

# Johannes Weber, Roman Kozłowski

---

## Niszczenie i konserwacja średniowiecznych wątków ceglano-wapiennych w Krakowie

---

Ochrona Zabytków 48/1 (188), 77-80

---

1995

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## NISZCZENIE I KONSERWACJA ŚREDNIOWIECZNYCH WĄTKÓW CEGLANO-WAPIENNYCH W KRAKOWIE

### Wstęp

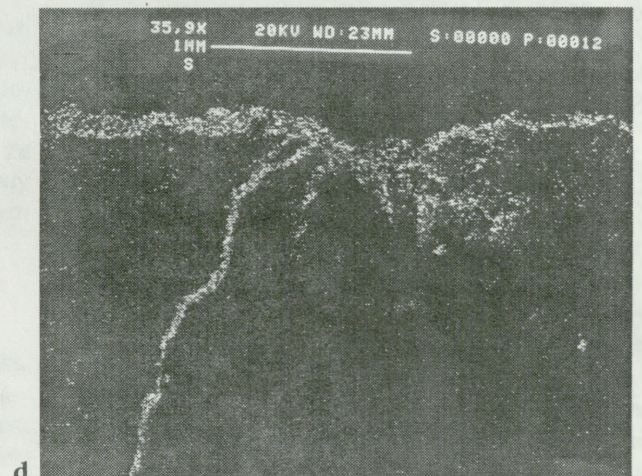
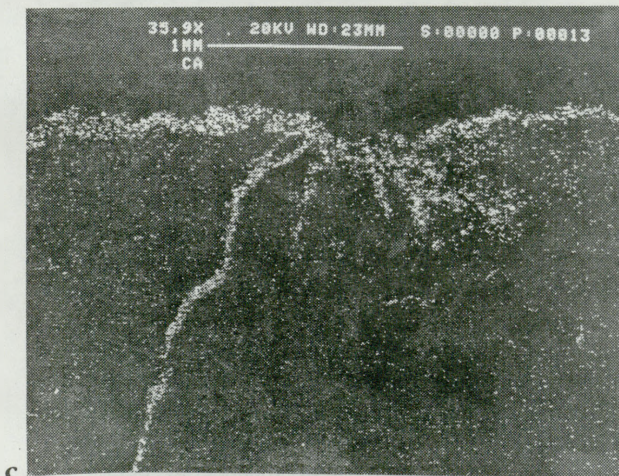
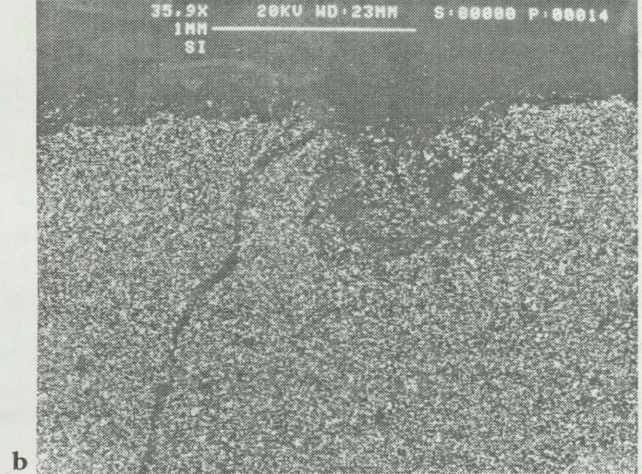
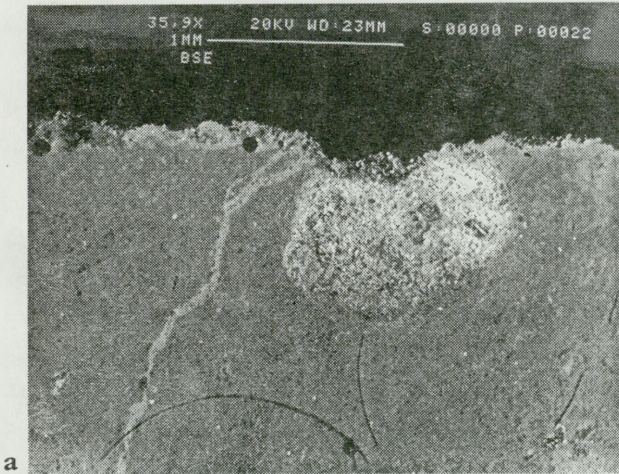
Bezpośrednim impulsem do przeprowadzenia badań były szczegółowe oględziny kilku średniowiecznych budowli ceglanych Krakowa. Większość ich cegieł pokryta jest cienką, czarną patyną (korą), czasami ciągłą, czasami ograniczoną do „wysepek” o niewielkim rozmiarze. Ponadto produkty korozji wypełniają spękania i nieciągłości w strukturze cegieł.

Przeprowadzono analizę rozmieszczenia pierwiastków w przekrojach poprzecznych prostopadłych do

powierzchni zewnętrznej cegieł, w celu uzyskania informacji o rodzaju produktów korozji i ich migracji w ceglach, koniecznych do właściwej konserwacji wątków ceglanych i zabezpieczenia ich przed korozją.

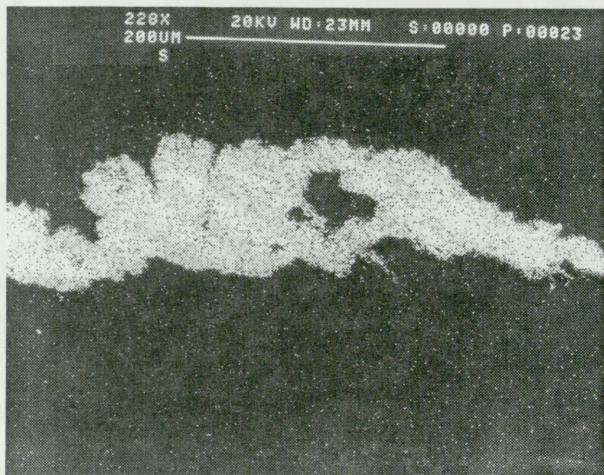
### Część doświadczalna

Wszystkie próbki do badań pobrano z krakowskiego Barbakanu, zbudowanego w końcu XV w. dla wzmocnienia obronności miasta od strony północnej. Chociaż budowlę tę poddano kilkakrotnie zabiegom



1. Przekrój poprzeczny przez zewnętrzną powierzchnię średniowiecznej cegły pobranej z krakowskiego Barbakanu: (a) obraz mikroskopowy, rozmieszczenie atomów (b) krzemu, (c) wapnia, (d) siarki

1. A cross section of the outer surface of a mediaeval brick taken from the Cracow Barbican: (a) a microscopic image, the pattern of the atoms of (b) silicon, (c) lime, (d) sulphur



2. Rozmieszczenie siarki w przekroju poprzecznym przez warstwę gipsową utworzoną na powierzchni cegły; widoczny okruc cegły zaokludowany w warstwie siarczanowej

2. The distribution of sulphur in a cross section of a gypsum stratum created on the surface of a brick; the visible particle of the brick is occluded in the sulphur stratum

konserwatorskim, dominujące partie wątku ceglanoego są średniowieczne i z tych partii pobrano próbki.

Niewielkie okruchy cegieł pobierano mechanicznie. Unikano wierceń wymagających chłodzenia wodą, aby nie zaburzyć zawartości i rozmieszczenia soli rozpuszczalnych w próbkach. Wszystkie próbki zawierały pierwotną płaszczyznę zewnętrzną, niektóre były dostatecznie grube, aby można było określić rozmieszczenie pierwiastków w przekroju od powierzchni w głąb.

W celu przeprowadzenia analizy chemicznej soli rozpuszczalnych, około 1 g każdej próbki suszono do stałej masy w temp. 105°C i zalewano 25 ml wody destylowanej na okres 24 godzin. Aniony i kationy obecne w ekstrakcie wodnym oznaczano przy użyciu wysoko sprawnej jonowej chromatografii cieczowej (HPLC), posługując się aparatem 2248 Pharmacia, kolumnami Hamilton PRP X i detektorem UV firmy Shimadzu.

Rozmieszczenie pierwiastków w płaszczyźnie przekroju prostopadłej do powierzchni zewnętrznej próbek określano w mikroskopie elektronowym Cambridge S 200, wyposażonym w spektrometr fluorescencji rentgenowskiej Link AN 10000.

Przeprowadzono również badania skuteczności zabiegu hydrofobizacji w ochronie materiałów przed korozją siarkową. W tym celu na kostki porowatego wapienia z Pińczowa o rozmiarach 5 x 5 x 2,5 cm naniesiono pędzlem preparat Wackera 090 L (oligomer alkiloalkoksylanów) rozcieńczony benzyną lalkową w stosunku 1:11. Zaimpregnowane kostki były pozostawione na okres 2 tygodni, tak aby próbki w pełni osiągnęły właściwości hydrofobowe. Następ-

nie poddano je przyspieszonemu starzeniu i analizie na zawartość siarczanów.

Przyspieszone starzenie kostek wapienia przeprowadzono w specjalnie skonstruowanej komorze, która pozwala na utrzymywanie wybranej temperatury i wilgotności względnej. Przez komorę przepuszczało się strumień powietrza zawierający 55 ppm SO<sub>2</sub>. Dodatkowo w komorze można doprowadzać do kondensacji pary wodnej na powierzchni próbek poprzez ich lokalne schładzanie przy wysokiej temperaturze i wilgotności otaczającej atmosfery. W wodzie wykraplającej się na powierzchni kamienia rozpuszcza się dwutlenek siarki, co potęguje działanie korozyjne tego zanieczyszczenia.

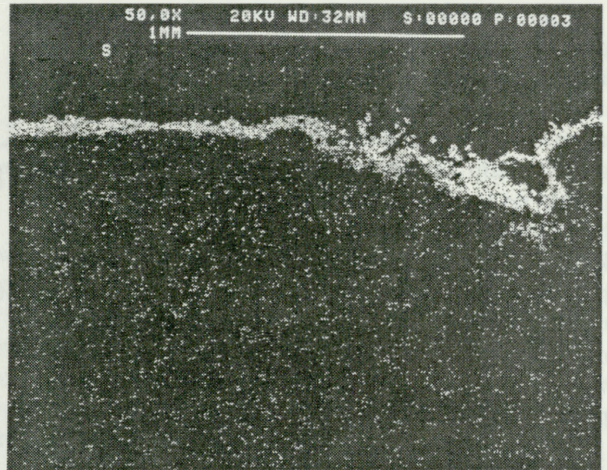
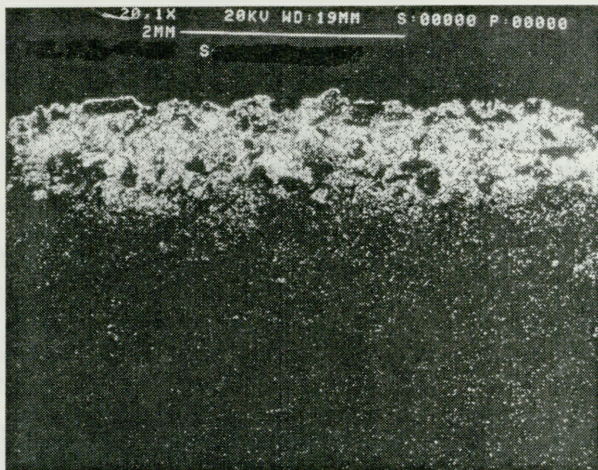
Pełny cykl starzenia, jakiemu poddano próbki, obejmował: 2 godz. w temp. 40°C i 95% wilgotności względnej, z chłodzeniem próbek (okres kondensacji wody), 5 godz. w temp. 40°C i 95% wilgotności, bez chłodzenia próbek (okres rozpuszczania dwutlenku siarki w wykrupionej wodzie) i 5 godz. w temp. 40°C i 40% wilgotności (okres odparowywania powstałego kwasu siarkowego i reakcji korozyjnej). Próbki były poddawane opisanym cyklom starzeniowym łącznie przez 96 godzin.

Po zakończeniu przyspieszonego starzenia we wszystkich próbkach określono zawartość i rozmieszczenie atomów siarki przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego. Względne ilości produktu korozji siarkowej (gipsu), oznaczone w ten sposób, przyjęto za miarę szybkości procesu niszczenia.

## Wyniki

Już wstępne analizy wykazały, że nawarstwienia na powierzchni cegieł składają się prawie wyłącznie z siarczanu wapnia — gipsu. Analiza mikroskopowa przekroju przez fragment cegły pokrytej czarną patyną jest pokazana na il. 1. Grubość warstwy gipsowej nie przekracza 0,2 mm. Gips jest również widoczny w szczelinie biegnącej prostopadle do powierzchni, jak i w większej nieregularnej nieciągłości w strukturze cegły tuż pod jej powierzchnią. Nawarstwienia gipsowe mogą lokalnie mieć większą grubość i zawierać niewielkie okruchy oryginalnego materiału cegły, oderwane w trakcie narastania warstwy (il. 2). Domieszka sadzy i cząstek pyłów nadaje patynie gipsowej czarny kolor.

Badania dużej ilości próbek wykazały, że pod powierzchnią cegły gips wypełnia wszystkie spękania i nieciągłości materiału. Może to prowadzić do poszerzania się spękań i odspajania niewielkich fragmentów cegły. Taki mechanizm niszczenia cegieł jest często obserwowany w praktyce. Natomiast cienka zewnętrzna warstewka gipsowa zazwyczaj mocno



3. Rozmieszczenie siarki w przekroju poprzecznym przez próbki wapienia pińczowskiego poddane przyspieszonemu starzeniu w atmosferze zawierającej dwutlenek siarki: a — wapień pierwotny, b — wapień poddany impregnacji roztworem związków hydrofobizujących  
 3. The distribution of sulphur in a cross section of a sample of Pińczów limestone, undergoing accelerated aging in an atmosphere containing sulphur dioxide: a — original limestone, b — limestone impregnated with a solution of hydrophobizing compounds

przywiera do oryginalnej powierzchni cegły i nie prowadzi do jej niszczenia.

Trzeba zaznaczyć, że krystalizacja gipsu w powierzchniowej strefie zniszczeń jest jedynym procesem niszczącym, jaki udaje się wykryć poprzez analizę zmian stężeń pierwiastków w przekroju poprzecznym. W szczególności nie obserwuje się wzbogacania powierzchni cegieł w krzem, glin lub potas, tzn. powstawania wtórnych, powierzchniowych nawarstwień krzemianowych. Powstawanie gipsu na powierzchni i pod powierzchnią cegieł potwierdziły też analizy chemiczne ekstraktów wodnych próbek. Stwierdzono silny spadek zawartości jonu siarczanowego wraz ze wzrostem odległości od powierzchni zewnętrznej cegły. Natomiast zawartości chlorków i azotanów były niemal stałe w przekroju próbki. Zasolenie większości przebadanych próbek, pobranych z wnętrza średniowiecznych cegieł, było bardzo niskie (0,1-0,5% wagowych), składały się na nie głównie chlorki i azotany. Nie stwierdzono korelacji pomiędzy obserwowanymi zawartościami soli a odległością od poziomu gruntu, dlatego wydaje się, że migracja i odparowywanie zanieczyszczonej wody gruntowej nie jest w wypadku Barbakanu znaczącym czynnikiem niszczącym.

## Wnioski

Przedstawione wyniki wskazują, że głównym procesem niszczącym cegły jest wiązanie dwutlenku siarki zawartego w powietrzu przez roztwór węgla wapnia pojawiający się po deszczu w porach cegieł.

Rozważenie prostych zależności chemicznych wystarczy do analizy opisywanego procesu. Po deszczu pory cegieł i zapraw wypełniają się w pewnym stopniu wodą, w której rozpuszcza się (do osiągnięcia stężenia nasycenia) węglan wapnia obecny w zaprawie. Powstały roztwór, będący w równowadze z kalcytem i powietrzem, ma pH w przedziale 8-9,5<sup>1</sup>. Roztwór ten działa jako doskonały absorber molekuł SO<sub>2</sub> docierających do powierzchni materiału. Dochodzi do powstania roztworu siarczanu wapnia, a powtarzające się następnie cykle rozpuszczania, migracji i krystalizacji prowadzą do wytworzenia warstewki gipsowej pokrywającej powierzchnię zewnętrzną oraz do wypełnienia gipsem nieciągłości w strukturze cegły.

Opisany mechanizm niszczenia pozwala na sformułowanie kryteriów, jakie musi spełniać prawidłowa konserwacja zabytkowego wątku ceglanego. Usunięcie soli rozpuszczalnych (w tym wypadku gipsu) z każdego porowatego materiału budowlanego jest uważane za ważny etap konserwacji. W omawianym przypadku nie obserwuje się jednak znaczącej korelacji między obecnością powłoki gipsowej na powierzchni cegieł i ich dezintegracją. Powłoki te zazwyczaj są bardzo cienkie i dobrze przylegają do materiału. Usunięcie nawarstwień nie jest więc konieczne do zahamowania procesu niszczenia. Decyzja o ich usunięciu może jednak wynikać z chęci przywrócenia pierwotnego koloru fasady lub dalszego zwiększenia chłonności cegieł przed planowaną impregnacją roztworem hydrofobizującym. Z kolei próby usunięcia gipsu z wewnętrznych spęknięć i nieciągłości mogą być trudne oraz prowadzić do osłabienia cegieł.

1. P. Somasundaran, G. E. Agar, *The Zero Point Charge of Calcite*, „Journal of Colloid and Interface Chemistry”, 24, 1967, s. 433-441.

Przedstawiony wyżej mechanizm niszczenia cegieł pozwala natomiast na wybór zabiegów zabezpieczających je w sposób optymalny przed korozją chemiczną. W praktyce konserwatorskiej znane są dwie podstawowe techniki zabezpieczania powierzchni każdego materiału budowlanego przed korozją. Pierwsza polega na impregnacji substancjami o właściwościach hydrofobowych, aby nie dopuścić do wnikania wody kroplistej i zamykania materiału. Druga polega na pokrywaniu powierzchni pobiałami wapiennymi, które działają jako tymczasowa ochrona powierzchni oryginalnej, wiążąc kwasowe zanieczyszczenia powietrza i chroniąc w ten sposób watek oryginalny przed bezpośrednią korozją chemiczną.

W przypadku średniowiecznych ceglanych budowli Krakowa nie może ulec zmianie ich wygląd, dlatego hydrofobizacja pozostaje jedynym dostępnym zabiegiem ochronnym. W badaniach laboratoryjnych mających na celu ocenę jej skuteczności w ochronie węglanowych materiałów budowlanych posłużono się próbkami porowatego wapienia pińczowskiego, ponieważ badanie fragmentów cegieł z zaprawami byłoby trudne.

Przeprowadzono opisane powyżej przyspieszone wietrzenie próbek impregnowanych i kontrolnych, a następnie określono głębokość i intensywność korozji. Po procesie przyspieszonego starzenia wszystkie kostki czystego, nie poddanego impregnacji wapienia pińczowskiego zawierały znaczne ilości siarczanów do głębokości około 2 mm od powierzchni zewnętrznych (il. 3a). Obserwowane rozmieszczenie produktu korozji jest podobne do kor gipsowych pokrywających powierzchnie wapieni porowatych i zapraw

w elementach wystawionych na działanie zanieczyszczonego powietrza miejskiego.

Zabieg hydrofobizacji poważnie ograniczył grubość warstwy skorodowanej (il. 3b). W związku z brakiem zwilżania próbki przez wodę, nie jest możliwa penetracja roztworu kwasu do przestrzeni kapilarnej wapienia i reakcja korozyjna ogranicza się do powierzchni. Hydrofobizacja uniemożliwia również migrację roztworów soli do wnętrza wapienia, dlatego powstały siarczan wapnia kumuluje się w postaci cienkiej powłoki wyłącznie na powierzchni.

Obniżenie pochłaniania wody przez wątki ceglano-wapienne poprzez nadanie im właściwości hydrofobowych powinno znacznie spowolnić postęp niszczenia. Konieczne jest oczywiście zadbanie o głęboką penetrację roztworu impregnującego, aby wykluczyć przenikanie wody opadowej poza warstwę zahydrofobizowaną. Nie można również zalecać przeprowadzenia hydrofobizacji w przypadku stałej penetracji wilgoci i soli poza tę warstwę (np. w strefie cokołowej). Krystalizacja soli i zamarzanie wody poza warstwą może doprowadzić do zniszczeń w strefie powierzchni granicznej i do całkowitego odspojenia warstwy zahydrofobizowanej od podłoża.

Wiązanie dwutlenku siarki przez węglan wapnia zawarty w zaprawie, migracja i krystalizacja powstałego na tej drodze gipsu, są głównymi czynnikami powodującymi niszczenie i zmianę wyglądu cegieł w monumentalnych budowlach średniowiecznych w centrum Krakowa.

Prawidłowo przeprowadzona impregnacja związkami hydrofobizującymi może w znacznym stopniu zahamować proces niszczenia.

### The Deterioration and Conservation of Mediaeval Brick Masonry in Cracow

A prevailing mechanism of the chemical weathering of bricks exposed to the polluted atmosphere of central Cracow is an uptake of sulphur dioxide by a solution of calcium carbonate abundant in the mortar. The subsequent cycles of dissolution, transport and precipitation lead to filling cracks and cavities in the bricks with gypsum as well as to the formation of relatively thin gypsum crusts on the

surface. The latter, always incorporating soot and dust particles, constitute a characteristic black patina of the brick buildings. The effectiveness of water repellent treatment in protecting the lime surfaces against acid deposition has been demonstrated by using artificial weathering in a humid atmosphere containing SO<sub>2</sub>.