

Mathes, Mariusz

Badania nad strukturalnym wzmacnianiem piaskowca gotlandzkiego przy użyciu fluorokrzemianów

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15 (189),
65-82

1990

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach
dozwolonego użytku.

*Zakład Konserwacji Elementów
i Detali Architektonicznych*

Mariusz Mathes

BADANIA NAD STRUKTURALNYM WZMACNIANIEM PIASKOWCA GOTLANDZKIEGO PRZY UŻYCIU FLUOROKRZEMIANÓW

Zarys treści. W artykule przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem roztworów fluorokrzemianu cynku do strukturalnego wzmocnienia piaskowca gotlandzkiego. Uzyskano pozytywne rezultaty dzięki zastosowaniu odpowiedniej metody wprowadzania roztworu do kamienia. Obecny stan wiedzy nie jest jednak wystarczający do tego, by fluorokrzemiany mogły znaleźć zastosowanie w praktyce konserwatorskiej.

Wzmocnianie kamienia przy użyciu fluorokrzemianów należy do najstarszych metod stosowanych w konserwacji zabytków. Środek ten, znany od ponad stu lat, był powszechnie stosowany do połowy XX w., następnie został całkowicie odrzucony jako szkodliwy dla obiektów zabytkowych, zaś w ostatnim okresie ponownie zaczął wzbudzać zainteresowanie konserwatorów. Wynika to z bardzo atrakcyjnych, z konserwatorskiego punktu widzenia, właściwości kamienia poddanego fluatowaniu — uzyskuje on znaczny wzrost wytrzymałości mechanicznej, staje się odporny na działanie mrozu, rozpuszczalnych soli i agresywnego, zanieczyszczonego środowiska. Ponadto po zabiegu kamień pozostaje hydrofilny, co w niektórych wypadkach może być cechą pożądaną.

Coraz częściej można spotkać się z poglądem, że dotychczasowe złe doświadczenia z fluorokrzemianami są wynikiem niewłaściwego ich stosowania, polegającego na wzmocnianiu cienkiej, powierzchniowej warstwy kamienia. Badania nad wzmocnianiem wapienia pińczowskiego przy użyciu fluorokrzemianu cynku wykazały, że możliwe jest uzyskanie strukturalnego wzmocnienia i nadanie mu wspomnianych wyżej cech¹.

¹ W. Domański, R. Mirowski, Strukturalne wzmocnianie kamieni fluorokrzemianami, praca niepublikowana, maszynopis w Laboratorium Naukowo-Badawczym Konserwacji Kamienia i Szkła PP PKZ w Toruniu.

W pracy tej podjęto badania nad strukturalnym wzmacnianiem piaskowca o lepszemu wapnistym przy użyciu fluorokrzemianów. Do badań wybrano tzw. piaskowiec gotlandzki, często spotykany w obiektach zabytkowych Polski Północnej.

STOSOWANIE FLUOROKRZEMIANÓW W KONSERWACJI KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

Fluorokrzemiany znane są w konserwacji od 1883 r. jako środek do wzmacniania wapieni. Autor tej metody, L. Kessler, proponował nasycanie powierzchni kamienia roztworem fluorokrzemianu magnezu, glinu, cynku lub ołowiu, a ponadto barwiących kamień fluorokrzemianów miedzi, chromu, żelaza, rtęci i manganu². Fluorokrzemiany, zwane potocznie fluatami, szybko zdobyły uznanie, głównie z braku w owym czasie innych środków do wzmacniania kamienia, dających równie dobre efekty. Fluatowany kamień był bowiem twardy, nie zmieniał barwy, a sam zabieg był nieskomplikowany. Miały wielu propagatorów, z których na szczególną uwagę zasługuje F. Rathgen ze względu na rozszerzenie ich zastosowania do piaskowców o lepszemu wapnistym³. Uważał on nawet, że możliwe jest wzmacnianie piaskowców nie zawierających węglanu wapnia — po uprzednim nasyceniu ich „avantfluatem”, rodzajem szkła wodnego⁴. Charakterystyczne dla wielu późniejszych opracowań zalecających stosowanie fluatów jest opieranie się, często bezkrytyczne, na doświadczeniach właśnie Rathgena⁵.

Począwszy od lat 50 zaczęły pojawiać się głosy nawołujące do zrezygnowania z fluatów w konserwacji⁶. Okazało się bowiem, że po kil-

² L. Kessler, *Comptes Rendus, Academie des Sciences, Institut de France*, 96, 1883, s. 1317—1319; L. Kessler, *Process of Treating Natural and Artificial Stone*, U. S. Patent 308263, XI. 1886.

³ F. Rathgen, *Die Konservierung von Altertumsfunden*, 1, Berlin 1926, s. 58.

⁴ Ibid., s. 83.

⁵ H. Hauenschield, *Die Kesslerschen Fluats*, Berlin 1895; I. Kriestovskij, *Mramornaja skulptura, Rukovodstvo po techniku restavracji mramornoj skulptury*, Leningrad 1934; H. Wagner, *Taschenbuch des chemischen Bauenschutzes*, Stuttgart 1947; A. Krzemień, *Materialoznawstwo tworzyw artystycznych i ich konserwacja*, Warszawa 1956, s. 117—118; Z. Przedpełski, *Konserwacja kamienia w architekturze*, Warszawa 1957, s. 37—38.

⁶ H. Jędrzejewska, *Specjalne zagadnienia budowlane w konserwacji i rekonstrukcji zabytków murowanych*, Biuletyn Konserwatorski, 2, 1954, s. 27; B. C. G. Shore, *Stone of Britain*, London 1957; J. Gilewicz, M. Kranz, J. Lehman, *Zywiec organiczne w konserwacji zabytków kamiennych*, Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków, ser. B, t. 25, 1969; W. P. Bauer, *Zum Stand der Festigung von Stein und verwandten Materialien*, Restauratoren Blatter, Wien 1973, s. 130; M. W. Lebel, *Konservacija antičnoj skulptury*, Chudožestvennoe Nasledie, 3, Moskva 1977, s. 135.

kudziesięciu latach fluatowane obiekty zaczęły ulegać silnej destrukcji. Przyczyna tego zjawiska tkwiła w zmniejszonej przez fluatowanie nasiąkliwości utwardzonej warstwy powierzchniowej kamienia. Kamień pod nią, bardziej porowaty, pełnił w stosunku do niej rolę sączka, gdzie kumulowały się procesy niszczące. Zachodziły one powoli i niezauważenie do czasu, gdy posiadająca inny współczynnik rozszerzalności termicznej warstwa zewnętrzna nie zaczęła pękać, a następnie złuszczać się, odsłaniając zdeintegrowane, głębsze warstwy kamienia.

Niektórzy z przeciwników stosowania fluorokrzemianów widzieli w nich źródło szkodliwych soli wprowadzanych do obiektu⁷. Należy wyjaśnić, iż jest to pewne nieporozumienie, bowiem w reakcji czystego fluorokrzemianu z węglanem wapnia zawartym w kamieniu powstają związki nierozpuszczalne lub bardzo słabo rozpuszczalne. Istniał jednak powód, dla którego fluatowanie rzeczywiście mogło się stać przyczyną silnego zasolenia obiektu. Jak już wspomniano, F. Rathgen zalecał wstępne nasycenie piaskowców nie zawierających węglanu wapnia roztworem szkła wodnego, inni zaś — chlorku wapniowego czy węglanu sodowego⁸. Użycie do tego celu szkła wodnego powodowało nie tylko zasolenie kamienia, ale także uszczelnienie jego powierzchni.

W ostatnim dwudziestoleciu nastąpił wyraźny rozłam wśród konserwatorów. Obok publikacji bezkrytycznie potępiających stosowanie fluatów zaczęły pojawiać się również takie, których autorzy dostrzegali, że nie same fluaty winne są niszczeniu wzmacnianych nimi zabytków, ale że przyczyna tych zniszczeń tkwi w niewłaściwie przeprowadzonym zabiegu fluatowania⁹. Zwykle stosowaną metodą było nanoszenie roztworu fluorokrzemianu na powierzchnię kamienia za pomocą pędzla lub natrysku. Celem takiego zabiegu było wzmocnienie jedynie powierzchniowej warstwy kamienia, sądzono bowiem, że będzie ona stanowiła skuteczną ochronę całego obiektu. Pierwszym, który uznał głęboką penetra-

⁷ J. Gilewicz, M. Kranz, J. Lehman, op. cit., s. 53; G. Torraca, *Brick, Adobe, Stone and Architectural Ceramics, Deterioration Processes and Conservation Practices*, [w:] *Preservation and Conservation: Principles and Practices*, Washington 1976; A. Kratz, *Eine neue Methode der Steinrestaurierung*, *Museumskunde*, 1, 1961, s. 32—39.

⁸ A. P. Dorogutin, *Metod borby s rosrúšeniem kamnykh, stroitelnykh materialov*, *Stroitel'naja Promyslennost*, 7, 1954, s. 40—41; H. Badowska, M. Maczyński, W. Danilecki, *Ochrona budowli przed korozją*, Warszawa 1974, s. 481—482.

⁹ S. Liberti, *Consolidamento dei materiali da costruzione nei monumenti antichi*, *Istituto Centrale del Restauro*, vol. 21—22, Bologna 1955, s. 43; P. Sanpaulesi, *Metodo di indurimento delle pietre dell'architettura*, Firenze 1966; E. Ferroni, V. Malaguzzi-Valeri, G. F. Rovida, *Considerazioni sull'azione dei fluosilicati sul marmo*, [w:] *La Conservazione delle Sculture all'Aperto*, Bologna 1971, s. 192—197; G. G. Amoroso, C. Felix, *Processi di degradazione della pietra e protezione con prodotti di trattamento*, *L'Ingegnere*, 1—2, 1978, s. 32—33.

cję roztworu fluorokrzemianu za podstawowy warunek bezpiecznego stosowania fluatów, był S. Liberti¹⁰. Wielkim zwolennikiem fluatów był P. Sanpaolesi, stosujący je szeroko w praktyce. Dla uzyskania głębokiej penetracji przez roztwór fluorokrzemianu stosował różne metody wprowadzania go w obiekt — iniekcje w nawiercone otwory, długotrwałe polewanie obiektu roztworem, zaś za najlepszą metodę uznał nasycanie pod próżnią¹¹. Zwraca uwagę fakt, że P. Sanpaolesi poddawał fluatowaniu również obiekty marmurowe, co zresztą spotykało się z krytyką¹².

Wzmacnianie kamienia przy pomocy fluorokrzemianów nadal wzbudza duże zainteresowanie konserwatorów, mimo że stuletnia historia ich stosowania obfituje w doświadczenia mogące zniechęcić do nich. Obecnie istnieje już cały szereg obiektów, głównie we Włoszech i RFN, które według opinii konserwatorów są świadectwem właściwego i z dobrym rezultatem zastosowania fluorokrzemianów¹³.

WZMACNIANIE KAMIENI ZAWIERAJĄCYCH WĘGLAN WAPNIA PRZY UŻYCIU FLUOROKRZEMIANÓW

Fluorokrzemiany są to sole silnego kwasu fluorokrzemowego, o ogólnym wzorze: MeSiF_6 . Mają postać krystaliczną, w stanie czystym są bezbarwne — poza nielicznymi, jak np. mającymi różową barwę fluorokrzemianami kobaltawym i manganawym. W roztworach wodnych ulegają słabej hydrolizie. Większość z nich jest dobrze rozpuszczalna w wodzie, wyjątek stanowią fluorokrzemiany metali alkalicznych oraz baru, itru i lantanowców.

Zabieg fluatowania polega na wprowadzeniu w pory kamienia wodnego roztworu fluorokrzemianu. Roztwór ten posiada kwaśny odczyn, dlatego też fluorokrzemian dość gwałtownie reaguje z węglanem wapnia, o czym świadczy duża ilość ułatwiających się pęcherzyków dwutlenku węgla. Reakcja ta zachodzi tak długo, dopóki cały fluorokrzemian znajdujący się w roztworze nie przereaguje. Pozostała w porach kamienia woda przemieszcza się ku jego powierzchni, skąd odparowuje. Reakcję tę można przedstawić następująco:



¹⁰ S. Liberti, op. cit.

¹¹ P. Sanpaolesi, *Cosa si intende per indurimento di una pietra usata in architettura*, [w:] *La Conservazione...*, s. 163—185.

¹² Głosy w dyskusji po referacie P. Sanpaolesi, *Cosa si intende...*; C. Gnudi, s. 177; R. Pellizzer, s. 178; J. P. Daxelhoffer, s. 179.

¹³ C. Billiotti, głos w dyskusji po referacie P. Sanpaolesi, *Cosa si intende...*, s. 183—184. J. Riederer, *Stone Preservation in Germany*, [w:] *Conservation of Stone and Wooden Objects*, New York Conference 1970, s. 130.

Zachodzi ona w środowisku wodnym, skąd trudnorozpuszczalne fluorki wapnia i odpowiedniego metalu (Me) ulegają wytrąceniu, dwutlenek węgla ulatnia się, zaś powstająca krzemionka przyłącza bliżej nieokreśloną ilość cząsteczek wody i wytrąca się w postaci żelu ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

Skuteczność fluatowania będzie w dużym stopniu zależała od rozpuszczalności w wodzie i odporności chemicznej powstałych w reakcji produktów. Spośród fluorków metali, których fluorokrzemiany najczęściej zaleca się do fluatowania (glinu, magnezu i cynku), jedynie cynkowy odznacza się stosunkowo dużą rozpuszczalnością w wodzie ($1,6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$). Rozpuszczalność fluorku magnezu wynosi $0,0076 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$, zaś fluorek glinu ($\text{AlF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$) uważany jest za praktycznie nierozpuszczalny. Fluorek wapnia posiada zbliżoną rozpuszczalność do węglanu wapnia ($0,0016 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$), jest trudno rozpuszczalny w kwasach, rozpuszcza się w solach amonowych. Fluorek cynku rozpuszcza się zarówno w kwasach, jak i alkaliach, odporne na nie są natomiast fluorki glinowy i magnezowy.

Istotnym produktem opisanej wyżej reakcji jest żel krzemionkowy, jemu bowiem przypisywana jest zdolność wzmacniania fluatowanego kamienia. Żel ten ulega starzeniu, przy czym proces ten jest bardzo złożony i nie do końca wyjaśniony. Uważa się, że polega ono na postępującej koagulacji i aglomeracji cząsteczek mniejszych na większe. Kwasy krzemowe wykazują bowiem zdolność do odszczepiania cząsteczek wody i kondensacji prowadzącej do wytworzenia kwasów wielokrzemowych, tzw. polikwasów, o łańcuchach $\text{— Si — O — Si — O —}$. Efektem tego procesu jest tworzenie coraz większych cząsteczek, mogących posiadać nawet strukturę trójwymiarową. Zjawisku temu towarzyszy postępujący skurcz żelu. Wraz z powiększaniem się cząsteczek polikwasów krzemowych kondensacja zachodzi coraz wolniej, lecz w sposób ciągły. Trudno jest przewidzieć, jak długo proces ten będzie trwał i jaki będzie jego końcowy produkt.

Cennych informacji o zabiegu fluatowania, jak też o właściwościach wzmocnionego kamienia, dostarczają badania W. Domasłowskiego i R. Mirowskiego, przeprowadzone w Laboratorium Naukowo-Badawczym Konserwacji Kamienia i Szkła PP PKZ w Toruniu¹⁴. Badania prowadzono na próbkach wapienia pińczowskiego, nasycanych roztworem fluorokrzemianu cynku, metodą podciągania kapilarnego. Stwierdzono tworzenie się wyraźnej, wzmocnionej strefy w kamieniu, powstającej na początku drogi wznoszonego kapilarnie roztworu. Okazało się, że reakcja fluorokrzemianu z węglanem wapnia zachodzi bardzo szybko i po zużyciu fluatu zawartego w roztworze dalej wznosi się już sama woda. Po wypełnieniu wszystkich porów kamienia blokuje ona możliwość dalszego wznoszenia roztworu. Tak więc jednokrotne nasycenie kamienia powodowało powstanie wzmocnionej strefy o wysokości zaledwie 5—15% wysokości pró-

¹⁴ W. Domasłowski, R. Mirowski, op. cit.

bek (zależnie od stężenia roztworu). Stwierdzono również, że wielkość wzmocnionej strefy zależy w dużej mierze od głębokości penetracji roztworu, bowiem im wyższe próbki nasycano, tym była ona globalnie większa. Znaczne jej powiększenie udało się uzyskać poprzez wielokrotne powtarzanie zabiegu.

Omawiane badania wykazały, iż możliwe jest strukturalne wzmocnienie wapienia za pomocą fluorokrzemianu cynku. Ich autorzy są zdania, że jeszcze lepszych rezultatów należy oczekiwać przy wzmacnianiu piaskowców o lepszemu wapnistym, ponieważ mniejsza ilość węglanu wapnia umożliwi powstawanie w trakcie jednego nasycania większych, wzmocnionych stref.

Fluatuowanie wapienia pińczowskiego znacznie zwiększyło jego wytrzymałość mechaniczną i uodporniło go na działanie mrozu i rozpuszczalnych w wodzie soli.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Celem przeprowadzonych badań było określenie możliwości uzyskania strukturalnego wzmocnienia piaskowca gotlandzkiego przy użyciu fluorokrzemianów. Głównym zadaniem było dobranie takich parametrów zabiegu fluatowania, które pozwolą uzyskać wzmocnienie możliwie największej masy kamienia.

Do badań użyto $\text{ZnSiF}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (techn.), prod. NRD. Próby prowadzono na kształtkach piaskowca o podstawie 5×5 cm i różnej, zależnie od rodzaju badania, wysokości. Podstawową stosowaną metodą nasycania próbek roztworem fluorokrzemianu było kapilarne podciąganie. Nasycanie prowadzono w naczyniach o zwiększonej wilgotności, by uniemożliwić odparowywanie wody z kamienia przed zakończeniem badania.

WŁAŚCIWOŚCI KAMIENIA STOSOWANEGO DO BADAŃ

Do badań użyto czterech rodzajów piaskowca gotlandzkiego. Kamień nie wykazywał żadnych oznak zniszczeń, głównie dzięki temu, że pochodził z elementów, które w całości tkwiły w murze. Wszystkie cztery rodzaje piaskowca miały zbliżoną nasiąkliwość wagową wodą (5,71—6,74%), jak również zawartość CaCO_3 . Została ona oznaczona metodą termicznej analizy różnicowej i wynosiła od 7,27 do 7,97%¹⁵. Badane piaskowce różniły się natomiast zasadniczo zdolnością kapilarnego wznoszenia wody, co przy ich zbliżonych nasiąkliwościach zdaje się świadczyć o różnych strukturach. Wyniki badania wpływu czasu nasycania na wy-

¹⁵ Wszystkie badania derywatograficzne wykorzystane w tej pracy wykonała mgr M. Kęsy-Lewandowska.

Tabela 1

Wpływ czasu nasycania próbek piaskowca na wysokość kapilarnego podciągania wody (wysokość próbek — 15 cm)

Nr kamienia	Czas nasycania (godz.)					
	1	2	3	4	5	6
	Wysokość wzniesienia wody (cm)					
1	2,75	3,5	4,5	5,25	6,25	6,75
2	4,75	6,5	7,5	9	10,5	12
3	7,25	10,25	12	14	—	—
4	4	5	6,5	7,5	8,5	9,25

sokość kapilarnego podciągania wody ilustruje tab. 1. Szerokoporowaty piaskowiec, oznaczony nr 3, blisko trzykrotnie szybciej podciągał wodę niż kamień nr 1. Pozostałe dwa rodzaje stanowiły odmiany pośrednie pomiędzy piaskowcami nr 3 i nr 1.

USTALENIE METODY OZNACZANIA WIELKOŚCI WZMOCNIONEJ STREFY

Nieduża zawartość węglanu wapnia w piaskowcu gotlandzkim sprawia, że powstające w wyniku fluatowania produkty reakcji nie zmieniają wyglądu kamienia. Fakt ten, choć z jednej strony korzystny, z drugiej — zmusił do znalezienia możliwie prostej metody oznaczania wzmocnionej strefy. Opracowano dwie metody oznaczania tejże strefy. W pierwszej wykorzystano barwną reakcję jonów Zn^{2+} z rodanortęcianem amonowym w obecności jonów Cu^{2+} . Wycięte z badanych próbek płytki kamienia nasycano 0,01n roztworem $CuSO_4$, a po lekkim przesuszeniu na całą powierzchnię nanoszono roztwór rodanortęcianu. Powstający rodanortęcian cynkowo-miedziawy, posiadając fioletową barwę, w czytelny sposób określa rozłożenie jednego z produktów reakcji fluorokrzemianu z węglanem wapnia — ZnF_2 .

Drugą metodę oparto na założeniu, że część kamienia, która uległa wzmocnieniu, jest zubożona w węglan wapnia, będzie więc słabiej reagowała z kwasem. Wycięte ze wzmacnianych próbek piaskowca płytki nasycano wodą, a następnie zanurzano w 50% roztworze HCl . Początkowo wydzielanie pęcherzyków CO_2 następuje wyłącznie z niewzmocnionych części próbek, przy czym widoczna jest bardzo czytelna granica.

W celu potwierdzenia, że wyznaczona powyższymi metodami linia rzeczywiście jest granicą wzmocnienia, przeprowadzono badania wytrzymałości na zginanie próbek wyciętych z badanego kamienia. Średnia wartość R_{zg} z serii pomiarów wykonanych na próbkach pobranych powyżej granicy wyniosła 35,7 KG/cm², zaś poniżej — 45,3 KG/cm². Nastąpił więc wzrost wytrzymałości o 27%, co pozwala na uznanie wyznaczonej linii za rzeczywistą granicę wzmocnienia.

USTALENIE PARAMETRÓW ZABIEGU FLUATOWANIA

WPŁYW STĘŻENIA ROZTWORU FLUOROKRZEMIANU CYNKU NA ZDOLNOŚĆ
KAPILARNEGO PODCIĄGANIA ORAZ WIELKOŚĆ WZMOCNIONEJ STREFY

Badania prowadzono na dwóch rodzajach piaskowca, znacznie różniących się strukturą (nr 3 i nr 4). Wyniki zestawiono w tab. 2 i 3. Nie wskazują one na istnienie prostej zależności pomiędzy stężeniem roztworu fluorokrzemianu a wielkością wzmocnionej strefy. Można przypuszczać, że wyższe stężenia roztworu powodują przede wszystkim głębszą przemianę CaCO_3 w piaskowcu. Stężenie roztworu ma natomiast wyraźny wpływ na zdolność kapilarnego podciągania go przez kamień — maleje ona ze wzrostem stężenia.

Tabela 2

Wpływ stężenia roztworu fluorokrzemianu cynku na zdolność kapilarnego podciągania go przez kamień oraz wielkość wzmocnionej strefy (kamień nr 3, wysokość próbek — 10 cm)

Stężenie roztworu (%)	Czas nasycania (godz.)							Względna wielkość wzmocnionej strefy (%)
	1	2	3	4	5	6	7	
	Wysokość wzniesienia roztworu (cm)							
10	5	7,25	—	—	—	—	—	61
20	4,75	6,75	9	—	—	—	—	80
30	3,75	5,5	7	9	—	—	—	83,5
40	3	4,75	6	7,5	8,25	9	—	98,5
50	2,5	4	5,25	5,75	6,25	7,25	9	87,5

Tabela 3

Wpływ stężenia roztworu fluorokrzemianu cynku na zdolność kapilarnego podciągania go przez kamień oraz wielkość wzmocnionej strefy (kamień nr 4, wysokość próbek — 10 cm)

Stężenie roztworu (%)	Czas nasycania (godz.)							Względna wielkość wzmocnionej strefy (%)
	1	2	3	6	9	12	24	
	Wysokość wzniesienia roztworu (cm)							
10	2,5	4,5	6	9	—	—	—	45,5
20	2	3,25	4	6,5	8,5	—	—	45,5
30	1,75	2,5	3	6	9,5	—	—	64,5
40	1,25	2	2,25	3,75	5,25	6	9	66,5
50	0,75	1,25	2,25	3,25	4,5	5,5	9	71,5

Pomiędzy obu rodzajami piaskowców istnieje duża różnica, jeśli porówna się efektywność użycia roztworów fluorokrzemianu o tym samym stężeniu. W piaskowcu nr 3 powstają znacznie większe wzmocnione strefy, przy czym jego nasycanie trwa krócej, co jest zrozumiałe ze względu na jego szerokoporowatą strukturę. Można sądzić, że różnice te spowodowane są różnym stopniem rozwinięcia powierzchni węglanowego spoiwa w obu rodzajach piaskowca. Powstanie mniejszej wzmocnionej strefy w kamieniu nr 4, wolniej podciągającym roztwór fluatu, świadczy o zajściu głębszej przemiany CaCO_3 .

W trakcie badania zaobserwowano niekorzystne zjawisko dezintegracji powierzchni próbek piaskowca nr 4; nieznacznej przy użyciu 30% roztworu i nieco wyraźniejszej przy wyższych stężeniach. Powodowało ją prawdopodobnie zbyt gwałtowne wydzielanie dwutlenku węgla.

Na podstawie uzyskanych wyników uznano za optymalne 20% stężenie roztworu fluorokrzemianu cynku. Jego zwiększenie nie daje wyraźnego wzrostu wielkości wzmocnionej strefy, może natomiast być niebezpieczne dla kamienia. Zdolność kapilarnego podciągania przez kamień roztworu o tym stężeniu jest tylko niewiele mniejsza od zdolności podciągania wody.

WPLYW WYSOKOŚCI PRÓBEK NA WIELKOŚĆ WZMOCNIONEJ STREFY

Od wysokości próbki bezpośrednio zależy ilość roztworu, który zostanie przez nią podciągnięty kapilarnie. Celem badania było ustalenie zależności pomiędzy ilością wprowadzonego do kamienia roztworu fluorokrzemianu a wielkością powstałej wzmocnionej strefy. Określono również nasiąkliwość wagową roztworem, bezpośrednio po nasyceniu próbek. Uzyskane wyniki obrazuje tab. 4. Wynika z niej, że im wyższą próbkę piaskowca nasycano, tym większa powstała wzmocniona strefa. Im wyżej roztwór wznosi się, tym szybkość podciągania jest mniejsza, niemniej jednak pory zostały w jednakowym stopniu wypełnione roztworem we wszystkich próbkach, o czym świadczą ich zbliżone nasiąkliwości.

Wyniki powyższego badania pozwalają na stwierdzenie, że wielkość wzmocnionej strefy będzie zależała od głębokości penetracji, czyli ilości roztworu fluorokrzemianu wprowadzonego do kamienia.

WPLYW WIELOKROTNEGO NASYCANIA ROZTWOREM FLUOROKRZEMIANU NA WIELKOŚĆ WZMOCNIONEJ STREFY

Badanie miało wykazać, czy możliwe jest powiększenie wielkości wzmocnionej strefy przez wielokrotne powtarzanie zabiegu fluatowania. Badaniom poddano próbki piaskowców nr 1 i nr 4, o wysokości 20 cm. Każdorazowo nasycano je całkowicie 20% roztworem fluorokrzemianu,

Tabela 4

Wpływ wysokości próbek na wielkość wzmocnionej strefy (piaskowiec nr 2)

Wysokość próbki (cm)	Czas nasycania (godz.)											Nasiąkliwość wagowa roztworem (%)	Względna wielkość wzmocnionej strefy (%)
	1	2	3	6	9	12	24	27	30	33	35		
	Wysokość wzniesienia roztworu (cm)												
5	2	3	3,75	—	—	—	—	—	—	—	—	4,94	78
10	2,5	3,25	4,25	5,5	7	8	—	—	—	—	—	5,18	59,5
15	2,5	3,25	4	6,5	7	9,5	13,75	14	—	—	—	5,02	63,5
20	2,75	4	5	7,5	9,25	11	16	17	18	19	—	5,40	64,75
30	3,25	4,75	6,25	10,25	10,25	14,5	21	22,5	24,5	26	27,25	5,28	62,2

po czym sezonowano w warunkach normalnych przez trzy dni. Przed kolejnymi nasyceniami suszono je całkowicie w 105°C , a następnie ochładzano do 20°C . Wyniki badań ilustruje tab. 5.

Tabela 5

Wpływ wielokrotnego nasycania roztworem fluorokrzemianu cynku na wielkość wzmocnionej strefy (wysokość próbek — 20 cm)

Nr kamienia	Liczba zabiegów				Całkowita (względna) wielkość wzmocnionej strefy (%)
	1	2	3	4	
	Wysokość wzmocnionej strefy (cm)				
1	13,2	11,7	11,8	12	60
2	9,6	10,8	12,1	13,8	69

Czterokrotne powtarzanie zabiegu fluatowania w przypadku piaskowca nr 1 praktycznie nie wpłynęło na powiększenie wzmocnionej strefy. W piaskowcu nr 4 zaobserwowano każdorazowy wzrost wielkości wzmocnionej strefy mieszczący się w granicach 10—15% wysokości strefy powstałej w poprzednim zabiegu. Przy czwartym z kolei zabiegu stwierdzono dezintegrację powierzchni piaskowca. Prawdopodobnie wywoływała ją krystalizacja częściowo rozpuszczalnego w wodzie fluorku cynku, którego ilość w kamieniu wzrasta z każdym, kolejnym zabiegiem.

Wyniki powyższego badania świadczą o tym, że kolejne zabiegi fluatowania przede wszystkim zwiększają stopień przereagowania węgla wapnia we wzmocnionej podczas poprzedniego zabiegu części kamienia. Wynika to z właściwości żelu krzemionkowego; wytrącając się z roztworu osłania nie do końca przereagowane węglanowe spoiwo piaskowca. Podczas odwadniania żel kurczy się, umożliwiając tym samym dalszą przemianę w kolejnym zabiegu fluatowania.

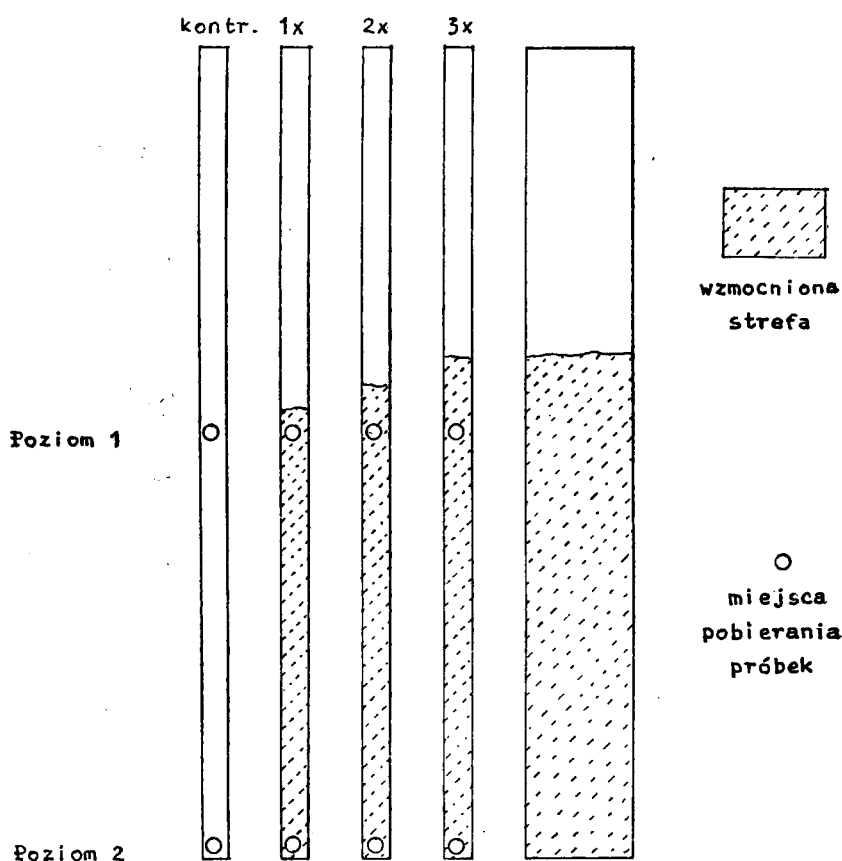
Nasuwa się wniosek, że stosując wielokrotne, kapilarne nasycanie piaskowca gotlandzkiego roztworem fluorokrzemianu wzmocnienie znacznej części kamienia można uzyskać dopiero wówczas, gdy cały węglan wapnia w dolnych partiach ulegnie przemianie.

BADANIE STOPNIA PRZEREAGOWANIA WĘGLANU WAPNIA W KOLEJNYCH ZABIEGACH FLUATOWANIA

Wyniki poprzedniego badania nakłoniły do zbadania spadku zawartości węgla wapnia w piaskowcu po kolejnych zabiegach fluatowania. Pozwoli to na sprawdzenie słuszności wniosków dotyczących braku

wyraźnego wzrostu wielkości wzmocnionej strefy przy wielokrotnym nasycaniu piaskowca gotlandzkiego roztworem fluorokrzemianu.

Badaniom poddano próbkę piaskowca nr 4. Z boku próbki odcięto płytkę o grubości 5 mm i pozostawiono ją jako materiał kontrolny. Pozostałą część próbki nasycano 20% roztworem fluorokrzemianu, a po zabiegu odcięto następną płytkę. Z obu płytek, na dwóch poziomach — u ich podstaw oraz poniżej granicy wzmocnienia — pobrano próbki do derywatograficznej analizy zawartości węglanu wapnia. Na tych samych poziomach pobierano próbki z następnych płytek kamienia, odcinanych po dwóch dalszych zabiegach fluatowania. Sposób pobierania próbek ilustruje rysunek.



Pobieranie próbek na dwóch poziomach miało na celu sprawdzenie, czy istnieje pomiędzy nimi różnica w stopniu przereagowania CaCO_3 . Kamień na wysokości poziomu 2 zanurzony był w roztworze fluorokrzemianu w trakcie nasycania. Wyniki analiz zestawiono w tab. 6.

W poziomie 1 po pierwszym zabiegu nastąpił spadek zawartości CaCO_3 o 18,5%, po drugim o 17,4%, po trzecim — aż o 39,4%. Podobny skok nastąpił między drugim a trzecim zabiegiem w poziomie 2 — spadek wy-

Tabela 6

Zawartość CaCO_3 w piaskowcu po trzech kolejnych zabiegach fluatowania

Poziom	Liczba zabiegów				Całkowity spadek zawartości CaCO_3 (%)
	kontr.	1	2	3	
	Zawartość CaCO_3 (%)				
1	8,1	6,6	5,45	3,3	59,3
2	8,8	4,6	5,04	3,14	64,3

niósł 37,7%. Wynik na poziomie 2 po pierwszym zabiegu należy uznać za efekt niejednorodności kamienia.

Ogólny spadek zawartości CaCO_3 po trzech zabiegach w obu poziomach jest zbliżony. Pozwala to sądzić, że cała wzmocniona strefa posiada zbliżone właściwości.

Wyniki badania potwierdziły tezę, że jednokrotne nasycenie piaskowca gotlandzkiego roztworem fluorokrzemianu powoduje jedynie częściową przemianę węglanu wapnia zawartego w kamieniu. Dalsze zabiegi pogłębiają ją, lecz nie zawsze w tym samym stopniu. Nie można więc przewidzieć ilokrotne powtarzanie zabiegu spowoduje całkowite zużycie CaCO_3 w dolnej części wzmacnianego kamienia, a to — jeśli stosuje się metodę kapilarnego nasycania kamienia roztworem fluorokrzemianu — jest warunkiem wydatnego zwiększenia wzmocnionej strefy.

WPLYW METODY NASYCANIA KAMIENIA ROZTWOREM FLUOROKRZEMIANU NA EFEKTYWNOŚĆ ZABIEGU FLUATOWANIA

KAPILARNE NASYCANIE KAMIENIA ROZTWOREM FLUOROKRZEMIANU

We wszystkich przeprowadzonych dotąd badaniach stosowano metodę kapilarnego nasycania próbek piaskowca roztworem fluorokrzemianu. Poczynione w ich trakcie spostrzeżenia pozwalają stwierdzić, że choć metoda ta przy wielokrotnym powtarzaniu zabiegu umożliwia uzyskanie strukturalnego wzmocnienia całego obiektu wykonanego z piaskowca gotlandzkiego, nie daje jednak gwarancji równomiernego wzmocnienia całej masy kamienia. Trudno przy tym jest o rzetelną ocenę, jak dalece wzmocniony kamień jest niejednorodny. Wynika to z braku możliwości kontrolowania efektów, jakie dają poszczególne etapy wielokrotnego nasycania. Wieloetapowość operacji wzmacniania sprawia, że jest ona niezwykle czasochłonna. Jeden etap, na który składa się kapilarne nasycenie roztworem, a następnie suszenie kamienia może trwać — zależnie od wielkości obiektu i warunków w jakich prowadzony jest zabieg — od kilku dni do kilku tygodni.

WZMACNIANIE NA DRODZE WYMUSZONEGO PRZEPŁYWU
ROZTWORU FLUOROKRZEMIANU W KAMIENIU

Założenia tej metody oparto na procesie odsalania kamienia na drodze wymuszonej migracji do rozszerzonego środowiska.

Wielkość wzmocnionej strefy powstającej przy kapilarnym nasyceniu kamienia roztworem fluorokrzemianu ogranicza woda, która wypełnia pory jego niewzmocnionej części. Jej usunięcie — wyprowadzenie do okładu, skąd może odparowywać, umożliwi dalsze wznoszenie roztworu — a co za tym idzie — wzmocnienie większej części kamienia. Wskazują na to rezultaty badania wpływu wysokości próbek piaskowca na wielkość wzmocnionej strefy. Wynika z nich, że im więcej roztworu wnika w kamień, tym większa jego część ulegnie wzmocnieniu. Wykonane doświadczenie miało wykazać słuszność tego założenia.

Badania prowadzono na trzech próbkach piaskowca nr 4, o wysokości 20 cm. Do ich wzmocniania użyto 20% roztworu fluorokrzemianu. Po kapilarnym nasyceniu roztworem na ich górną część nałożono gruby, nasycony wodą okład z ligniny. Kształtki pozostawiono zanurzone dolną częścią w roztworze, uniemożliwiając równocześnie wysychanie dolnych partii przez założenie na naczynie szczelnej „przepony” z folii. Folia ściśle przylegała do kamienia poniżej ligninowych okładów. Tak przygotowane próbki pozostawały w naczyniach przez trzy doby, do czasu, gdy odczyn pH mierzony papierkami wskaźnikowymi na okładzie nie osiągnął wartości 3,8. Ponieważ jest to pH 20% roztworu fluorokrzemianu cynku, oznaczało to, że przemieszczający się przez kamień roztwór przestał reagować z węglanem wapnia. Gdy to nastąpiło, wymieniono roztwór w naczyniach na wodę i pozostawiono próbki na dalsze 36 godzin. Woda wnikać w kamień powodowała wyprowadzenie nadmiaru nieprzereagowanego roztworu fluorokrzemianu do okładów. Następnie naczynia opróżniono, pozostawiając w nich jednak próbki do czasu wyschnięcia okładów, co trwało następne trzy doby.

Efektem tego zabiegu było wzmocnienie całej masy wszystkich trzech próbek piaskowca. Nie stwierdzono w nich istnienia granicy wzmocnienia.

Metoda nasycania kamienia na drodze wymuszonego przepływu roztworu fluorokrzemianu, stanowiąc modyfikację metody kapilarnego nasycania, pozbawiona jest jej poważnych wad. Przede wszystkim daje gwarancję uzyskania równomiernego wzmocnienia całej masy kamienia, a czas, w którym można to osiągnąć, ulega skróceniu. Kamień w trakcie zabiegu wzmocniania ulega również odsoleniu. Eliminuje się w ten sposób niebezpieczeństwo krystalizacji częściowo rozpuszczalnego fluorku cynkowego. Niekorzystnym zjawiskiem zachodzącym przy wzmocnianiu kamienia tą metodą jest powstawanie żelazistych plam w wyniku ukierunkowanego przepływu roztworu a następnie wody.

WŁAŚCIWOŚCI FLUATOWANEGO PIASKOWCA GOTLANDZKIEGO

Zakres badań właściwości fluatowanego piaskowca gotlandzkiego musiał zostać ograniczony, chciano bowiem wykonać badania na jednym rodzaju piaskowca, by uzyskane wyniki mogły dać jednolity obraz efektów jakie daje fluatowanie. Badaniom poddano piaskowiec nr 4, wzmacniany 20% roztworem fluorokrzemianu cynku.

WŁAŚCIWOŚCI FIZYKO-MECHANICZNE FLUATOWANEGO PIASKOWCA GOTLANDZKIEGO

Zbadano nasiąkliwość wagową wodą, porowatość otwartą oraz wytrzymałość na ściskanie piaskowca wzmacnianego jedno-, dwu- i czterokrotnie oraz próbek kontrolnych, niewzmacnianych. Uzyskane wyniki zestawiono w tab. 7.

Tabela 7

Porowatość otwarta (P_o), nasiąkliwość wagowa wodą (N_w) oraz wytrzymałość na ściskanie ($R_{\acute{s}\acute{c}}$) piaskowca niewzmacnianego oraz fluatowanego

Liczba zabiegów	P_o (%)	N_w (%)	$R_{\acute{s}\acute{c}}$ (%)	Wzrost $R_{\acute{s}\acute{c}}$ w stosunku do kontr. (%)
kontr.	13,52	6,13	198	—
1	13,60	6,60	426	115
2	13,83	6,90	340	72
3	13,90	6,25	529	167

Porowatości otwarte i nasiąkliwości wszystkich próbek są zbliżone. Oznacza to, że nawet czterokrotne fluatowanie piaskowca gotlandzkiego nie spowoduje jego uszczelnienia. Wytrzymałość na ściskanie piaskowca wzrasta znacznie już po pierwszym zabiegu. Dalsze zabiegi nie wpływają w wyraźny sposób na jej powiększenie. Obniżenie wytrzymałości po drugim zabiegu można uznać za efekt niejednorodności próbek kamienia.

ODPORNOŚĆ FLUATOWANEGO PIASKOWCA GOTLANDZKIEGO NA DZIAŁANIE ROZPUSZCZALNYCH SOLI

Badaniu odporności na działanie rozpuszczalnych soli poddano próbki piaskowca gotlandzkiego fluatowanego jedno-, dwu- i czterokrotnie oraz próbki niewzmacniane. Do testu krystalizacyjnego użyto nasyconego roztworu siarczanu sodowego, stąd zachodzące w kamieniu zmiany były bardzo gwałtowne. Powierzchnia próbek niewzmacnianych już po

drugim cyklu uległa dezintegracji i rozwarstwianiu. Trzeci cykl spowodował silne pogłębienie tych zmian, zaś po czwartym cyklu kamień zaczął rozsypywać się. Próbkę fluatowaną dwu- i czterokrotnie ulegały dezintegracji w małym stopniu; niewielkie zniszczenia w formie spęcherzeń powierzchni wystąpiły po trzecim cyklu, głównie u podstaw. Po czwartym cyklu próbki wzmacniane zaczęły pękać w płaszczyźnie ułożenia łyśczyków, a powstałe szczeliny znacznie poszerzyły się po piątym cyklu.

Fluатовanie nie uodporniło piaskowca gotlandzkiego na niszczące działanie soli. Stwierdzono jednak, że typowe dla tego działania formy zniszczeń — dezintegracja powierzchni i jej spęcherzenia — powstają później niż w kamieniu niewzmacnianym i w znacznie mniejszym nasileniu. Z drugiej strony fluатовanie przyczyniło się do powstania spękań kamienia, pojawiającego się jednak dopiero wówczas, gdy niewzmacniany kamień praktycznie przestał istnieć. W naturalnych warunkach może nigdy nie dojść do powstania tej formy zniszczeń. By to potwierdzić należałoby przeprowadzić badania odporności fluatowanego piaskowca na działanie rozpuszczalnych soli w mniej drastycznych warunkach.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone badania pozwoliły na określenie czynników mających wpływ na efekt, jaki daje wzmacnianie piaskowca gotlandzkiego przy użyciu fluorokrzemianu cynku. Stwierdzono powstawanie wzmocnionej strefy w piaskowcu nasycanym roztworem fluorokrzemianu na drodze kapilarnego podciągania. Wznoszący się roztwór szybko zużywa się; pory górnej części kamienia wypełnia sama woda, uniemożliwiając dalsze wznoszenie fluorokrzemianu.

Zwiększenie stężenia roztworu fluorokrzemianu przyczynia się przede wszystkim do pogłębienia przemiany węglanowego spoiwa, zaś na powiększenie wzmocnionej strefy nie zawsze ma wpływ. Zbyt gwałtowne wydzielanie dwutlenku węgla przy użyciu roztworów o wyższych stężeniach może stać się przyczyną niszczenia powierzchniowej warstwy piaskowca. W przypadku badanych odmian piaskowca gotlandzkiego za bezpieczne można było uznać użycie 20% roztworu fluorokrzemianu cynku.

Nasycanie roztworami fluorokrzemianu o tym samym stężeniu różnych odmian piaskowca gotlandzkiego, może spowodować wzmocnienie różnych ich części. Badane odmiany piaskowca miały zbliżoną zawartość węglanu wapnia i nasiąkliwość, co pozwala przypuszczać, że różnice te wynikają z różnego stopnia rozwinięcia wewnętrznej powierzchni ich węglanowego spoiwa. Większa wzmocniona strefa powstała w piaskowcu szerokoporowatym, szybko podciągającym wodę i roztwór.

Nasycając próbki o różnej wysokości stwierdzono, że istnieje prosta zależność pomiędzy ilością wprowadzonego do kamienia roztworu fluorokrzemianu a wielkością powstającej wzmocnionej strefy. Natomiast nieznacznie ją powiększa kilkakrotne powtarzanie zabiegu fluatowania, w głównej mierze powodując pogłębienie przemiany CaCO_3 we wcześniejszej wzmocnionej części kamienia. Tak więc, stosując metodę kapilarnego nasycania piaskowca roztworem fluorokrzemianu, można uzyskać znaczne powiększenie wzmocnionej strefy dopiero po całkowitej przemianie węglanu wapnia w dolnej części kamienia. Wymaga to wielokrotnego powtarzania zabiegu. Wadą wzmacniania piaskowca metodą kapilarnego nasycania roztworem fluorokrzemianu jest konieczność suszenia obiektu przed każdym kolejnym zabiegiem oraz możliwość powstawania w kamieniu stref o różnym stopniu przereagowania węglanowego spoiwa, a co za tym idzie — o różnych właściwościach. Zaobserwowano również, że zwiększająca się w kamieniu z każdym zabiegiem ilość częściowo rozpuszczalnego fluorku cynku może, wskutek krystalizacji w powierzchniowych porach kamienia, powodować jego dezintegrację. Zjawisko to zmusza do połączenia suszenia kamienia pomiędzy kolejnymi nasyceniami roztworem fluorokrzemianu z zabiegiem odsalania.

Zaproponowana metoda wzmacniania piaskowca gotlandzkiego na drodze wymuszonego przepływu roztworu fluorokrzemianu stanowi modyfikację metody kapilarnego nasycania, pozbawioną jej mankamentów. Zastosowanie tej metody umożliwia uzyskanie równomiernego wzmocnienia całej masy kamienia w trakcie jednego zabiegu. Zastosowany okład, do którego wyprowadzona zostaje woda, akumuluje również rozpuszczalne sole, dzięki czemu obiekt jest równocześnie odsalany.

Badania fluatowanego piaskowca gotlandzkiego, mimo iż miały ograniczony zakres, pozwoliły na stwierdzenie, że fluatowanie w dużym stopniu zwiększa jego wytrzymałość na ściskanie, a ponadto łagodzi niszczące działanie rozpuszczalnych soli. Nie stwierdzono też, aby fluatowanie, nawet czterokrotne, mogło uszczelnić pory kamienia.

WNIOSKI

Powyższe badania dowiodły, że przy zachowaniu odpowiednich warunków można uzyskać strukturalne wzmocnienie piaskowca gotlandzkiego, stosując roztwór fluorokrzemianu cynku. Niezwykle istotne jest dobranie właściwego stężenia roztworu, gdyż zbyt wysokie może okazać się niebezpieczne dla kamienia. Ważne też dla uzyskania głębokiego wzmocnienia jest nasycanie kamienia metodą pozwalającą na wprowadzenie do niego takiej ilości roztworu fluorokrzemianu, która umożliwi przekształcenie w trakcie jednego zabiegu zamierzonej masy piaskowca. Zbyt wczesne przerwanie zabiegu i ponowne, nawet kilkakrotne powtó-

rzenie go, nie da tak równomiernego wzmocnienia jak jednorazowe, długotrwałe nasycanie.

Użycie fluorokrzemianu dałoby określone korzyści — zwiększenie wytrzymałości mechanicznej kamienia i częściowe uodpornienie go na działanie rozpuszczalnych soli. Jednak nie rozwiązano jeszcze wszystkich problemów mogących wystąpić podczas wzmocniania obiektu zabytkowego wykonanego z piaskowca gotlandzkiego. Badania prowadzono na kamieniu zdrowym, niezniszczonym. Istnieje uzasadniona obawa, że wzmocnienie zdeintegrowanego, osypującego się kamienia nie będzie możliwe. Gwałtowne wydzielanie dwutlenku węgla może nawet pogłębić zniszczenia. Nie można natomiast wykluczyć zastosowania fluatów do profilaktycznego zabezpieczania zdrowego kamienia.

ON STRUCTURAL CONSOLIDATION OF GOTLAND SANDSTONE BY MEANS OF FLUOSILICATES

Summary

The experiments performed have shown that the application of zinc fluosilicate provides structural consolidation of Gotland sandstone.

A series of requirements, however, must be fulfilled. The concentration of a solution must be carefully fitted to the treated sandstone, as a too high concentrated solution may be an additional cause of stone deterioration.

The depth of penetration of a fluosilicate depends on the method of impregnation. Capillary rise provides only a partial consolidation of stone and the treated zone can not be enlarged by subsequent impregnation processes.

The proposed impregnation method which consists on a forced flow of fluosilicate, enables homogeneous consolidation of the whole structure of stone during a single impregnation cycle. Impregnation of Gotland sandstone with fluosilicates increases its compressive strenght by over 100% and makes stone partly resistant to a harmful action of water soluble salts.

No effect of stone occlusion has been observed.

Experiments were carried out on sound, nondeteriorated stone. Therefore, some of the problems we meet in historical stone monuments made of Gotland sandstone have not been resolved yet.