

Wanat-Zakrzewska, Maria

Usuwanie nawarstwień gipsowych z wapieni za pomocą węglanów amonu

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9 (112), 203-221

1980

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych

Maria Wanat-Zakrzewska

USUWANIE NAWARSTWIEŃ GIPSOWYCH Z WAPIENI ZA POMOCĄ WĘGLANÓW AMONU*

Zarys treści: Przeprowadzone badania pozwoliły stwierdzić, że węglan amonu i kwaśny węglan amonu nadają się do usuwania nawarstwień gipsowych, powstałych na obiektach zabytkowych wykonanych z wapieni, marmurów i trawertynów.

I. PRZEGLĄD METOD I ŚRODKÓW STOSOWANYCH DO USUWANIA NAWARSTWIEŃ

W zależności od materiału występującego w obiekcie i warunków, w jakich obiekt się znajduje, powstają nawarstwienia o różnym składzie i strukturze¹ — stąd konieczność stosowania do ich usuwania różnych metod². Szczególne kłopoty sprawiają nawarstwienia gipsowe tworzące się na obiektach wykonanych ze skał zawierających węglan wapnia, tj. z wapieni, marmurów, trawertynów czy piaskowców o lepszemu wapiennym. Dotychczas stosowano metody mechaniczne³ czy fizyko-chemiczne⁴ bez względu na skład nawarstwień. Dopiero niedawno zaczęto go badać i dobierać odpowiednie środki, np.: kwas fluorowodorowy do usuwania bardzo twardych nawarstwień z piaskowca i zsylikowanych wapieni, a wodne roztwory substancji czynnych do usuwania nawar-

* Skrócona wersja pracy magisterskiej napisanej w 1976 r. pod kierunkiem prof. dr Wiesława Domasłowskiego w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu.

¹ W. Grabski, J. Nowak, *Problem niszczenia kamienia w kamiennych budowlach zabytkowych Krakowa*, Materiały budowlane, nr 23, Warszawa 1967, s. 73; B. Penkala, *Konserwacja kamienia w budownictwie*, Warszawa 1966, s. 30, 32.

² *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, Toruń 1975, s. 51—63.

³ Ibid, s. 68.

⁴ Ibid, s. 73.

stwień powstałych wskutek osadzania się substancji pochodzenia organicznego⁵. Najaktywniejsze z używanych środków są trudno wymywalne i działają destrukcyjnie na kamień — stąd konieczność dalszych badań nad sposobami ich używania. Prace nad usuwaniem nawarstwień, których głównym składnikiem jest gips, prowadzą T. Chvatal, P. L. Moro, E. Ferroni.

Tabela 1
Wpływ środków rozpuszczających na węglan wapnia i gips, wg Chvatala

Lp.	Substancja rozpuszczająca	pH	Stężenie w %	Rozpuszczenie po 3 godz. w %	
				CaCO ₃	CaSO ₄ · 2H ₂ O
1.	Na-Komplexon III (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego)	7,1	14	56,2	100
2.	Na-Komplexon III (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego)	9,8	22	28,0	100
3.	Na-Komplexon III (sól sodowa kwasu etylenodwuaminoczterooctowego)	12,6	30	26,1	100
4.	Hexatren C 60 (heksametafosforan sodowy)	8,8	30	24,0	100
5.	Hexatren C2 (heksametafosforan sodowy)	7,3	30	8,0	100
6.	cytrynian amonu	7,5	35	32,0	100
7.	sól sodowa kwasu amidosulfonowego	8,1	33	1,0	75
8.	mieszanina 3% NH ₄ HCO ₃ 5% NaHCO ₃ i 2% Kompleksu III (wg P. Moro)	7,5	10	82,0	100

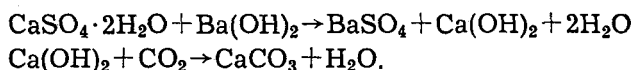
Chvatal⁶ stosuje do usuwania nawarstwień pasty, których głównym składnikiem są związki rozpuszczające nawarstwienia (tab. 1), wypełniacze o dużej powierzchni właściwej, substancje błonotwórcze i woda. Substancje rozpuszczające reagują z nawarstwieniami, rozpuszczają je częściowo i dezagregują. W czasie wysychania rozpuszczone składniki — sole — migrują i kumulują się w okładzie, jednocześnie powłoka kurczy się, co dodatkowo rozluźnia spoiwość nawarstwień. Wyniki badań przeprowadzonych przez Chvatala świadczą o dużej aktywności używanych substancji i to w stosunku do siarczanu jak i węglanu wapnia (tab. 1). W praktyce T. Chvatal stosuje pastę, w której substancją rozpuszczającą jest związek kompensujący jony wapnia (tab. 1, poz. 3).

⁵ O. Sujanova, *Prispevok k odstranovaniu ciernych depozitov z pieskovca*, Pamatkova Pece, 3/1965, s. 78.

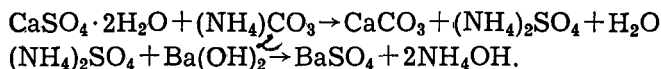
⁶ T. Chvatal, *Systematische Untersuchungen über die Wirksamkeit der Neuen Reinigungspastien*, [w:] *Restauratore Blätter Bundesdenkmalamt*, Wien 1973, s. 112—119.

Podobnie pracują konserwatorzy włoscy — B. i L. Moro. Nanoszą oni na obiekt mieszaninę zasadowych soli (tab. 1 poz. 8) uzupełnionych tiksotropowymi i bakteriobójczymi substancjami. Przeprowadzają CaSO_4 w bardziej rozpuszczalny siarczan amonu, usuwają pastę, zmywają jej resztki wodą.

Ferroni⁷, korzystając z doświadczeń Churcha⁸, stosuje do usuwania nawarstwień wodorotlenek baru. Church przeprowadził gips w obojętny i trudnorozpuszczalny siarczan baru. Z powstałego w wyniku reakcji wodorotlenku wapnia pod wpływem CO_2 z powietrza tworzył się węglan wapnia i dodatkowo (zdaniem autora) wzmacniał powierzchnię kamienia:



Zdaniem Ferroniego przemiana ta nie jest całkowita, bo kryształy BaSO_4 narastają na kryształy CaSO_4 i utrudniają dostęp $\text{Ba}(\text{OH})_2$, a więc hamują jego działanie. Stąd próby zastosowania węglanu amonu, który reagując z gipsem tworzy łatworozpuszczalny siarczan amonu, a ten z dodanym następnie wodorotlenkiem baru całkowicie i bez przeszkód przekształca się w siarczan baru:



Przypuszczenia swe potwierdził Ferroni doświadczalnie — na duże (o średnicy 5 cm) cylindryczne próbki gipsowe działał wodorotlenkiem baru i kompozycją: węglan amonu plus wodorotlenek baru. Przechodzenie gipsu w nowe związki śledził na dyfraktometrze⁹. Mimo dość szczegółowo prowadzonych badań nasuwa się kilka zastrzeżeń. Użyte do badań próbki były za grube (w praktyce spotykamy nawarstwienie grubości kilku milimetrów), stąd działanie samym wodorotlenkiem baru mogło nie dać oczekiwanych efektów. Przy szybko zachodzącej reakcji przenikanie wodorotlenku baru w głąb było utrudnione na skutek zagęszczenia się substancji na powierzchni. W drugim przypadku łatwo rozpuszczalny siarczan amonu nie utrudniał przenikania — stąd pełniejszy przebieg reakcji.

We wszystkich omawianych przypadkach uzyskano zadowalające re-

⁷ E. Ferroni, V. Malaguzzi, G. Rovida, *Studia Sperimentale Diffrattometrico su Sistemi Eterogenei. Preliminare alle propostadi un metodo di resturo di affreschi inquinati da gesso*, Firenze, Luglio 1969.

⁸ Metodę Churcha opisuje Lewin; S. Z. Lewin, N. S. Baer, *Rationale of the barium hydroxide — urea treatment of decayed stone*, Studies in Conservation 19, 24/1974.

⁹ E. Ferroni śledził położenie i zmiany intensywności prążków dyfrakcyjnych, jakie dają składniki krystaliczne obecne w próbce (badania prowadzone w Instytucie Chemii Fizycznej Uniwersytetu Florenckiego).

zultaty. Powierzchnia obiektów była czysta, bez nawarstwień, odzyskiwała porowatość. Badania te ograniczono jednak tylko do sprawdzenia efektywności środka — bez uwzględnienia jego wpływu na podłoże. Nie przeprowadzono badań wskazujących, ile środka (związanego siłami adsorpcji) pozostaje w obiekcie po zabiegu i jaki wpływ mają sole powstałe w wyniku zachodzących reakcji na własności wapienia w okresie późniejszym.

Aby otrzymać pełny obraz działania tych środków na nawarstwienia gipsowe, należałoby zbadać raz jeszcze skuteczność $\text{Ba}(\text{OH})_2$, jak również skuteczność $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ewentualnie kwaśnego węglanu amonu, którym Chvatal zastąpił węglan obojętny (tabl. 1, poz. 8), działając roztworami na powłoki cieńsze, najlepiej na nawarstwienia naturalne. Obok efektywności wskazane byłoby prześledzenie zjawisk zachodzących po zabiegu i ewentualne określenie ich szkodliwości. Podkreślić bowiem należy, że żaden z autorów omówionych prac nie podejmuje tego problemu.

Oceniając środki pamiętać więc należy, że powinny one spełniać następujące wymagania:

- powinny umożliwić łatwe i szybkie usunięcie nawarstwień w celu przywrócenia zabytkowi wyglądu autentycznego bez naruszania powierzchni kamienia czy jego warstw głębszych;

- nie powinny osłabiać własności mechanicznych kamienia ani wpływać negatywnie na stan jego zachowania w okresie późniejszym;

- kamień winien odzyskać możliwie dużą porowatość — zachowując warstewkę powierzchniową (tzw. patynę naturalną);

- użyte substancje nie mogą pozostawać w obiekcie; substancje o dużej higroskopijności powodować będą zwiększenie wilgotności, sole (wprowadzone lub powstałe w wyniku zachodzących w wapieniu reakcji) będą niszczyć strukturę kamienia ¹⁰.

Ważne też jest, by użyte środki nie zabarwiały kamienia, ponadto powinny być łatwo dostępne, łatwe w zastosowaniu i nieszkodliwe dla ludzkiego zdrowia.

II. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Biorąc za punkt wyjścia własności, jakim powinien odpowiadać środek stosowany do usuwania nawarstwień gipsowych z obiektów zabytkowych, przebadano: węglan amonu, kwaśny węglan amonu i wodorotlenek baru. Prace prowadzono w dwóch etapach. Pierwszy obejmował serię doświadczeń laboratoryjnych mających na celu prześledzenie reakcji między badanymi związkami a gipsem (nawarstwieniem) i węglanem

¹⁰ Szczególnie groźne są te sole, które w zależności od warunków krystalizują ze zmienną ilością cząsteczek H_2O . Przemianom stopnia uwodnienia soli towarzyszy zmiana objętości wynosząca np. w przypadku przejścia bezwodnego siarczanu sodu do dziesięciowodnego aż 400%!

wapnia (podłożem). Etap drugi to badania przeprowadzone na obiekcie wykonanym z wapienia, z nawarstwieniami gipsowymi.

1. BADANIA ROZPUSZCZALNOŚCI GIPSU I WĘGLANU WAPNIA

Skuteczność działania substancji rozpuszczających sprawdzono na gipsie, badano też rozpuszczalność CaCO_3 w tych środkach. Celem ostatnim było ustalenie ilości i stężenia substancji oraz czasu trwania zabiegu, którego rezultatem będzie maksymalne rozpuszczenie gipsu przy minimalnym przereagowaniu węglanu wapnia. Działano pięcioprocentowym roztworem wodorotlenku baru ($\text{pH} = 12,82$), dziesięcioprocentowym roztworem NH_4HCO_3 ($\text{pH} = 8,90$), nasyconym ok. trzydziestoprocentowym roztworem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ($\text{pH} = 8,90$) na gips i węglan wapnia. Dwugramowe naważki CaCO_3 i $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zalewano przygotowanymi roztworami i w temp. 293 K całość mieszano ¹¹.

Drugą grupę naważek poddawano statycznemu działaniu roztworów (w temp. 293 K) i pozostawiono w zlewkach na okres doby ¹². Określano rozpuszczalność węglanu wapnia ¹³, obliczano ilość przereagowanego gipsu ¹⁴. Wyniki zestawiono w tab. 2 i 3.

¹¹ Roztwór $\text{Ba}(\text{OH})_2$ odizolowano od dostępu CO_2 — mieszano w naczyniach zamkniętych używając mieszkadła magnetycznego MAGNETIC STIELER TYPE MM5 (prod. Spółdzielnia Pracy Art. Techn. Met. Poznań).

¹² Roztwory wodorotlenku baru szczelnie zamykano.

¹³ Nie rozpuszczone substancje odsączono używając pompy wodnej i wysuszonych do stałej wagi sączków Schöta, przemywano małą ilością wody, suszono do stałej wagi w temp. 105°C i ważono na wadze analitycznej. Obliczono ubytek lub przyrost masy, następnie określono stopień rozpuszczenia naważki.

¹⁴ Ustalając rozpuszczalność gipsu otrzymane osady poddano następującym zabiegom: 1) Aby określić ilość gipsu, która przeszła podczas reakcji z wodorotlenkiem baru w siarczan baru, przemywano osad wodą destylowaną do zaniku reakcji na bar (aby usunąć wodorotlenek baru), następnie — korzystając z nierozpuszczalności siarczanu baru — przemywano osad małą ilością 2n HCL, rozpuszczając w ten sposób CaCO_3 i BaCO_3 , w końcu przemyto osad 50 ml wody destylowanej, by usunąć rozpuszczone związki i resztki kwasu. Po wysuszeniu osad BaSO_4 ważono i na podstawie jego ilości określano ilość przereagowanego gipsu. 2) Określając rozpuszczalność gipsu w roztworze węglanu amonu roztwór z osadem gotowano, przesączono i przemywano wodą destylowaną, suszono i ważono. Na podstawie ilości węglanu wapnia ustalano ilość przereagowanego gipsu. W celu stwierdzenia, czy otrzymany osad był tylko węglanem wapnia, przeprowadzono badania jakościowe na obecność anionów. Stwierdzono obecność jonów węglanowych, jonów siarczanowych nie wykryto. 3) W reakcji gipsu z kwaśnym węglanem amonu powstają: bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie siarczan amonu i rozpuszczalny kwaśny węglan amonu, które przechodzą do roztworów. Wytrąca się także CaCO_3 i w tym wypadku roztwór gotowano w celu całkowitego strącania CaCO_3 oraz w celu rozłożenia kwaśnego węglanu amonu. Roztwór przesączano, osad przemywano, suszono do stałej wagi w temp. 375 K i na podstawie ilości wytrąconego węglanu wapnia obliczano ilość przereagowanego gipsu. Wyniki zestawiono w tabeli. Szczegółowe obliczenia zamieszczono w pracy magisterskiej.

Tabela 2
Rozpuszczalność CaCO_3 w roztworach węglanów amonu i wodorotlenku baru

Roztwór	Stę- żenie w %	% CaCO_3 ulegający rozpuszczeniu (przemianie)							
		układ statyczny				układ dynamiczny			
		400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml
NH_4HCO_3	10	7,1 10,2 6,2	średnio 7,8	1,5 2,0 3,8	średnio 2,6	8,9 10,1 11,2	średnio 10,1	2,6 3,5 3,1	średnio 3,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30	3,0 5,1 2,8	3,9	1,5 2,1 1,3	1,6	3,8 7,1 3,1	4,6	1,4 2,6 2,4	2,1
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5	2,3 2,6 4,0	2,9	0,8 0,3 2,1	0,9	20,6 34,2 27,1	27,3	22,4 18,1 24,1	21,5

Tabela 3
Rozpuszczalność gipsu w roztworach węglanów amonu i wodorotlenku baru

Roztwór	Stę- żenie w %	% CaSO_4 ulegający rozpuszczeniu (przemianie)							
		układ statyczny				układ dynamiczny			
		400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml	400 ml 0,5g/100ml	100 ml 2,0g/100ml
NH_4HCO_3	10	97,1 98,7 97,7	średnio 97,6	97,3 90,1 95,9	średnio 94,4	100 100 100	średnio 100	100 100 100	średnio 100
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	30	92,2 89,1 89,1	90,1	90,5 82,1 95,3	89,3	100 100 100	100	94,7 99,2 99,0	97,6
$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5	61,8 56,1 60,1	59,3	46,8 42,8 56,7	48,5	100 100 100	100	95,9 99,1 91,2	95,4

Porównując liczby zestawione w tab. 2 zauważamy, że w roztworach węglanu i wodorowęglanu amonu, węglan wapnia rozpuszczony został w niewielkim procencie. Różnice między układami statycznym i dynamicznym wynoszą ok. 0,5% na korzyść układu dynamicznego. Ilość roztworu w układzie statycznym wpłynęła w niewielkim stopniu na wyniki. Niektóre są zbliżone, tłumaczyć to można tym, że czas działania roztworów (doba) nie był czasem wystarczającym, by zaszła dyfuzja w całej ilości roztworu. Wpływ na wyniki może mieć również różny stopień rozdrobnienia CaCO_3 , a także błędy wynikające z samych doświadczeń (z ich niedokładności). W układzie wspomaganym mieszaniem różnice rozpuszczenia w 100 ml i w 400 ml są większe, wynika to z tego, że w układzie takim w reakcji wykorzystana została większa ilość roztworu.

Działanie wodorotlenku baru na węglan wapnia dało następujące efekty: przeszło dwudziestoprocentowy przyrost masy w układzie dy-

namicznym (niewielkie różnice na korzyść reakcji przebiegającej w 400 ml roztworu świadczą, że 100 ml było ilością wystarczającą do prawidłowego przebiegu reakcji) i bardzo niewielki przyrost masy w układzie statycznym, co oznacza, że powstało bardzo mało nowego związku i że reakcja przebiec musiała prawdopodobnie tylko na powierzchni naważki, powstały BaCO_3 utrudniał dostęp jonów barowych w głąb. W układzie dynamicznym dostęp ten był łatwiejszy, stąd pełniejszy przebieg reakcji.

Gips (tab. 3) w układzie dynamicznym w roztworze kwaśnego węglanu amonu rozpuścił się całkowicie zarówno w 400 jak i w 100 ml. W układzie statycznym różnice rozpuszczalności w 100 i w 400 ml są niewielkie, w obu wypadkach rozpuszczone zostało 95% naważki.

W roztworach węglanu amonu wyniki były następujące: podczas mieszania w ciągu 3 godz. w 100 ml roztworu rozpuściło się 97,6% naważek, w 400 ml — 100%. W fazie statycznej w obu wypadkach w węglan wapnia przeszło ok. 90% gipsu.

W 400 ml wodorotlenku baru podczas mieszania przemianie uległa cała naważka: 100 ml roztworu okazało się też ilością wystarczającą, by w układzie dynamicznym przekształcić cały gips w siarczan baru. W układzie statycznym przereagowało w obu ilościach tylko ok. 55% masy naważek.

Przeprowadzane badania nad rozpuszczalnością gipsu i węglanu wapnia w roztworach $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ w układach statycznym i dynamicznym i w różnych ilościach roztworu pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

- wszystkie roztwory powodują przejście gipsu w nowe związki;
- szczególnie aktywne w stosunku do gipsu są węglany amonu; w ich roztworach przemiana jest całkowita, jeżeli ilość roztworu jest wystarczająca do całkowitego przebiegu reakcji;
- wodorotlenek baru jest aktywny w układzie dynamicznym, zachodzi wtedy stuprocentowa przemiana gipsu i ok. dwudziestopięcioprocentowa przemiana CaCO_3 (w układzie statycznym odpowiednio 50% i 3%);
- węglany amonu wykazują słabe działanie rozpuszczające na wapien.

2. WPŁYW ZWIĄZKÓW UŻYWANYCH I POWSTAŁYCH PODCZAS ROZPUSZCZANIA GIPSU NA WŁAŚCIWOŚCI WAPIENIA

Badania przeprowadzono na kostkach wapienia pińczowskiego z nawarstwieniami gipsowymi¹⁵. Na kostki wapienia nakładano ligninę

¹⁵ Nawarstwienie tworzone w następujący sposób: kostki wapienia o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm zanurzone w naczyniu z czterdziestoprocentowym kwasem siarkowym na głębokość 1 cm na okres 1 godz. Na powierzchni utworzyła się cienka ok. 1,5 mm warstewka gipsu.

nasyconą ¹⁶ roztworami substancji rozpuszczających. Okłady pozostawiono na kamieniu przez okres doby szczelnie izolowane, by nie dopuścić do wysychania. Po upływie 24 godz. okłady zdejmowano, powierzchnię próbek zmywano wodą destylowaną i na część kostek nakładano kompresy odsalające ¹⁷. Odsalanie przeprowadzano do czasu zaniku reakcji na jony SO_4^{2-} , kompresy zmieniano 4—5 razy. Następnie próbki odsolone i nie odsolone zanurzano na głębokość 1 cm w wodzie destylowanej (izolując uprzednio boczne powierzchnie parafiną). Woda odparowywała powierzchnię próbek. W wypadku próbek odsalanych powierzchnia ta była czysta, na próbkach nie odsolonych wskutek wymuszonej migracji ukazały się sole już po upływie 24 godz. (fot. 1) w postaci drobnokrystalicznego białego osadu siarczanu amonu ¹⁸. Ilość soli na powierzchni kamienia zwiększyła się po cyklach następnych.

Dążąc do związania soli przeprowadzono próby zmiany powstałego łatwo rozpuszczalnego związku, jakim jest siarczan amonu, w nierozpuszczalny siarczan baru. W tym celu kostki wapienia z nawarstwieniami gipsowymi poddawano najpierw działaniu roztworów węglanu amonu i wodorowęglanu amonu (okład 24 godz.), a następnie działaniu pięcioprocentowego roztworu wodorotlenku baru (okład 24 godz.). Po zmyciu powierzchni wodą destylowaną i izolowaniu bocznym powierzchnię parafiną poddano kostki — tak jak poprzednie — wymuszonej migracji zanurzając je w naczyniu z wodą destylowaną na głębokość 1 cm. Stwierdzono, że na górnej powierzchni po okresie 48 godz. pojawił się również biały drobnokrystaliczny osad soli (fot. 2). Analiza wykazała, że jest to głównie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; zidentyfikowano również małe ilości BaSO_4 i BaCO_3 . Obecność dużych ilości siarczanu amonu świadczy o tym, że tylko mała ilość tego związku przereagowała z wodorotlenkiem baru. Penetracja jonów barowych była dalej utrudniona przez powstałe BaSO_4 i BaCO_3 .

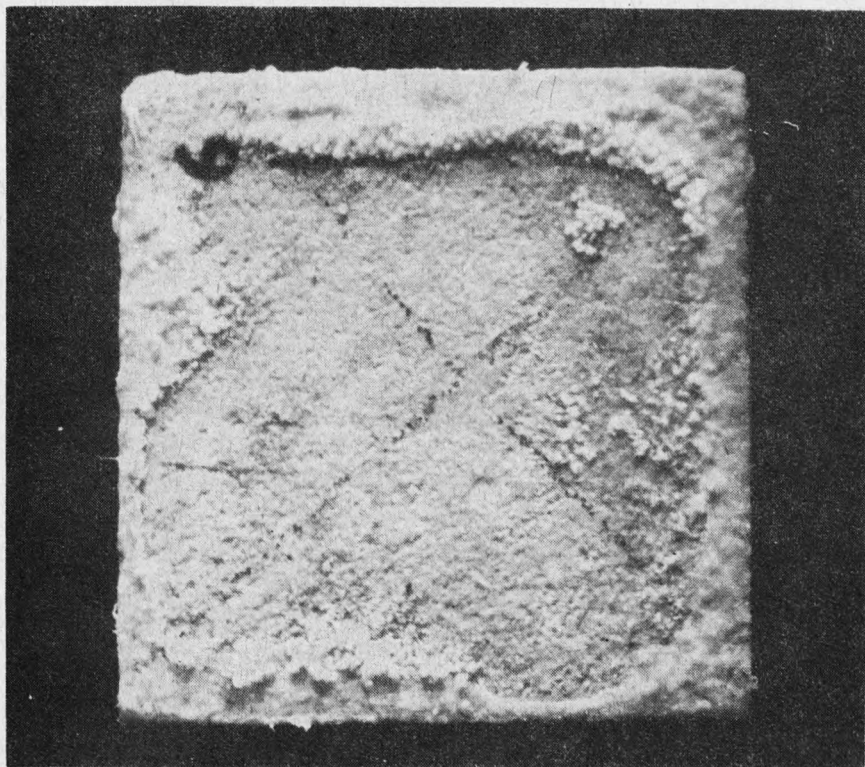
3. WPŁYW STOSOWANYCH SUBSTANCJI NA POROWATOŚĆ POWIERZCHNI KAMIENIA

W celu określenia, czy powstałe związki wpływają na charakter powierzchni porowatego kamienia, zbadano szybkość kapilarnego podciągania wody przez próbki. Aby usunąć pozostałe rozpuszczalne w H_2O sole, przeprowadzono odsalanie części kostek. Odsolone i nie odsolone kostki zanurzono (powierzchnią, na której przeprowadzono zabieg usuwania gipsu) na głębokość 1 cm w wodzie destylowanej i mierzono czas jej

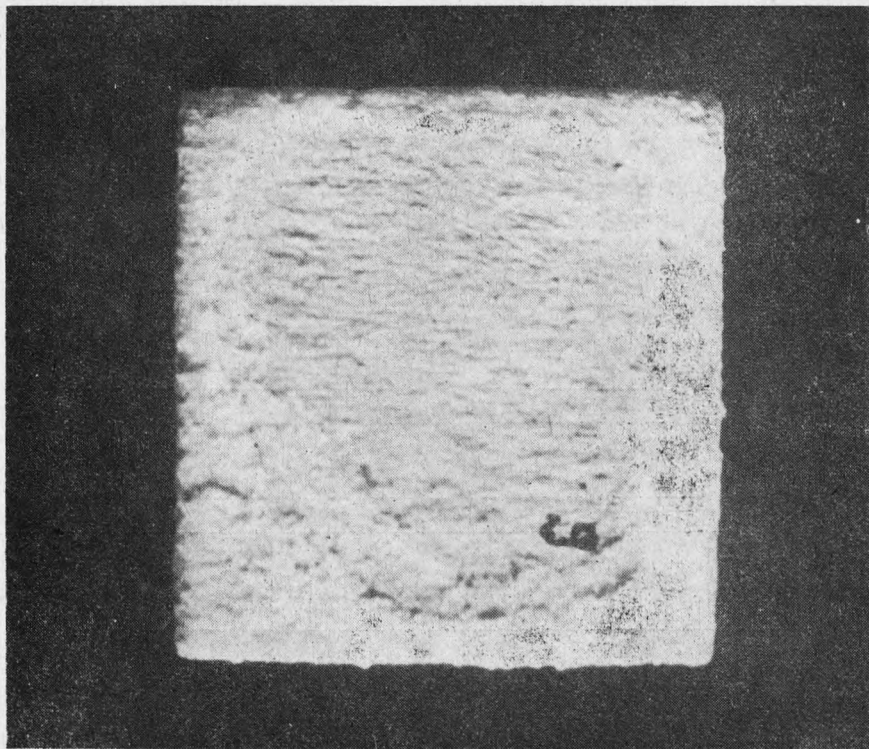
¹⁶ Lignina ma dużą pojemność, dobrą przyczepność do podłoża, jest łatwa do nakładania w stanie mokrym, można regulować grubość okładu nakładając pożądaną ilość warstw. Tu nałożono 12 warstewek ligniny.

¹⁷ Kompres tworzyły 24 warstewki ligniny nasycane wodą destylowaną. Pozostawiono je do wyschnięcia.

¹⁸ W celu zidentyfikowania siarczanu amonu osad rozpuszczono w wodzie destylowanej i wytrącano BaSO_4 zadając roztwór BaCl_2 .



Fot. 1. Sole na powierzchni próbki nie odsolonej — efekt wymuszanej migracji po pierwszej dobie



Fot. 2. Sole na powierzchni próbki, w której wiązano $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ za pomocą $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — efekt po 2 dobach wymuszanej migracji

wznoszenia się. Wyniki zestawiono w tab. 4. Jak wynika z zestawienia, porowatość powierzchni przywrócona została w wypadku dokładnego odsolenia wapienia. Szybkość wznoszenia się wody w kostkach nie odsolonych była mniejsza. Tłumaczyć należy to tym, że podciągnięty zostaje roztwór siarczanu amonu, a nie czysta woda.

Tabela 4

Czas w min. podciągania wody destylowanej w kostkach wapienia pińczowskiego w temp. 298 K
(× — próbki odsolone, × × — próbki nie odsolone)

Wysokość kapilarnego wznoszenia w cm	Kostka kontrolna	Roztwór nasycający								Kostka z nawarstwieniem gipsowym
		(NH ₄) ₂ CO ₃		NH ₄ HCO ₃		(NH ₄) ₂ CO ₃ Ba (OH) ₂		NH ₄ HCO ₃ Ba (OH) ₂		
		x	x x	x	x x	x	x x	x	x x	
1	3,83	4,43	5,58	4,50	6,08	8,43	9,75	6,33	10,16	11,43
2	10,16	14,41	15,33	12,00	13,50	17,16	19,91	12,08	19,16	24,33
3	21,75	26,10	30,00	23,91	26,50	29,08	34,08	26,16	35,33	37,50
4	34,66	37,00	41,25	33,91	38,83	43,58	57,91	40,58	53,91	68,25

Użycie kompozycji: węglan amonu i wodorotlenek baru zmniejszyło porowatość kamienia, co wyraźnie jest nawet po odsoleniu próbek. Przyczyną tego jest częściowe uszczelnienie porów powierzchniowych kamienia przez powstały drobnokrystaliczny, nieropuszczalny siarczan baru. W reakcji powstają także pewne ilości BaCO₃, co również może się przyczynić do zmniejszenia porowatości wapienia.

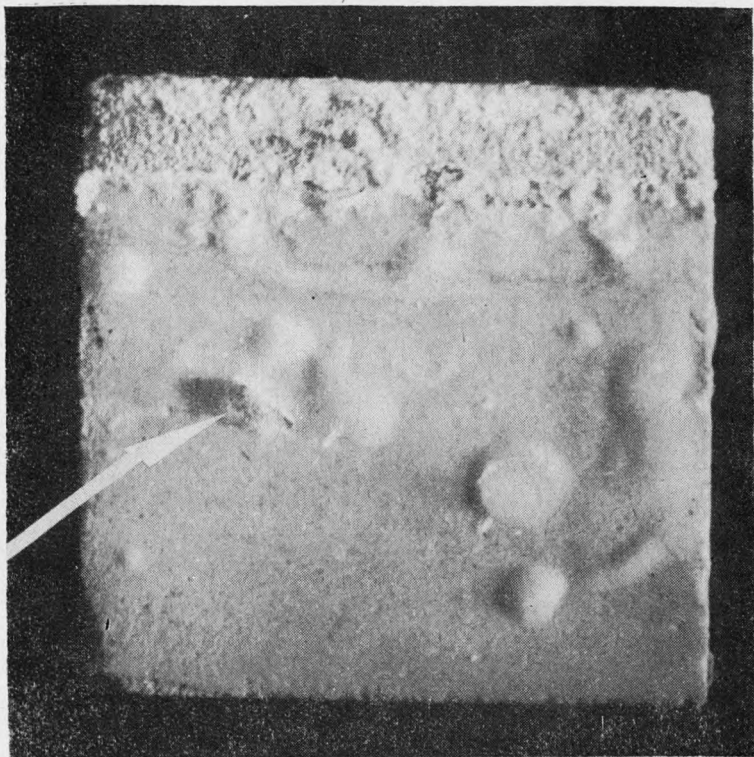
4. WPŁYW STOSOWANYCH SUBSTANCJI NA PROCES NISZCZENIA KAMIENIA

Po określeniu wpływu stosowanych substancji na porowatość powierzchni kamienia przystąpiono do badań mających na celu określenie wpływu tych substancji na proces niszczenia kamienia. W tym celu próbki, z których usunięto gips za pomocą węglanu, suszono i nasycano H₂O na drodze kapilarnej. Sole ukazały się już po pierwszym cyklu, po trzech następnych wystąpiły na wszystkich powierzchniach, po następnych ilość ich zwiększała się.

Pierwsze objawy zniszczenia, tj. osypywanie się krawędzi, pojawiły się po 30 cyklach. Zniszczenia te to wynik mechanicznego działania krystalizujących soli (mimo że nie są to sole krystalizujące ze zmienną ilością H₂O, nie zwiększają więc objętości; jednak samo zjawisko rozpuszczania i krystalizacji dużej ilości soli na powierzchni i w porach przypowierzchniowych powoduje rozluźnienie struktury kamienia). Przypuszczać należy, że w wypadku utworzenia się na obiekcie nawarstwień, zniszczenia powodowane przez krystalizujący siarczan amonu będą większe. Świadczyć o tym może krystalizacja soli pod powłoką utworzoną z para-

finy (w celu zabezpieczenia powierzchni przed odparowywaniem), krystalizujące sole powodują pękanie i łuszczenie się powłoki (fot. 3).

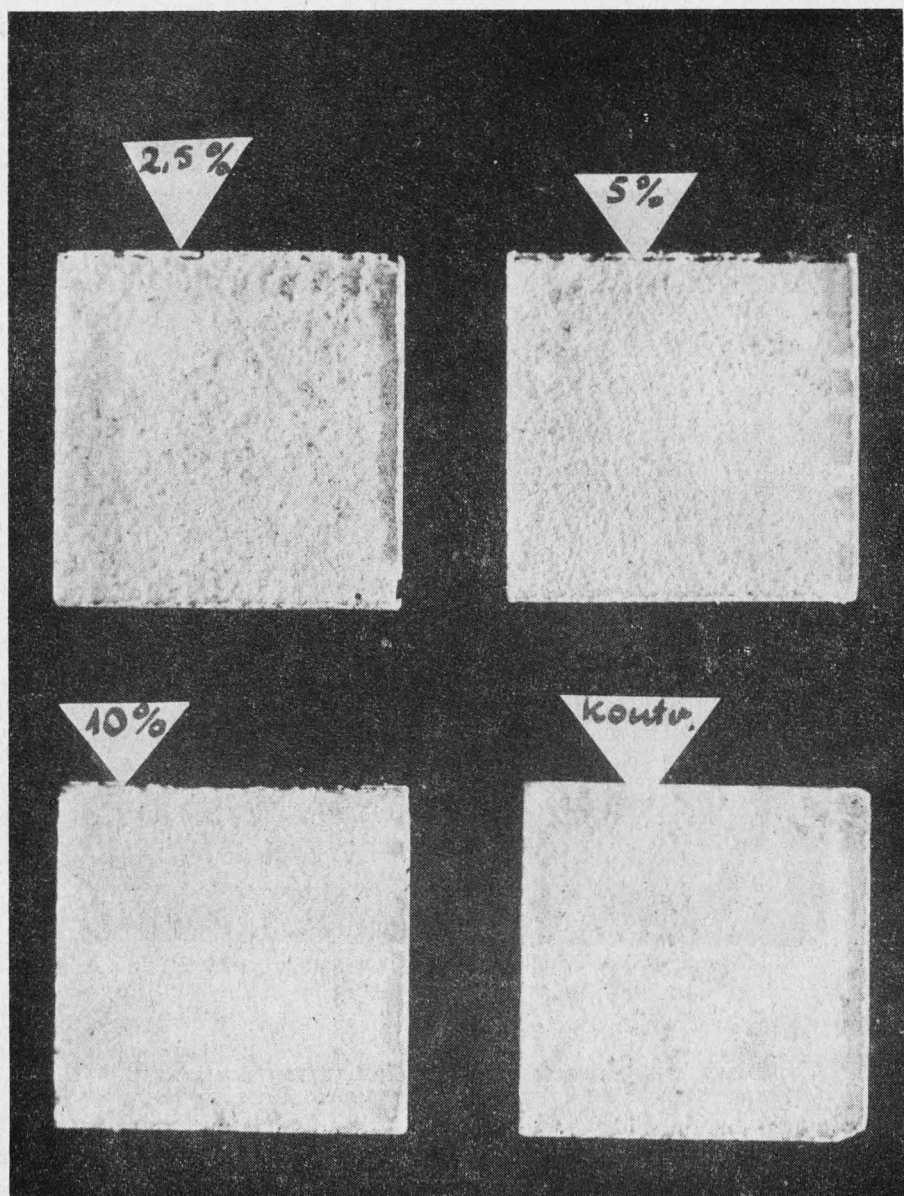
Tak więc ilość roztworów wprowadzona do kamienia powinna być ilością minimalną (wystarczającą jednak do przejścia gipsu w siarczan amonu), a powstały związek wymaga całkowitego usunięcia z obiektu.



Fot. 3. Krystalizacja soli pod powłoką z parafiny

5. OKREŚLENIE MINIMALNEGO STĘŻENIA WĘGLANÓW AMONU KONIECZNEGO DO USUNIĘCIA NAWARSTWIEŃ GIPSOWYCH

W celu określenia minimalnego stężenia roztworów węglanów amonowych przeprowadzono następujące zabiegi: na powierzchni kostek wapienia pińczowskiego utworzono nawarstwienia gipsowe. W tym celu kostki $5 \times 5 \times 5$ cm zanurzono całkowicie na okres pół godziny w czterdziestoprocentowym kwasie siarkowym. Efekt sprawdzono w następujący sposób: wycięte ze środka płytki o grubości 1 cm poddawano działaniu 2n HCL przez okres 15 min. Pod wpływem kwasu wytrawieniu uległ wapień; utworzone na krawędziach ramki świadczą, że powstały nawarstwienia gipsowe grubości 1,5 mm (fot. 4). Na tak przygotowanych kostkach sprawdzono efektywność różnych stężeń roztworów węglanów amonu. Biorąc za najwyższe stężenia proponowane przez literaturę (któ-



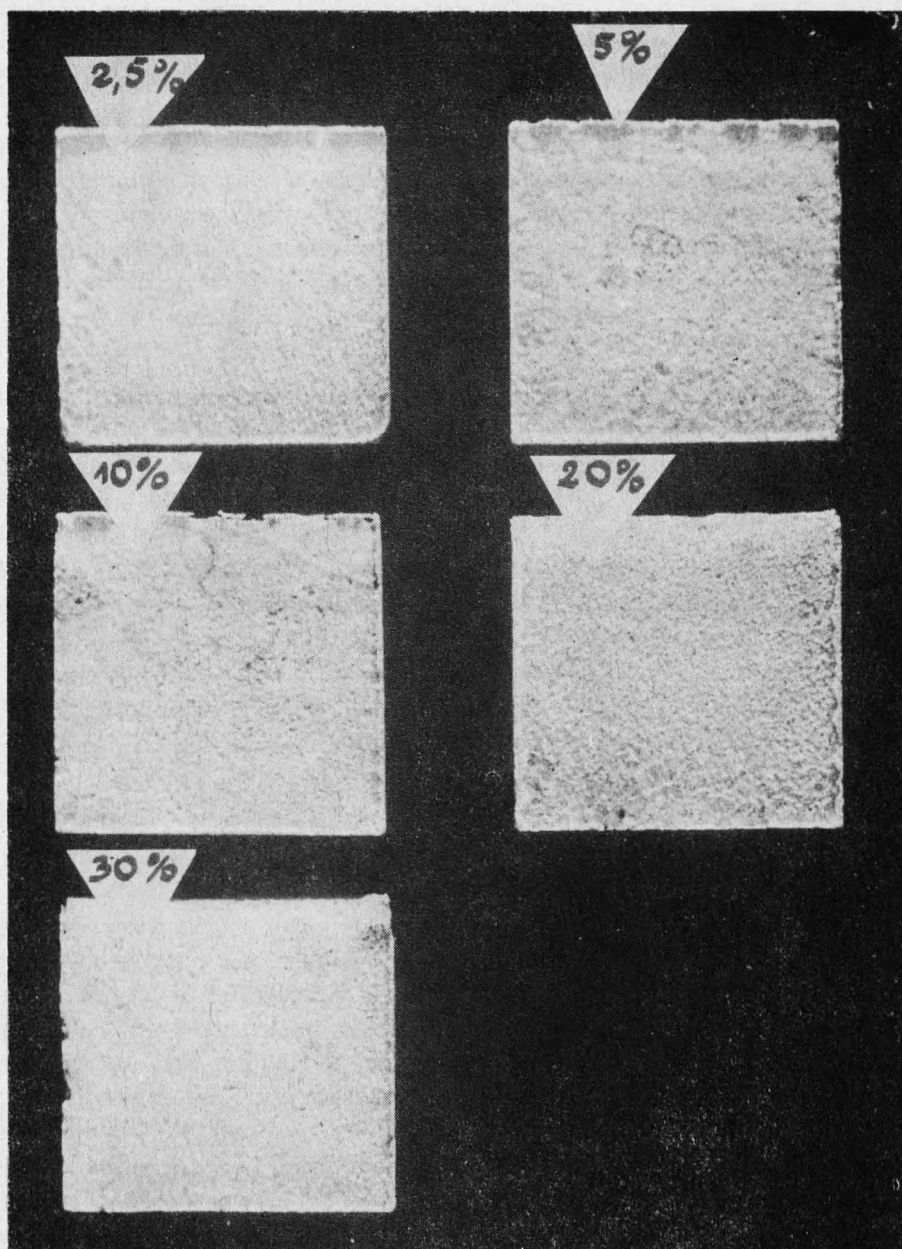
Fot. 4. Wpływ stężenia NH_4HCO_3 na skuteczność usuwania gipsu

rych efektywność sprawdzono wcześniej) przygotowano następujące roztwory:

NH_4HCO_3 — 2,5⁰/o, 5⁰/o, 10⁰/o

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ — 2,5⁰/o, 5⁰/o, 10⁰/o, 20⁰/o, 30⁰/o.

Roztwory nanoszono w dwunastowarstwowych okładach ligniny na



Fot. 5. Wpływ stężenia $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ na skuteczność usuwania gipsu

jedną z powierzchni kostek i pozostawiono je (szczelnie izolowane) na okres 24 godz. Następnie okłady zdejmowano, powierzchnię kamienia zmywano wodą i ze środka każdej próbki wycinano płytki grubości 1 cm, które zanurzano w 2n HCL na okres 15 min. Rozłożony CaCO_3 i $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ukazały efekt działania węglanów amonu (fot. 4, 5). Najlep-

sze rezultaty osiągnięto stosując dwudziesto- i trzydziestoprocentowe roztwory węglanu amonu — warstwa gipsu całkowicie rozpuściła się, roztwory dwuipół- i pięcioprocentowe okazały się w tym wypadku nieaktywne.

Roztwory NH_4HCO_3 dwuipół- i pięcioprocentowe nie wpłynęły na gips, roztwór dziesięcioprocentowy usunął gips w dużym stopniu; przypuszczać należy, że dwukrotne powtórzenie zabiegu z użyciem roztworu o takim stężeniu pozwoli na całkowite usunięcie tej ilości gipsu.

6. WNIOSKI

— Węglany amonu skutecznie usuwają warstewki gipsu nie naruszając powierzchni wapienia;

— minimalne skuteczne stężenia (w wypadku 1,5 mm nawarstwień) to dziesięcioprocentowy NH_2HCO_3 i dwudziestoprocentowy $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;

— stosowanie kompozycji $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i $\text{Ba}(\text{OH})_2$ nie jest wskazane, ponieważ przemiana $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w BaSO_4 nie jest całkowita, a powstające drobnokrystaliczne substancje (BaSO_4 i BaCO_3) nie mogą wzmacniać powierzchni, a tylko ją uszczelniają;

— zabieg usuwania gipsu powinien być zakończony dokładnym odsołnieniem obiektu. W wypadku materiału porowatego wskazane są okłady odsalające, obiekty wykonane z materiału nieporowatego powinny po zabiegu być dokładnie zmywane wodą.

III. BADANIA NA OBIEKCIE

Pozytywne wyniki badań laboratoryjnych skłoniły do przeprowadzenia prób na obiekcie. Chodziło o praktyczne zbadanie przydatności węglanów amonu jako substancji łatwych do przygotowania, tanich, nieszkodliwych — czyli spełniających wymagania stawiane przez konserwatorów zabytków. Do przeprowadzenia takich badań skłaniał fakt, że wyniki otrzymane w specyficznych, laboratoryjnych warunkach mogą nie pokrywać się z rezultatami uzyskiwanymi na obiekcie. Obiekt określa warunki, w jakich przebiegać będzie reakcja. I tak wpływ będą mieć inne (obok gipsu) substancje wchodzące w skład nawarstwień, struktura nawarstwień, ich grubość, miejsce, w jakim się utworzyły, materiał, na jakim się znajdują.

1. DOBÓR METODY

Nawarstwienia na obiekcie mogą być poddane statycznemu działaniu roztworów naniesionych na powierzchnię w postaci past lub w okładach. Ilość roztworu w wypadku past ograniczona jest ich pojemnością, na

którą mają wpływ substancje zagęszczające¹⁹ i środek błonotwórczy²⁰. Dobór proporcji powinien być taki, by pasta zawierała odpowiednią ilość środka i równocześnie wykazywała własności tiksotropowe pozwalające na jej założenie w każdym punkcie obiektu.

Wstępne badania wykazały, że pojemność past na bazie środków błonotwórczych jest wielokrotnie mniejsza niż pojemność takiej samej grubości okładów z ligniny czy waty. Dlatego do prób na obiekcie użyto ligniny. Jej duża powierzchnia wewnętrzna, dobra przyczepność do podłoża, dostępność, łatwość w stosowaniu sprawiły, że znalazła ona różnorakie zastosowanie w praktyce konserwatorskiej (odsalanie, impregnacja, usuwanie powłok olejnych). Ilość wprowadzonego środka regulować można ilością warstw ligniny, czyli grubością okładów, stężeniem roztworów czy wielokrotnością zabiegów.

2. CHARAKTERYSTYKA OBIEKTU

Próby przeprowadzano na trzonach kolumn portyku teatru im. W. Hożycy w Toruniu, wykonanych z trawertynu. Niejednokrotna — miejscami zbita, miejscami porowata — powierzchnia kolumn pokryta była szczelnymi, ciemnymi nawarstwieniami grubości ok. 0,2 mm (fot. 6, 7). Po przeprowadzeniu analizy jakościowej ustalono, że składnikiem nawarstwień były: gips, wapień i substancje pochodzenia organicznego — prawdopodobnie sadza, smółki.

3. PRZEBIEG PRÓB

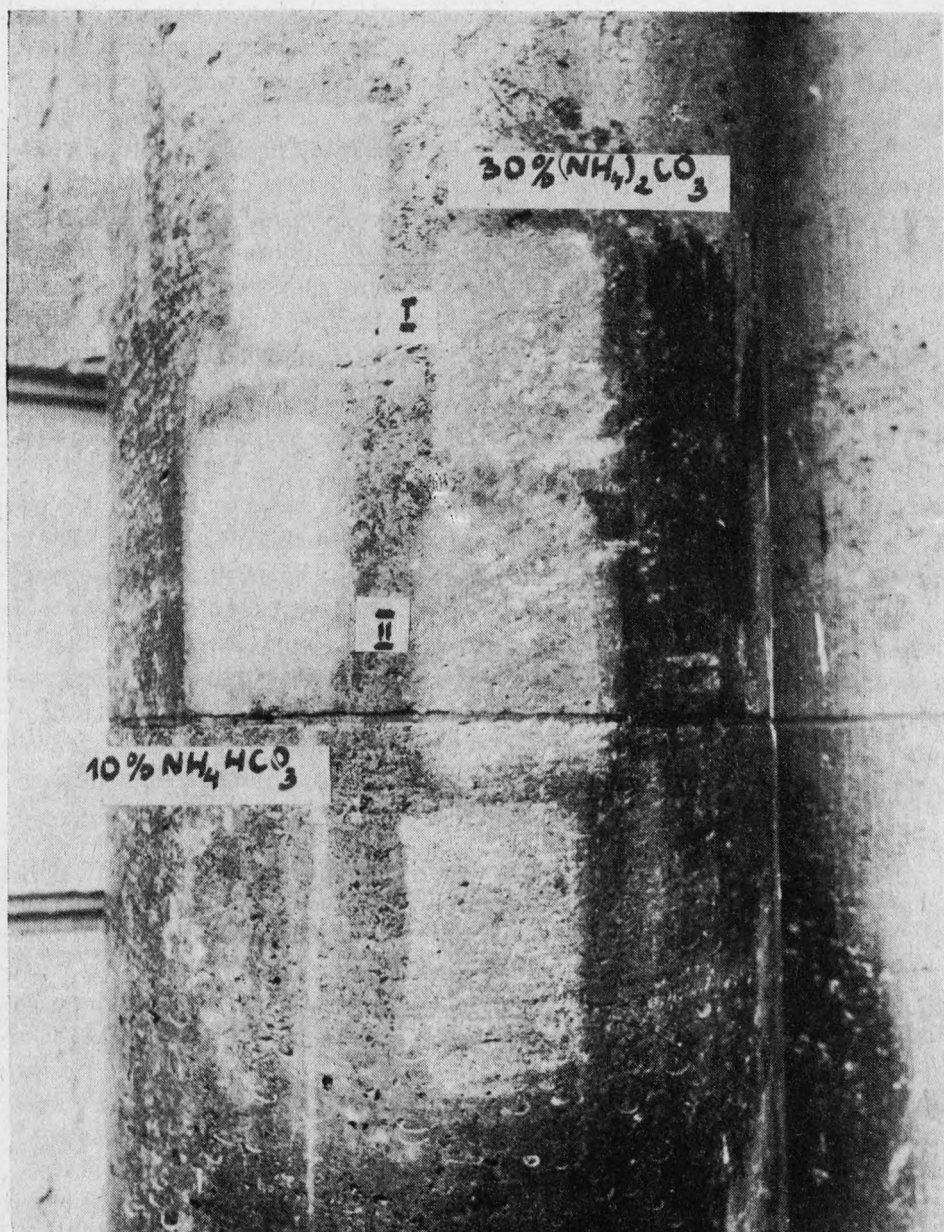
Na kolumnę nakładano okłady (4×8 cm) z 12 warstw ligniny nasyczone trzydziestoprocentowym roztworem węglanu amonu i dziesięcioprocentowym roztworem wodorowęglanu amonu. Obok dwunastowarstwowych kompresów nałożono dwudziestoczworowarstwowe celem zwiększenia ilości działającego środka. Okłady izolowano i pozostawiono na 24 godziny. Po upływie tego czasu okłady usuwano, a powierzchnię kolumny dokładnie zmywano wodą destylowaną (używając miękkich szczoteczek) i odsalano.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW

Nawarstwienia zostały usunięte zarówno w wypadku stosowania okładów z roztworem węglanu, jak i w wypadku użycia roztworu kwaśnego węglanu amonu (fot. 6). W obu wypadkach przywrócony został pierwotny charakter powierzchni, zachowany został nawet poler. Grubość okładu nie wpłynęła na wyniki, wystarczająca okazała się w tym wypadku ilość roztworu naniesiona w 12 warstwach ligniny.

¹⁹ Mogą to być: ziemia okrzemkowa, talk, popiół ryżowy.

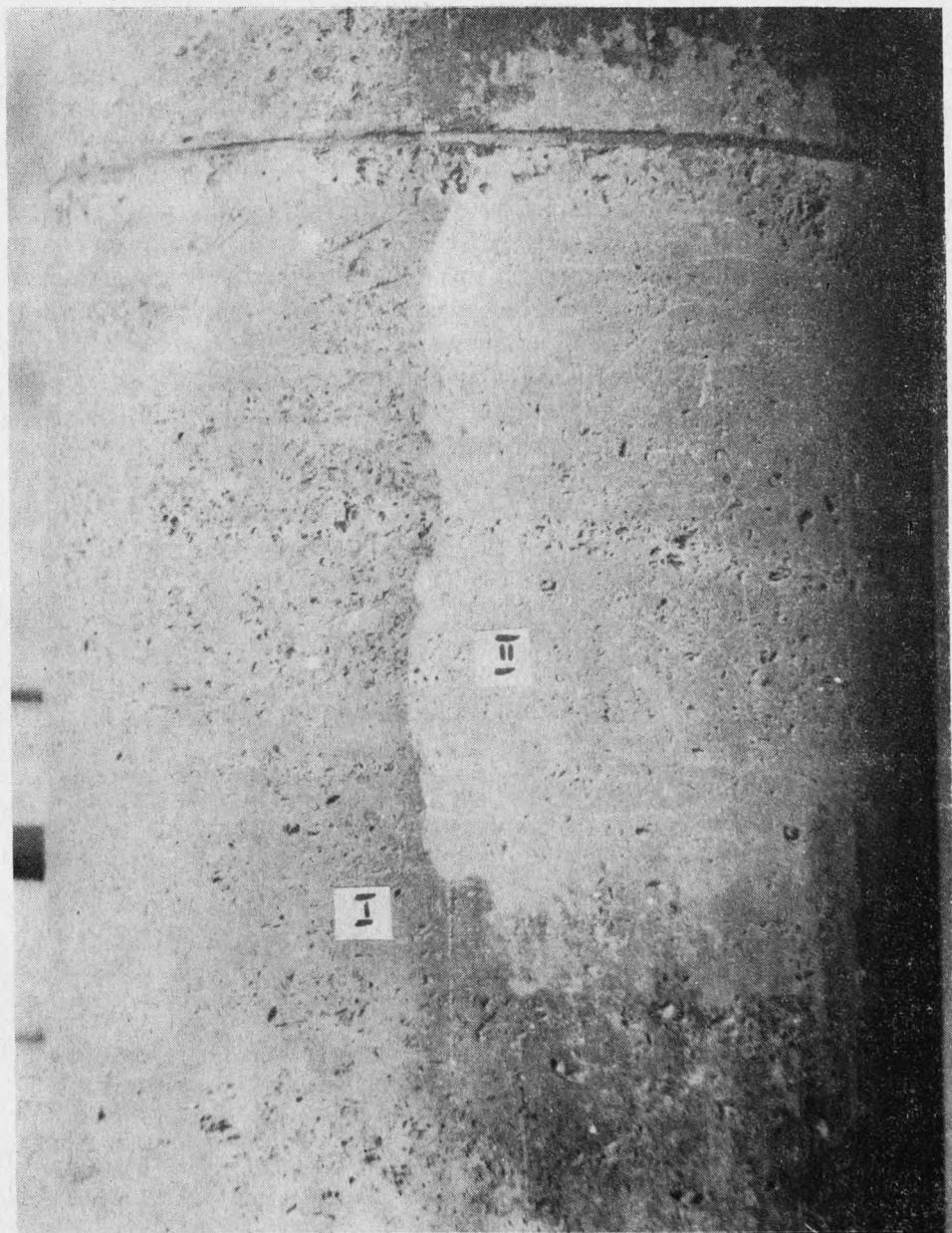
²⁰ Np. metylceluloza, karboksymetyloceluloza.



Fot. 6. Efekt skuteczności działania roztworów węglanów amonu na obiekcie: I — okłady z 12 warstw ligniny, II — okłady z 24 warstw ligniny

5. WNIOSKI

- Badania na obiekcie potwierdziły wyniki uzyskane w pracowni;
- Węglan amonu i kwaśny węglan amonu dały w wypadku 0,2 mm nawarstwień takie same efekty;
- Ilość roztworu naniesiona na powierzchnię w 12 warstwach ligni-



Fot. 7. Efekt działania dziesięcioprocentowego roztworu NH_4HCO_3
I — powierzchnia z nawarstwieniem, II — powierzchnia kolumny po oczyszczeniu

ny okazała się ilością wystarczającą do przeprowadzenia nawarstwień tej grubości w związki rozpuszczalne dające się łatwo usunąć z powierzchni;

— Nadmiar roztworu (podwójny okład) nie spowodował naruszenia powierzchni kamienia.

IV. WNIOSKI KOŃCOWE

Wyniki doświadczeń laboratoryjnych i prób prowadzonych na obiekcie pozwalają stwierdzić, że badane substancje, tj. węglan amonu i kwaśny węglan amonu, usuwają nawarstwienia gipsowe²¹. Nawarstwienia określają dobór stężenia i ilość substancji. W wypadku nawarstwień o grubości do 1,5 mm wystarczające jest użycie w celu ich usunięcia dziesięcioprocentowego roztworu NH_4HCO_3 lub dwudziestoprocentowego roztworu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, nanoszonych w dwunastowarstwowych okładach na okres 1 doby; gips zostaje rozpuszczony, kamień odzyskuje porowatość. Produkty reakcji — sole amonowe — powinny być dokładnie usunięte z obiektu, tylko w takim wypadku zabieg można uznać za nieszkodliwy i godny polecenia. Nadmiar węglanów amonu nie jest szkodliwy, następuje bowiem ich rozkład. Wapień praktycznie nie ulega działaniu stosowanych roztworów. W przypadku konkretnych obiektów przed przystąpieniem do zabiegu usuwania nawarstwień należy jednak przeprowadzić próby wstępne w celu określenia minimalnego, skutecznego stężenia zalecanych środków.

Maria Wanat-Zakrzewska

REMOVAL OF GYPSUM SURFACE LAYERS FROM LIMESTONES
WITH USE OF AMMONIUM CARBONATES

(Summary)

In the first part of the paper, the review of methods and media used for the removal of surface deposits from stone monumental objects has been made. There were also defined the requirements which ought to be satisfied by those media.

In the experimental part, there are described investigations with those media, i.e. solutions of ammonium carbonate $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, ammonium bicarbonate NH_4HCO_3 and barium hydroxide. These substances reactions with both the gypsum surface layers and the bedrock (limestone) have been examined. Some tests on objects were also made. It has been stated that ammonium carbonate removed effectively the gypsum layers and it did not damage the limestone surface. Minimum effective concentrations for the surface deposits of 1,5 mm thickness were 10 and 20% for NH_4HCO_3 and $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ solutions respectively. Application of $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

²¹ W roku 1976 — korzystając z pozytywnych wyników prób — PPPKZ w Toruniu oczyściły, kolumny portyku teatru im. W. Horzycy w Toruniu stosując kwaśny węglan amonu zagęszczony metylocelulozą. W 1977 r. studenci V roku specjal. Konserwacja i Restauracja Elementów Architektonicznych Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w Toruniu usunęli bardzo grube, gipsowe nawarstwienia z marmurowego kartusza pochodzącego z Łąki Prudnickiej (patrz dok. konserwatorskie).

and $\text{Ba}(\text{OH})_2$ composition is not good, because the conversion of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ into BaSO_4 is not complete and forming fine-crystalline compounds BaSO_4 and BaCO_3 can not consolidate the surface and their only effect is tightening of the surface.

The amount of solutions used (in form of compress) and also time of treating depend on thickness and structure of the surface layers. Before these layers removal, it is therefore necessary to make initial tests to determine minimum effective concentration of the compounds recommended.

Every process of the gypsum removal ought to be finished in exact desalting of object to remove the reaction products, i.e. ammonium salts. After the gypsum removal, the object made from non-porous material ought to be carefully washed with water. In the case of porous material, the desalting compresses are the method advisable to use. Under such conditions only, the process can be accepted as harmless and recommendable one.

Biblioteka Główna UMK

300040716064