jest stosowane w wyjątkowych wypadkach.

Powyższych wad uniknięto stosując w urządzeniu do odsalania, w celu separacji produktów reakcji przyelektrodowych, membrany jonoselektywne oraz stałe pole elektryczne powodujące przyspieszenie wyprowadzania jonów z kamienia zgodnie z następującym równaniem⁴⁵:

$$j = - \sum_i z_i F D_i \frac{dc_i}{dx} - \sum_i (z_i) F U_i \frac{d\varphi}{dx}$$

gdzie:

j – prąd przepływający przez jednostkę powierzchni,

z_i – ładunek jonu,

F – stała Faradaya,

D_i – współczynnik dyfuzji i -tego składnika,

$\frac{dc_i}{dx}$ – gradient stężenia molowego i -tego składnika,

U_i – ruchliwość elektrolityczna i -tego składnika

$\frac{d\varphi}{dx}$ – gradient natężenia pola elektrycznego.

Jak wynika z powyższego wzoru, gęstość prądu (a więc i ilość wyprowadzanych jonów – prawo Faradaya) zależy od dyfuzji i migracji jonów w polu elektrycznym. Ponieważ wartości ruchliwości elektrolitycznej jonów są mniej więcej dwa rzędy większe od wartości współczynników dyfuzji, to i szybkość transportu masy przez dowolne środowisko będzie w wyniku migracji w polu elektrycznym większa niż w wypadku występowania samej tylko dyfuzji. Tabela 5 przedstawia porównanie efektywności metod odsalania kąpieli statycznej i migracji soli do rozszerzonego środowiska (dyfuzja siłą napędową procesu) z odsalaniem metodą elektrodializy membranowej (gdzie wykorzystano do usuwania jonów – obok dyfuzji – również migrację jonów w polu elektrycznym oraz elektroosmozę).

Na szczególną uwagę zasługuje fakt zastosowania ostatnio do odsalania i osuszania obiektów dużych, mrowanych specjalnie przygotowanych i kilkakrotnie zmienianych tynków z zapraw budowlanych. W metodzie tej wykorzystano dyfuzję oraz migrację soli do tynku, który stanowi względem muru tzw. rozszerzone środowisko. Stosowane w tym wypadku tynki mają większą w stosunku do muru porowatość otwartą i charakteryzują się dużą pojemnością wewnętrzną. Metody ograniczenia niszczącego działania soli rozpuszczalnych przez przeprowadzenie w sole trudniej rozpuszczalne prowadzą przede wszystkim do uszczelnienia kapilar kamienia. Poza tym ograniczają działanie tylko niektórych soli, a w związku z tym nie spełniają podstawowych warunków konserwatorskich stawianych temu zabiegowi i powinny być stosowane tylko w wyjątkowych wypadkach.

Szczególnie niebezpieczne dla obiektu zabytkowego jest zastosowanie miejscowej izolacji przeciwwilgotnościowej, dodatkowych murów lub tynków osłonowych. W wyniku tych zabiegów nie eliminuje się destrukcyjnego

⁴⁵ S. Skibiński, *Mechanizm procesu odsalania...*

Tabela 5. Porównanie efektywności metod odsalania

Table 5. A comparison of the effectiveness of desalting techniques

Lp.	Rodzaj odsalanego kamienia	Metoda odsalania											
		kąpiel statyczna				migracja soli do rozszerzonego środowiska				elektrodializa membranowa			
		czas odsalania godz.	początkowa zawartość NaCl w kamieniu w (g)	ilość soli usunięta z kamienia w (g)	W_p %	czas odsalania doby	początkowa zawartość NaCl w kamieniu w (g)	ilość soli usunięta z kamienia w (g)	W_p %	czas odsalania godz.	początkowa zawartość NaCl w kamieniu w (g)	ilość soli usunięta z kamienia w (g)	W_p %
1	wapień „Kars”	24	13.200	3.954	30,0	7	13.400	2.065	15,4	24	13.353	7.048	52,9
2	wapień „Pińczów”	24	11.330	3.545	31,3	7	12.500	3.089	24,7	24	11.030	5.701	48,3
3	piaskowiec „Żerkowice”	24	5.450	2.100	38,5	7	6.590	3.494	53,0	24	5.583	5.527	99,0
4	piaskowiec „Nietulisko”	24	8.750	4.155	47,5	7	9.750	5.812	59,6	24	7.497	7.058	94,2

W_p – wydajność procesu

działania wody i soli, a jedynie odsuwa w czasie podjęcie radykalnych działań konserwatorskich. Również zastosowanie niewłaściwych środków do iniekcji np. zapraw cementowych lub niewłaściwie przeprowadzony zabieg powoduje duże, nieodwracalne uszkodzenia obiektu.

Podsumowanie

Przedstawione fakty upoważniają do stwierdzenia, że sole rozpuszczalne w wodzie są istotnym czynnikiem niszczącym kamienne obiekty zabytkowe, przy czym mechanizm procesów destrukcyjnych nie doczekał się jeszcze całkowitego wyjaśnienia. Jednocześnie poważnym źródłem soli jest stosowanie w pracach konserwatorskich zasolonej cegły oraz zapraw cementowych. Przeprowadzone ostatnio badania adsorpcji gazów przy użyciu chromatografu gazowego⁴⁶, kontynuacja badań nad zjawiskami elektrokinetycznymi w ciałach porowatych, a także rozwinięcie teorii i badań laboratoryjnych dotyczących tzw. centr aktywnych na powierzchni kapilar (np. substancje ilaste, naroże i ściany kryształów) oraz sposobu ich blokowania doprowadzi niewątpliwie do pełniejszego wyjaśnienia roli i mechanizmu działania soli rozpuszczalnych i umożliwi opracowanie skutecznych metod zabezpieczających kamienne obiekty.

Najbardziej korzystnymi zabiegami ograniczającymi działanie soli rozpuszczalnych jest zabieg odsalania oraz wykonanie niektórych barier przeciwwilgotnościowych.

Jednocześnie należy podkreślić, że praktycznie rozwiązano zabieg odsalania obiektów małych (a więc tych, które można przenosić do pracowni konserwatorskiej) wykonanych z kamienia o dużym udziale makroporów. Z uwagi na efektywność, skuteczność i bezpieczeństwo obiektu wyróżnić należy odsalanie metodą elektrodializy membranowej, przy czym metodę tę w obecnym kształcie zastosować można jedynie do małych obiektów kamiennych, ale o porach mniejszych jak makropory. Metody elektroosuszania w wielu wypadkach skutecz-

nie zapobiegają transportowi wody i roztworów soli do wnętrza murów, jednakże są mało przydatne do osuszania murów o znacznym stopniu zasolenia. Przed zastosowaniem elektroosuszania zasolonych murów należy obiekt wstępnie odsolić za pomocą np. specjalnych tynków o dużej pojemności, co jest zabiegiem korzystnym z uwagi na bezpieczeństwo odsalanego obiektu, pomimo małej efektywności tej metody, jak również ze względu na to, że zabieg może być wielokrotnie powtarzany.

Wnioski

W celu kompleksowego rozwiązania problemu ograniczenia działania soli w kamiennych obiektach porowatych należy kontynuować badania nad:

- mechanizmem korozyjnego działania soli rozpuszczalnych;
- opracowaniem receptur zapraw o regulowanej porowatości i doboranym rozkładzie średnic porów, wykorzystując do tego celu spoiwa, które nie będą stanowiły zagrożenia dla obiektu (np. jako źródło soli będą utrzymywać wodę itp.);
- nowymi rozwiązaniami elektroosuszania z zastosowaniem zmodyfikowanych iniekcyjnych roztworów hydrofobowych jako barier przeciwwilgotnościowych lub tynków o dużej pojemności wewnętrznej;
- opracowaniem metody elektroosuszania obiektów „in situ” z możliwością wykorzystania jej również do osuszania budowli⁴⁷.

dr Sławomir Skibiński
Instytut Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa
UMK w Toruniu
Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

⁴⁶ J. Łukasiewicz, *Sprawozdanie z badań umownych pt. Badanie procesów starzenia żywic alkoksylsoksanowych*, 1983.

⁴⁷ W. Domasłowski, *Nauki chemiczne a konserwacja zabytków. Stan, potrzeby i perspektywy*, „Ochrona Zabytków”, nr 3–4, 1983, s. 174.

THE PARTICIPATION OF WATER-SOLUBLE SALTS IN THE PROCESSES OF THE DESTRUCTION OF HISTORIC STONE ARTIFACTS AND CONSERVATION TECHNIQUES OF REDUCING THEIR EFFECT

As a result of the effect of corrosive environment upon historic stone artifacts and as a result of incorrect use of materials and agents for their conservation there emerge secondary products. Their chemical composition depends on the kind and advancement of factors determining a degree of endangering for objects.

Of particular importance are here water-soluble salts that represent the main cause of the destruction of stone sculptures, elements and details of architectonic décor as well as bricked historic objects.

The object of this article was to show endangerings posed by the presence of soluble salts in porous material of an historic object as well as a survey and evaluation of the methods used to reduce their action.

The most important salts identified in stone artifacts are given in Table 1.

The mode of a corrosive effect of water-soluble salts upon the stone is based on physical and chemical processes in which water plays the most important role. It brings about dissolving of salts and makes possible their translocation through migration, while in some cases it results in their hydrolysis. These processes are not as yet fully recognized and a destructive effect of the salts often manifests itself together with the effect of other destructive factors.

The methods employed to reduce a destructive effect of salts may be divided into:

- methods of desalting the stones,
- methods of immobilizing soluble salts present in stone by a chemical way,
- methods of immobilizing the salts by means of anti-humidifying barriers.

While evaluating the usefulness of a given method in practice the following conservation requirements should be taken into account:

- the method employed should make possible a quick and easy removal of salt from the stone or its complete immobilization without impairing the appearance and colouring of the monument,
- the use of the method should neither reduce mechanical properties of the stone nor impair its surface or deeper layers; it should also not affect adversely a further condition of the stone,
- the stone should preserve its relatively high porosity and fine patina,
- substances used cannot be hygroscopic; they should not also produce water-soluble by-products that would have a destructive effect upon the stone.

Well-known methods of desalting may be classified in the following way:

- Desalting by the migration of salts to expanded environment.
- Desalting by salt diffusion.
- Desalting by the action of an electric field.
- Desalting by means of an electromagnetic field.

The techniques that finally make it possible to reduce water movement include:

- elimination of sources of water
- protecting the walls against dampening
- concealment of the dampening of the interior walls.

The facts presented in this study allow us to state that water-soluble salts are an essential factor destroying historic stone artifacts. It should be noted at this point that the mode of destructive processes has not as yet been fully explained. At the same time a major source of salts is the use of salt-containing bricks and cement mortars.

Recent studies on the adsorption of bases by means of gas chromatography, the confirmation of studies on electrokinetic phenomena in porous bodies as well as the development of theories and laboratory studies on the so-called active centres on the surface of capillaries (e.g. loamy substances, „edges" and walls of crystals) as well as a way of their blocking lead undoubtedly to a fuller explanation of the role and mode of the action of soluble salts and will allow us to work out effective methods protecting historic stone artifacts.

The most favourable treatments that reduce the effect of soluble salts in a given object are desalting and some anti-humidifying barriers.

At the same time it should be pointed out that the problem of desalting small objects which can be transported to workshops and which contain a high percentage of macropores has been practically solved. In view of its effectiveness, efficacy and safety for the object one should distinguish desalting by means of a membrane electrodialysis; still, at its present state the method may be used only for small stone objects (with pores smaller than macropores) which can be transferred to workshops.

In many cases methods of electric drying protect effectively against the transportation of water and water solutions inside the walls. Still, they are of small use in case of drying walls with a higher degree of salting. Prior to applying electro-drying for salt-containing walls the given object should be first desalted by means of special plasters with high capacity, which is a useful procedure because of the safety of a desalted structure, despite a low effectiveness of the method, and also because this procedure can be repeated several times.

On the basis of the data presented in the work it may be said that in order to solve the problem of a destructive effect of salt in stone porous objects further studies should concentrate on the following subjects:

- the mode of a corrosive effect of soluble salts,
- working out a special formulation of mortars with regular porosity and distribution of pores' diameters basing on the adhesives which will not be harmful for the object,
- new solutions of electro-drying with the use of modified injectable hydrofobic solutions or plasters with high inside capacity,
- working out a technique of electro-desalting the objects „in situ" with a possibility to use it to dry buildings.