

# Kwiatkowski, Daniel

---

## Usuwanie nawarstwień powierzchniowych z kamiennych obiektów zabytkowych

---

Acta Universitatis Nicolai Copernici. Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 15 (189),  
99-113

---

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](http://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*

*Daniel Kwiatkowski*

## USUWANIE NAWARSTWIEŃ POWIERZCHNIOWYCH Z KAMIENNYCH OBIEKTÓW ZABYTKOWYCH

**Zarys treści.** Artykuł jest krytycznym przeglądem literatury dotyczącej badań oraz praktycznego stosowania metod i środków do usuwania nawarstwień z kamienia. Niewiele z wymienianych w literaturze sposobów oczyszczania obiektów kamiennych znalazło szerokie praktyczne zastosowanie, gdyż proponowane środki często dają mierne efekty oczyszczania lub wywołują szkodliwe działanie uboczne. Najbardziej popularne spośród metod mechanicznych (mikropiaskowanie) oraz chemicznych (stosowanie roztworów zawierających węglan amonu czy kwas fluorowodorowy) uznawane są za nieszkodliwe dla obiektów zabytkowych, pod warunkiem przestrzegania odpowiednich rygorów postępowania.

Opisywane w literaturze metody oczyszczania powierzchni kamienia, uwzględniając sposób oddziaływania na nawarstwienia, ogólnie podzielić można w sposób następujący:

- metody mechaniczne (ścieranie, piaskowanie, złuszczenie),
- metody fizyczne (natrysk wody, działanie pary wodnej, roztworów środków powierzchniowo-czynnych, rozpuszczalników organicznych),
- metody chemiczne (działanie alkaliów, kwasów oraz soli).

Ze względu na złożony charakter nawarstwień występujących na kamiennych obiektach zabytkowych oraz różny stopień trudności w ich usuwaniu często stosowane są metody mieszane.

### MECHANICZNE METODY USUWANIA NAWARSTWIEŃ

#### ŚCIERANIE NAWARSTWIEŃ

Metody mechaniczne tego typu należą do najstarszych sposobów usuwania nawarstwień z powierzchni kamienia. Ścieranie nawarstwień jest zazwyczaj zabiegiem bardzo drastycznym wobec braku możliwości kontrolowania jego przebiegu. W przypadku nierównomiernego zalegania

nawarstwień na powierzchni obiektu zazwyczaj łatwiej jest naruszać oryginalną warstwę kamienia, niż twardych skorup. Stąd też metody tego rodzaju prowadzą do zniszczeń. Nawet gdy zabieg wykonywany jest ręcznie, przy doborze mieszanin materiałów ściernych<sup>1</sup> istnieje możliwość naruszenia powierzchni kamienia pod nawarstwieniami. Zastosowanie metody do oczyszczania tynków<sup>2</sup> jest szczególnie niebezpieczne. Zniszczenie powierzchniowej, najlepiej skarbonizowanej warstewki zaprawy może znacznie obniżyć wytrzymałość i odporność tynków na warunki zewnętrzne.

Przy pracach na płaskich, kamiennych elewacjach stosowane bywają również różnego rodzaju urządzenia mechaniczne z tarczami ściernymi<sup>3</sup>, jednak nawet w przypadku obiektów niezabytkowych metoda ta nie jest zalecana.

Dla ścisłości wspomnieć należy, że konserwatorzy kamienia stosują czasem, obok innych metod — przeważnie chemicznych, różnego rodzaju proszki ściernie<sup>4</sup> lub delikatne urządzenia mechaniczne ze ściernymi końcówkami<sup>5</sup> do miejscowego usuwania bardzo twardych nawarstwień.

Mechanicznym sposobem ścierania nawarstwień są też metody piaskowania, polegające na wyrzucaniu pod ciśnieniem ścierniwa w kierunku oczyszczanej powierzchni, co w konsekwencji prowadzi do zrywania cząstek nawarstwień. Spotykane w literaturze przykłady zastosowania tradycyjnej metody piaskowania dotyczą oczyszczania płaskich elewacji budynków<sup>6</sup> i jedynie w tym przypadku mogą znaleźć zastosowanie. Metoda prowadzi do szybkiego usuwania nawarstwień wraz

<sup>1</sup> J. Lehmann, *Brudzenie i niszczenie materiałów kamiennych w architekturze zabytkowej oraz sposoby ich czyszczenia*, *Ochrona Zabytków*, 27, 1974, 3, s. 193—206.

<sup>2</sup> Z. Dwernicki, *Nowa metoda czyszczenia tynków zastosowana przy pracach konserwatorskich na elewacji Ratusza w Poznaniu*, *Ochrona Zabytków*, 27, 1974, 2, s. 134—136.

<sup>3</sup> *Cleaning external surfaces of buildings*, Building Research Station Digest, 113, Jan. 1970; *Cleaning external surfaces constructed of craigleith sandstone and similar stones*, Building Research Station Advisory Service Information, 3, July 1971.

<sup>4</sup> K. Hempel, A. Moncrieff, *Conservation of sculptural stonework: Virgin and Child on Santa Maria dei Miracoli and Loggetta of the Campanile, Verice*, *Studies in Conservation*, 22, 1977, 1, s. 1—11.

<sup>5</sup> L. Lazzarini, *Treatment cards of Venetian monuments and sculptures*, [w:] *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of the Stone*, Venezia 1979.

<sup>6</sup> *Cleaning external surfaces of buildings...; Cleaning external surfaces constructed...; Revalement des facades choix des methodes de nettoyage*, Centre Scientifique et Technique de la Construction, Note d'information technique, 121, 1978; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung*, *Arbeitsblätter des Bayer, Landesamtes für Denkmalpflege*, 23, Dez. 1981; B. L. Clarke, *Some recent research on cleaning external masonry in Great Britain*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972; L. Lazzarini, *La pulitura dei materiali lapidei da costruzione e scultura. Metodi industriali e di restauro*, Padova 1981.

z przypowierzchniową warstewką kamienia, co wynika z braku możliwości precyzyjnej kontroli procesu oczyszczania. Kontrolę taką zapewniają natomiast nowoczesne metody mikropiaskowania, obecnie bardzo popularne<sup>7</sup>. Budowa urządzeń do mikropiaskowania, pozwalających na precyzyjną regulację ciśnienia oraz ilości ścierania, przy doborze odpowiedniej jego jakości, umożliwia dobremu operatorowi dokładną pracę na bardzo małych powierzchniach. Metoda znalazła zastosowanie przy oczyszczaniu wielu dzieł sztuki, bez naruszania oryginalnej powierzchni kamienia<sup>8</sup>.

#### OGRZEWANIE NAWARSTWIEŃ

Do usuwania twardych nawarstwień z marmurów stosowane jest niekiedy silne nagrzewanie lub wręcz spalanie na powierzchni kamienia łatwopalnych cieczy<sup>9</sup>. W rezultacie zjawiska częściowego odwadniania gipsu oraz powstawania silnych naprężeń, następuje pęknięcie i złuszczenie nawarstwień z powierzchni marmuru. Metoda nie może być stosowana w konserwacji zabytków.

#### ZŁUSZCZANIE NAWARSTWIEŃ

Zabieg ten jest często stosowany w niektórych pracowniach konserwatorskich. Jeden ze sposobów złuszczenia nawarstwień polega na wykorzystaniu różnej gęstości klajstrów ze skrobi ziemniaczanej do usuwania gipsu z marmurów<sup>10</sup>. Naniesione warstwy klajstru posiadają dobrą adhezję do oczyszczanej powierzchni i w miarę wysychania kurczą się, powodując odrywanie nawarstwień lub różnego rodzaju zanieczyszczeń o charakterze nietłuszczowym. W przypadku, gdy kamień jest zniszczony i jego powierzchniowe warstewki są osłabione, zabieg może prowadzić do destrukcji (złuszczenia się wyschniętego klajstru wraz z cząstkami kamienia).

<sup>7</sup> G. G. Amoroso, V. Fassina, *Stone decay and conservation*, Roma—New York 1983; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; L. Lazzarini, *La politura...*; P. Rossi-Doria, M. Tabasso, G. Torraca, *Note on conservation treatment of stone objects*, [w:] *Deterioration and Protection of Stone Monuments, International Symposium*, Paris 1978.

<sup>8</sup> K. Hempel, A. Moncrieff, *Summary of work on marble conservation at the Victoria and Albert Museum Conservation Department up to August 1971*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972; K. Hempel, A. Moncrieff, *Report on work since last meeting in Bologna*, [w:] *The Conservation of Stone*, Bologna 1976; K. Hempel, A. Moncrieff, *Conservation...*; L. Lazzarini, *Treatment...*

<sup>9</sup> G. Torraca, *Treatment of stone in monuments. A review of principles and processes*, [w:] *The Conservation of Stone I*, Bologna 1976.

<sup>10</sup> A. D. Tropivskaja *Udalenie zagraznenij s gipsovoj skulptury*, Restauracja i chranenije muzejnych ciennostej, 3, Leningrad 1974.

Dużą popularnością cieszą się też zabiegi polegające na stosowaniu w celu oczyszczenia powierzchni obiektów wykonanych z nieporowatych marmurów, okładów z krzemianów magnezu <sup>11</sup>. Przeważnie wykorzystuje się do tego celu glinki krzemianowe naturalnego pochodzenia — Sepiolit oraz Attapulgit. Duży stopień rozdrobnienia tych substancji powoduje, że są one bardzo chłonne i po zarobieniu z wodą dają papki o pożądanej konsystencji. Zawarta w okładach woda powoduje spęcznienie oraz częściowe rozpuszczenie niektórych składników nawarstwień. Rozpuszczone substancje w miarę wysychania okładów kumulowane są w masie krzemianów. Stąd metoda znalazła też zastosowanie do odsalania porowatych kamieni. Wyschnięcie okładów umożliwia częściowe złuszczenie zanieczyszczeń występujących na powierzchni obiektów. Dla zwiększenia kohezji oraz zahamowania nadmiernego pękania okładów podczas wysychania, poleca się stosowanie dodatków drobnych włókien celulozowych <sup>12</sup>.

Hempel zaproponował <sup>13</sup> stosowanie past sepiolitowych z dodatkiem gliceryny oraz mocznika, jako bardziej efektywnych w przypadku usuwania nawarstwień gipsowych z wapieni. W okładach tych gliceryna zwiększa rozpuszczalność siarczanu wapnia, a rozkładający się mocznik jest źródłem amoniaku. Pomyślne rezultaty laboratoryjnych prób skłoniły autora eksperymentu do przypuszczenia, że w przypadku kamienia pochodzącego z obiektów historycznych istotnym czynnikiem stymulującym rozkład siarczanu w badanych warunkach jest działanie biologiczne (bakterie). Wnioski te nie zostały w pełni potwierdzone, jednak dla past tych przyjęło się określenie „okłady biologiczne” <sup>14</sup>.

Można by przypuszczać, że okłady z naturalnych gliniek krzemianowych mogą być skuteczne jedynie w przypadku występowania na powierzchni obiektu zanieczyszczeń niezbyt mocno związanych z kamieniem podłożem. Utrzymując izolowane mokre okłady na powierzchniach marmurowych, nieporowatych obiektów przez okres dwóch miesięcy

<sup>11</sup> *The cleaning of stone buildings and statuary with Attapulgit clay*, Prospect Engelhard Service, Minerals and Chemical Division; K. Hempel, *Uwagi na temat konserwacji rzeźby z marmuru i terrakoty* [Notes on the conservation of sculpture, stone, marble and terracota], *Ochrona Zabytków*, 23, 1970, 3 (Studies in Conservation 13, 1968, 1); K. Hempel, A. Moncrieff, *Conservation...*; L. Lazzarini, *Treatment...*; A. Paleni, S. Curri, *Attapulgit clay on cleaning, biological aggression control, desalination of stone*, [w:] *Proc. Second International Symposium on the Deterioration of Building Stones*, Athenes 1977; P. Rossi-Doria, M. Tabaso, G. Torracca, op. cit.; T. Stambolov, *Conservation of stone*, [w:] *Conservation of stone, Conference on Conservation of Stone and Wooden Objects*, N. Y. 1970, London 1971.

<sup>12</sup> G. Torracca, *Treatment...*

<sup>13</sup> K. Hempel, *The biological pack*, [w:] *Deterioration and Protection of Stone Monuments, International Symposium*, Paris 1978.

<sup>14</sup> G. G. Amoroso, V. Fassina, *Stone decay...*; K. Hempel, *The biological...*; L. Lazzarini, *La politura...*

uzyskiwano dobre efekty nawet w przypadku grubych, czarnych nawarstwień. Wydaje się jednak, że tak długi okres nawilżenia powierzchni obiektu sprzyjać może dezintegracji osłabionych warstewek kamienia oraz silnemu rozwojowi mikroflory.

Do metod opartych na złuszczeniu nawarstwień zaliczyć można stosowane obecnie sposoby ultradźwiękowego oczyszczania kamienia<sup>15</sup>. Wysyłane przez urządzenia serie mikrowibracji, trafiając poprzez emitor, którym posługuje się operator, do powierzchni nawilżonych nawarstwień, powodują stopniowe oczyszczanie małych powierzchni. Zabieg jest precyzyjny, lecz bardzo pracochłonny.

## METODY FIZYCZNE USUWANIA NAWARSTWIEN

### ZASTOSOWANIE LASERA

Usuwanie nawarstwień polega w tym wypadku na wykorzystaniu zjawiska absorpcji przez czarne nawarstwienia wysokiej energii pulsującej wiązki laserowego promieniowania optycznego. Powoduje to nagrzanie tej warstwy do temperatury, w której następuje jej wyparowanie. Jasny w odcieniu materiał kamiennego podłoża umożliwia odbijanie wiązki laserowej, tracącej energię. Gdy powyższy proces ma miejsce bardzo szybko, mała ilość ciepła jest przenoszona do podłoża, nie powodując zmian w kamieniu. Autorzy prac na ten temat stwierdzają, że w niektórych wypadkach można jednak dochodzić do rozkładu powierzchniowej mikrowarstewki podłoża kamiennego. Metoda powyższa jest nadal w stadium eksperymentu<sup>16</sup>.

### NATRYSK WODY

Jak wspomniano, długotrwałe nawilżanie powierzchni oczyszczonego kamienia może powodować rozmiękczenie nawarstwień. Skuteczność powyższej metody zależy od właściwości samych nawarstwień, jak i podłoża kamiennego. Szczególnie odporne na działanie wody mogą być powierzchnie zawierające duże ilości sadzy i innych produktów węglowych, pochodzących z przemysłowych zanieczyszczeń powietrza. Metoda może być efektywna w przypadku, gdy nawarstwienia występują tylko na

<sup>15</sup> L. Lazzarini, *La politura...*; R. Wihr, *Der Einsatz von Strahlgeräten und Ultraschallmeiseln in der Konservierungstechnik*, Arbeitsblätter für Restauratoren, 1978, 1, s. 18—24.

<sup>16</sup> J. F. Asmus, *The development of a laser statue cleaner*, [w:] *Proc. Second International Symposium on the Deterioration of Building Stones*, Athenes 1977; L. Lazzarini, J. F. Asmus, L. Marchesini, *Lasers for cleaning of statuary: initial results and potentialities*, [w:] *Ier Colloque International sur Deterioration des Pierres en Oeuvre*, La Rochelle 1972; A. Martini, *Utilità del laser nel restauro della pietra e del marmo*, Quaderni della Soprintendenza ai Beni Artistici e Storici di Venezia, 1978, 7, s. 151—154.

powierzchni, a nie są adsorbowane w przypowierzchniowych porach kamienia, oraz gdy substancja spajająca nawarstwienia jest podatna na rozpuszczające działanie wody<sup>17</sup>. Tak więc, znacznie łatwiej jest oczyszczać powierzchnie wapniste, pokryte nawarstwieniami gipsowymi, niż piaskowcowe. W przypadku wapieni czynnikiem dodatkowo sprzyjającym usuwaniu nawarstwień może być rozluźnienie spoiwości samego podłoża kamiennego, w wyniku rozpuszczania węglanu wapnia.

W niektórych przypadkach rozmiękczone nawarstwienia mogą być usuwalne poprzez zmywanie strumieniem wody o normalnym ciśnieniu, ale najczęściej konieczne jest zastosowanie zabiegów mechanicznych dla całkowitego doczyszczenia powierzchni.

Opisywana metoda praktykowana jest przeważnie do oczyszczania kamiennych fasad<sup>18</sup>, lecz bywa również wykorzystana w konserwacji rzeźby kamiennej<sup>19</sup>.

Istotne jest, aby przez cały czas trwania zabiegu natryskiwania była ograniczona ilość wody w postaci mgiełki wodnej tak, aby zapobiegając przesiąkaniu wody w głąb kamienia, utrzymywać permanentne nawilżenie powierzchni. Jest oczywiste, że zabieg nie może być stosowany w przypadku mało odpornych na wodę kamieni, o łatwo wymywalnym lepiszczu, czy też o dużym stopniu zniszczenia powierzchni. Poważnym ryzykiem jest też możliwość uruchomienia (w następstwie długotrwałego nawilżania i przesiąkania wody w strukturę kamienia) związków solnych, np. barwnych soli żelazowych, które po odparowaniu wody mogą być praktycznie nieusuwalne z powierzchni obiektu.

Czynnikiem przyspieszającym usuwanie nawarstwień jest zastosowanie wysokiego ciśnienia strumienia wody. Procesy oczyszczania polegają w tym wypadku głównie na mechanicznym zrywaniu rozluźnionych przez wodę cząstek nawarstwień, pod wpływem działania zwartego i ukierunkowanego strumienia wyrzucanego z dyszy urządzenia ciśnieniowego. Stąd też niebezpieczeństwo zniszczenia oryginalnej powierzchni.

Praktykowane jest również usuwanie nawarstwień za pomocą pary wodnej. Zabieg ten jest bardzo szybki, w porównaniu z długotrwałym natryskiem oraz efektywny, szczególnie w przypadku usuwania nawarstwień z wapieni. Niestety brak jest możliwości kontrolowania procesu oczyszczania, stąd też łatwość zniszczenia osłabionych warstewek podłoża kamiennego. Jako wadę wymienia się również możliwość wystę-

<sup>17</sup> B. L. Clarke, *Some recent...*

<sup>18</sup> *Cleaning external surfaces of buildings...*; B. L. Clarke, *Some recent...*, M. Mamillan, *Recherches recetes sur la nettoyage des facades en pierre, calcaire*, Annales de l'Institut Technique du Batiment et des Travaux Publics, 199—200, 1964; F. I. G. Rawlins, *The cleaning of stonework*, Studies in Conservation, 1957, 3, s. 1—23.

<sup>19</sup> K. Hempel, A. Moncrieff, *Summary of work...*; tychże, *Conservation...*; L. Lazzarini, *Treatment...*; P. Rossi-Doria, M. Tabasso, G. Torraca, op. cit.

powodzenia nieudowodnionego zjawiska „trwałego zwiększania objętości” nagranych do wysokiej temperatury warstw kamienia, co z kolei wywoływać może występowanie w strukturze kamienia destrukcyjnych naprężeń.

Przykłady zastosowania urządzeń wytwarzających wysokie ciśnienie natrysku wody<sup>20</sup> oraz parę wodną<sup>21</sup> dotyczą jedynie oczyszczania kamiennych elewacji.

#### ROZTWORY WODNE ŚRODKÓW POWIERZCHNIOWO-CZYNNYCH

Dodatki różnego rodzaju mydeł i detergentów, obniżając napięcie powierzchniowe wody, jako środka oczyszczającego, ułatwiają zwilżalność i mogą przyspieszać procesy rozluźniania wchodzących w skład nawarstwień cząstek. Podobną rolę spełniają dodatki alkoholu etylowego czy amoniaku<sup>22</sup>.

Roztwory wodne środków powierzchniowo-czynnych często stosowane są samodzielnie lub obok innych związków, aktywnych chemicznie w roztworach do usuwania nawarstwień<sup>23</sup>. Jednakże w wielu wypadkach te środki dobierane są w sposób przypadkowy.

Usuwanie zabrudzeń osadzonych głęboko w porach zwiertzałego marmuru ułatwiać może zmywanie powierzchni obiektu roztworami wodnymi środków powierzchniowo-czynnych z dodatkiem emulsyjnego proszku polimetakrylanu metylu<sup>24</sup>.

Dzięki właściwościom elektrostatycznym tworzywa następować może przyciąganie oraz usuwanie cząstek zabrudzeń z porów kamienia.

<sup>20</sup> *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; B. L. Clarke, *Some recent...*; M. Mamillan, *Recherches...*

<sup>21</sup> *Cleaning external surfaces of buildings...*; *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; B. L. Clarke, *Some recent...*

<sup>22</sup> M. Lebel, *Konservacija antičnoj skulptury iz kamnia*, 1977, 3, s. 126—144.

<sup>23</sup> *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; C. Bettini, A. Villa, *Description of a method for cleaning tombstones*, [w:] *The Conservation of Stone II*, Bologna 1981; D. Boeniger, *Cleaning and preserving natural and artificial stones*, pat. szwajcarski, 496 633, 1970, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, *Chemical considerations in cleaning of stone and masonry*, [w:] *The Conservation of Stone I*, Bologna 1976; D. Boeniger, *Method for cleaning natural and artificial stones*, pat. USA 3 529 999, 1970, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit., S. G. Burgess, R. J. Schaffer, *Cleopatra's Needle*, Chemistry and Industry, 1952, 9; P. E. la Flamme, *Method of cleaning a stone surface and composition therefore*, pat. USA, 3 511 707, 1970, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; S. J. Gaziyants, D. A. Bodik, A. Kruglyakova, *Washing composition for purifying synthetic and natural rock*, pat. ZSRR, 243 128, 1969, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; L. Lazzarini, *Treatment...*; P. Mora, L. M. Sbordonì, *Metodo per la rimozione di incrostazioni su pietre calcaree e dipinti murali*, [w:] *Problemi di Conservazione*, Bologna 1973; A. Mueller, *Cleaning solutions for stone surfaces*, pat. RFN, 1 233 767, 1967, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; T. Stambolov, *Conservation...*

<sup>24</sup> M. Lebel, *Konservacija...*



Šujanova<sup>25</sup> wykazała, że przyczyną trudności napotykanych przy usuwaniu nawarstwień z piaskowców jest duża adhezja zabrudzeń, wynikająca z przeciwstawnych ładunków elektrycznych nawarstwień (z dominującą zawartością sadzy) oraz podłoża kamiennego, w środowisku wodnym. W toku przeprowadzonych badań stwierdzono, że neutralizacja sił elektrostatycznych, przez zastosowanie substancji polarnych — wiążących ładunki cząstek nawarstwień lub podłoża kamiennego (anionowo i kationowo-czynne detergenty i mydła) — może ułatwiać rozluźnianie oraz usuwanie nawarstwień powierzchniowych z piaskowców.

Jednakże zastosowanie tego rodzaju łatwo rozpuszczalnych w wodzie substancji często silnie adsorbowanych w porach kamienia (przez co zwiększających trwale jego higroskopijność), może być przyczyną niszczenia kamienia.

#### ROZPUSZCZALNIKI ORGANICZNE

Mieszaniny rozpuszczalników organicznych stosowane bywają do prób spęczniania nawarstwień<sup>26</sup>. Czasami są one emulgowane dodatkami wody<sup>27</sup>.

Ze względu na to, że wymienione substancje praktycznie nie oddziałują na sadze, jeden z dominujących składników nawarstwień powstałych w atmosferze przemysłowej, a jedynie na towarzyszące smółki i substancje tłuszczowe, skuteczność tego rodzaju zabiegów jest problematyczna.

#### CHEMICZNE METODY USUWANIA NAWARSTWIEN

##### ALKALIA

Alkalia mogą wpływać zmydlająco na organiczne składniki nawarstwień, w przypadku występowania na powierzchni kamienia resztek przemalowań olejnych. W zależności od zawartości tych składników, w różnym stopniu następować może (w wyniku działania alkaliów) ich rozluźnienie, co ułatwiałoby usuwanie nawarstwień z powierzchni. Nie stwierdza się natomiast wpływu alkaliów (spęcznienia) na naturalne nawarstwienia zawierające sadze, występujące na powierzchni

<sup>25</sup> O. Šujanova, *Prispevok odstranovaniu černých depozitov s peskovca*, Památkové Peče, 1965, 3, s. 74—79.

<sup>26</sup> *Revalement des façades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; S. G. Burgess, R. J. Schaffer, *Cleopatra's...*; B. F. Stafford, *Poultice method for treating bituminous stains on masonry products*, Building Research Note, 60, 1967.

<sup>27</sup> T. Stambolov, *Conservation...*; tenże, *Cleaning and preservation of stone objects*, [w:] *The Treatment of Stone*, Bologna 1972.

różnego rodzaju piaskowców<sup>28</sup>. Mimo to można spotkać się z opracowaniami zalecającymi stosowanie, przeważnie stężonych, roztworów wodorotlenku sodowego do oczyszczania powierzchni obiektów kamiennych<sup>29</sup>. Proponuje się zagęszczenie alkalicznych mieszanin i nanoszenie na powierzchnię obiektu w postaci past<sup>30</sup>. W niektórych wypadkach zaleca się przeprowadzenie po zabiegach neutralizacji powierzchni roztworami kwasów.

Omawiane zabiegi najczęściej są nieskuteczne, a powodują jedynie silne zasolenie przypowierzchniowych warstw kamienia. Wynika stąd konieczność prowadzenia intensywnych zabiegów odsalających, o czym nie wspomina się w literaturze. Duże stężenie stosowanych wodorotlenków oraz wytworzonych związków rozpuszczalnych w wodzie, bardzo silnie adsorbowanych w porach kamienia, może w niektórych przypadkach uniemożliwić skuteczne zabiegi odsalające.

W praktyce stosuje się również wodę amoniakalną<sup>31</sup>, działającą mniej aktywnie od agresywnych wodorotlenków, lecz nie dającą szkodliwych produktów ubocznych. Za pomocą amoniaku można przeprowadzić pozostałe z przemalowań resztki olejów w rozpuszczalne w wodzie i usuwalne mydła.

#### KWASY

W literaturze można spotkać opracowania zalecające do czyszczenia kamienia mieszaniny zawierające kwasy nieorganiczne<sup>32</sup> lub orga-

---

<sup>28</sup> W. Domasłowski, *Sposoby usuwania nawarstwień powierzchniowych z kamiennych obiektów zabytkowych*, Materiały Konserwatorskie, OIK PP PKZ, Warszawa 1971.

<sup>29</sup> H. Arm, *Cleaning facades of buildings of natural and artificial stone*, pat. holenderski, 6 502 435, 1966, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; D. Boeniger, *Liquid cleaner for stone and concrete surfaces*, pat. francuski, 1 575 826, 1969, za S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; P. E. la Flamme, *Method...*

<sup>30</sup> H. Arm, *Cleaning...*; F. Bergonzoni, *On the conservation of some sandstone objects in Bologna*, [w:] *The Conservation of Stone II*, Bologna 1981; D. Boeniger, *Method...*; tenże, *Liquid...*; R. Riccomini, *Notes sur la restauration de la facade de la cathedrale de Fidenza*, [w:] *The Conservation of Stone II*, Bologna 1981.

<sup>31</sup> C. Gnudi, R. Rossi-Manaresi, O. Nonfarmale, *Notizie sul restauro della facciata di San Petronio, Centro per la Conservazione delle Sculture all'Aperto*, Bologna 1979.

<sup>32</sup> *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; M. E. Barry, *Method and composition for cleaning tombstones*, pat. USA, 3 063 875, 1962, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; J. W. Callahan, E. G. Marque, *Cleaning composition and method of using same*, pat. USA, 3 523 825, 1970, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; V. D. Gunyaga, *Cleaning the surfaces of natural finishing materials*, pat. ZSRR, 319 635, 1971, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.

niczne<sup>33</sup>, czasem o bardzo dużym stężeniu. Zabieg taki prowadzi do zasolenia, a w przypadku reakcji między kwasem a składnikami kamienia, do nieodwracalnych zniszczeń. Szczególnie niebezpieczne jest stosowanie kwasów do oczyszczania obiektów wykonanych ze skał węglanowych. Ze względu na to, że nawarstwienia gipsowe są trudno zwilżalne i trudno rozpuszczalne, zabieg oczyszczania może być skuteczny jedynie w wyniku rozkładu głównego składnika podłoża kamiennego. Węglan wapnia, w przeciwieństwie do gipsu łatwo ulega działaniu kwasów, a szczególnie kwasu solnego. Reakcji pomiędzy kwasem a węglanem wapnia towarzyszy powstanie dużych ilości rozpuszczalnych w wodzie soli, nie mających zdolności łączenia cząstek kamienia, a przeciwnie — zniszczenia wywoływane procesami krystalizacji związków rozpuszczalnych w wodzie mogą się potęgować z upływem czasu. Nie można również uznać za zjawisko pozytywne faktu, że w niektórych przypadkach na skutek neutralizacji kwasu mogą powstać mniej rozpuszczalne w wodzie związki, osadzające się w porach kamienia<sup>34</sup>.

Jedynym kwasem nie tworzącym produktów ubocznych jest kwas fluorowodorowy. Jest on często zalecany do oczyszczania kamienia<sup>35</sup>. W przypadku usuwania nawarstwień z piaskowców, jego działanie polega głównie na spęcznianiu cząstek krzemionki w nawarstwieńach, co znacznie ułatwia oczyszczanie powierzchni kamienia.

Badania przeprowadzone przez Domasłowskiego<sup>36</sup> oraz wieloletnia praktyka konserwatorska potwierdziły przydatność roztworów tego kwasu do usuwania nawarstwień z piaskowców. Stwierdzono, że czynnikami wpływającymi na rezultaty zabiegu oraz właściwości oczyszczonego

---

<sup>33</sup> C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; A. Mueller, *Cleaning...*; J. Winks, *Stone etc. Treating with liquids*, pat. brytyjski, 204 256, 1927, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.

<sup>34</sup> J. Lehmann, *Brudzenie...*

<sup>35</sup> *Cleaning external surfaces of buildings...*; *Cleaning external surfaces constructed...*; *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; D. Boeniger, *Cleaning...*; Th. Chvatal, *Vergleichende Untersuchung der wichtigsten Modernen Steinkonservierungsmittel*, Maltechnik-Restauro, 1974, 2, s. 87—97; B. L. Clarke, *Some recent...*; W. Domasłowski, *Zagadnienie usunięcia nawarstwień powierzchniowych z kamiennego portalu z Ołbina*, Ochrona Zabytków, 19, 1965, 3, s. 29; G. Gillberg, L. H. Gezelius, G. Loof, H. Ringblom, K. Rosenquist, *Cleaning of external surfaces of buildings*, [w:] RILEM (ASTM) *Symposium on Evaluation of the Performance of External Vertical Surfaces of Buildings*, Otaniemi 1977/1978; Lodge, Jury, *A new improved chemical treatment for application for cleaning stone, marble, granite and the like*, pat. brytyjski, 15 101, 1891, za S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; R. Prochaska, *Preservation and strenghtening of natural and synthetic stones*, pat. australijski, 316 402, 1974, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; R. Schuh, *Neue Methoden der Steinkonservierung*, Maltechnik, 1962, 4, s. 94.

<sup>36</sup> W. Domasłowski, *Sposoby...*

kamienia są: stężenie kwasu oraz czas jego działania. Dobierając odpowiednio niskie stężenie oraz przestrzegając krótkiego czasu pozostawienia roztworu kwasu na powierzchni kamienia, można uzyskać dobre rezultaty oczyszczania bez naruszania oryginalnej powierzchni. W badanych warunkach może następować nawet wzrost wytrzymałości przypowierzchniowych warstewek kamienia, co tłumaczy się wytrąceniem żelu krzemionkowego na ziarnach krzemionki, które nie ulegają dezintegracji.

Wykazano, że reakcje chemiczne między kwasem a krzemionką mogą zachodzić do czasu usunięcia roztworu kwasu z powierzchni (wymycia) lub całkowitego odparowania wody. Stąd też nie wydaje się słuszny pogląd, że wymagany jest zabieg neutralizacji resztek kwasu za pomocą wody wapiennej, a tym bardziej stosowania wstępnego nasycenia kamienia roztworem tego związku dla ograniczenia penetracji kwasu w strukturze kamienia <sup>37</sup>.

W przypadku obecności w nawarstwieniach gipsu lub węglanu wapnia działanie kwasu polega na przekształceniu tych związków w nierozpuszczalny fluorek wapnia. W trakcie zachodzenia reakcji następuje czasowe rozluźnienie nawarstwień i jest to czynnikiem ułatwiającym ich usunięcie. Jednakże, gdy fluorek wapnia nie zostanie usunięty w trakcie zmywania, po wyschnięciu może powodować efekty zabielenia powierzchni. Podobne zjawisko następować może również w przypadku wspomnianego sposobu neutralizacji kwasu.

#### SOLE

Obok kwasu fluorowodorowego lub zamiast kwasu, uważanego przez niektórych autorów za zbyt drastyczny środek, wymienia się często roztwory soli amonowych tego związku <sup>38</sup>. Obojętny oraz kwaśny fluorek amonu polecane są przede wszystkim do usuwania nawarstwień z piaskowców. Oddziaływanie na krzemionkę zawartą w nawarstwieniach opiera się na tych samych mechanizmach, co w przypadku czystego kwasu. Mniej popularne jest stosowanie fluorków amonu do usuwania nawarstwień z wapieni <sup>39</sup>. Nawarstwienia gipsowe na wapieniach mogą częściowo być rozluźniane na skutek chemicznej przemiany siarczanów i węglanów wapnia na fluorki. Moment zachodzenia reakcji chemicznych i wytrącenia nierozpuszczalnych fluorków wapnia może być wy-

<sup>37</sup> J. Lehmann, *Brudzenie...*

<sup>38</sup> *Revalement des facades...*; C. Arendt, R. Snethlage, *Steinreinigung...*; M. E. Barry, *Method...*; S. J. Gaziyan, D. A. Bodik, A. Kruglyakova, op. cit.; G. Gillberg, L. H. Gezelius, G. Loof, H. Ringblom, K. Rosenquist, op. cit.; G. A. Nelson, *Cleaning composition for granite, stone etc.*, pat. USA, 1574 407, 1926, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.; R. Prochaska, *Preservation...*; T. Stambolov, *Cleaning...*

<sup>39</sup> M. Lebel, *Konservacija...*; M. Mamillan, *Recherches...*

korzystany do oczyszczenia powierzchni kamienia. Trudno przewidzieć, czy zabieg będzie w praktyce skutecznym sposobem usuwania nawarstwień gipsowych.

Za podobną metodę (jeśli chodzi o produkty reakcji) można by uznać błędnie przytaczaną i interpretowaną przez Lehmana<sup>40</sup> dziewiętnastowieczną jeszcze metodę tzw. fluatowania. W praktyce jest to sposób wzmacniania wapieni lub piaskowców wapnistych za pomocą rozpuszczalnych w wodzie fluorokrzemianów metali wielowartościowych, głównie cynku. Na skutek reakcji między fluatem a węglanem wapnia, wytrącaniu ulegają fluorki i krzemionka. W przypadku obecności gipsu następowałby analogiczny rozkład (przemiana) tego związku.

Do usuwania nawarstwień gipsowych stosowane są natomiast często roztwory węglanu amonu. Ferroni<sup>41</sup>, zajmując się usuwaniem gipsu z malowideł ściennych, podjął próby przemiany tego związku w obojętny i trudno rozpuszczalny siarczan baru. Ze względu na przypuszczenie o niecałkowitej bezpośredniej reakcji między gipsem a wodorotlenkiem barowym, wykorzystano roztwór obojętnego węglanu amonowego do wstępnego rozpuszczania gipsu. Otrzymany łatwo rozpuszczalny siarczan amonowy na skutek działania w drugim etapie wodorotlenku baru uległ szybkiej i całkowitej przemianie w nierozpuszczalny siarczan baru. Ewentualny nadmiar węglanu amonu powinien ulegać rozkładowi, natomiast nadmiar wodorotlenku baru w wyniku karbonizacji przechodzi w obojętny węglan. Nie prowadzono jednak badań nad ewentualnymi efektami oraz produktami ubocznymi reakcji.

Łatwą rozpuszczalność czystego gipsu w węglanach amonowych wykorzystano w badaniach nad usuwaniem nawarstwień z kamieni węglanowych (wapienie miękkie i zbite, marmury).

Przeprowadzone badania<sup>42</sup> potwierdziły dużą skuteczność tych związków w przypadku rozpuszczenia gipsu. W wyniku laboratoryjnych prób stwierdzono bardzo dobrą rozpuszczalność w roztworach kwaśnego jak i obojętnego węglanu amonowego oraz brak oddziaływania na węglan wapnia. Oznacza to w praktyce, że w trakcie zabiegów oczyszczania nie zostanie naruszona oryginalna powierzchnia obiektu zabytkowego. Zaleca się jednakże przed przystąpieniem do zabiegów przeprowadzenie wstępnych prób w celu określenia minimalnego skutecznego stężenia aktywnych w stosunku do gipsu związków. Dobór stężenia stosowanych

<sup>40</sup> J. Lehmann, *Brudzenie...*

<sup>41</sup> E. Ferroni, V. Malaguzzi, G. Roviola, *Experimental study by diffraction of heterogenous system as preliminary to the proposal of a technique for restoration of gypsum polluted murals*, [w:] ICOM Committee for Museum Laboratories, Amsterdam 1969.

<sup>42</sup> M. Wanat-Zakrzewska, *Usuwanie nawarstwień gipsowych z wapieni za pomocą węglanów amonu*, AUNC, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo 9, Toruń 1980.

substancji zależy więc od charakteru nawarstwień (ich grubości oraz zwartości).

Pamiętać należy, że koniecznością jest przeprowadzenie po oczyszczaniu skutecznego odsolenia przypowierzchniowych warstw kamienia, w celu usunięcia z porów kamienia rozpuszczalnych w wodzie produktów reakcji. Natomiast nadmiaru węglanów amonu nie uznaje się za szkodliwy, bowiem z czasem następuje rozkład tych związków na produkty lotne.

Popularne we Włoszech pasty do usuwania nawarstwień gipsowych<sup>43</sup> zawierają w swym składzie oprócz kwaśnego węglanu amonu, kwaśny węglan sodowy oraz związek kompleksujący jon wapnia (sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego). Receptura została opracowana przez Mora<sup>44</sup>. Mimo zastrzeżeń, że należy przestrzegać odpowiedniego, zbliżonego do obojętnego, odczynu pasty oraz dokładnie zmywać jej resztki po zakończeniu zabiegu, nie zaleca się stosowania metody do oczyszczania bardzo porowatych kamieni, a także w przypadku niemożności usunięcia resztek substancji zasadowych na drodze odsolenia<sup>45</sup>. Włosi stosują powyższą metodę do oczyszczenia mało porowatych wapieni zbitych oraz marmurów.

Badania nad przydatnością wymienionych wyżej związków kompleksujących jony wapnia prowadził Chvatal<sup>46</sup>. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń autor opracował recepturę pasty, która zalecana jest do oczyszczania obiektów wykonanych z różnych gatunków kamieni (piaskowce o różnych spoiwach, wapienie, marmury). Skuteczność tej pasty określa się jako bardzo dobrą, przy założeniu, że głównym składnikiem nawarstwień występujących na powierzchni oczyszczanych obiektów jest gips. W efekcie oddziaływania związku kompleksowego następuje rozluźnienie spoiwości nawarstwień. Reakcje chemiczne polegają na przekształceniu trudnorozpuszczalnych związków wapnia w łatwo rozpuszczalne kompleksy. Wysoka alkaliczność środowiska znacznie polepsza rozpuszczalność związku kompleksowego w wodzie, co umożliwia sporządzenie past o odpowiednio wysokim stężeniu substancji czynnej. W wyniku przeprowadzonych doświadczeń autor stwierdza znaczne ograniczenie rozpuszczania węglanu wapnia w tych warunkach, co jest bardzo istotne dla stanu zachowania obiektu po zabiegach.

<sup>43</sup> G. G. Amoroso, V. Fassina, *Stone...*; C. Gnudi, R. Rossi-Manaresi, O. Nonfarmale, op. cit.; L. Lazzarini, *Treatment...*; P. Mora, L. M. Sbordonì, *Metado...*; P. Rossi-Doria, M. Tabasso, G. Torracca, op. cit.; G. Torracca, *Treatment...*

<sup>44</sup> P. Mora, L. M. Sbordonì, *Metodo...*

<sup>45</sup> P. Rossi-Doria, M. Tabasso, G. Torracca, op. cit.

<sup>46</sup> Th. Chvatal, *Moderne Chemie hilft den Bauwerken*, Maltechnik-Restaurator, 1972, 2, s. 136—139; Th. Chvatal, *Systematische Untersuchungen über die wirksamkeit der neuen Reinigungspasten*, Arbeitsblätter für Restauratoren, 1973, 2, s. 35—39; tenże, *Vergleichende...*

Wniosku tego nie potwierdziły jednak prowadzone badania<sup>47</sup> oraz praktyka konserwatorska. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia związku kompleksowego bez względu na pH środowiska, zawsze następuje intensywniejsze rozpuszczanie węglanu wapnia, co powoduje niebezpieczeństwo naruszenia oryginalnej powierzchni obiektu zabytkowego. Wykazano, że jedynie minimalne stężenia kompleksonu nie naruszają w widoczny sposób powierzchni wapienia.

Silna reaktywność kompleksonów w stosunku do związku wapnia (zarówno siarczanów występujących w nawarstwieniach, jak i węglanów budujących podłoże kamienne) wyklucza ich zastosowanie w przypadku oczyszczania kamieni węglanowych.

Spośród innych związków kompleksowych wymieniany jest heksa-metafosforan sodowy, którego roztwory wchodzi w skład kompozycji do oczyszczania kamienia<sup>48</sup>. Związek ten powoduje rozpuszczanie gipsu, w niewielkim stopniu oddziałując na węglan wapnia<sup>49</sup>.

Badania Šujanovej<sup>50</sup> potwierdziły dużą skuteczność tego związku również w stosunku do nawarstwień sadzy na powierzchni piaskowców, co może wynikać ze zdolności spęczniania węgla. Jednakże poważną wadą tego kompleksonu jest to, że jest on silnie adsorbowany, co powoduje poważne trudności w usuwaniu resztek tego związku z porów kamienia. Następstwem tego zjawiska może być destrukcyjne oddziaływanie na kamień w wyniku procesów krystalizacyjnych.

W omawianych pastach oprócz związków aktywnych chemicznie w stosunku do nawarstwień, stosowane są substancje błonotwórcze oraz drobnoziarniste wypełniacze<sup>51</sup>, algicydy, fungicydy oraz środki powierzchniowo czynne<sup>52</sup>. Dzięki konsystencji pasty reakcje chemiczne powinny zachodzić głównie na powierzchni styku z nawarstwieniami. Podkreśla się, że produkty reakcji pozostają w miarę wysychania pasty w powłoce, usuwanej mechanicznie wraz z przyczepionymi cząstkami nierozpuszczonych nawarstwień. Pasty powinny spełniać rolę okładu odsalającego. W praktyce jednak większość produktów reakcji pozostaje w przypowierzchniowych warstwach kamienia<sup>53</sup>. Prawdopodobnie wynika to z ograniczonej pojemności nakładanych na powierzchnię obiektu

<sup>47</sup> K. Chałko, Usuwanie nawarstwień gipsowych z wapieni za pomocą soli dwusodowej kwasu etylenodwuaminoczworoocowego, maszynopis, praca magisterska, IZK, 1976.

<sup>48</sup> G. Gilberg, L. H. Gezelius, G. Loof, H. Ringblom, K. Rosenquist, op. cit.

<sup>49</sup> Th. Chvatal, *Vergleichende...*

<sup>50</sup> O. Šujanova, *Prispevok...*

<sup>51</sup> Th. Chvatal, *Moderne...*

<sup>52</sup> G. Gillberg, L. H. Gezelius, H. Ringblom, K. Rosenquist, op. cit.; C. Gnudi, R. Rossi-Manaresi, O. Nonfarmale, op. cit.; P. Mora, L. M. Sbordoni, *Metodo...*

<sup>53</sup> K. Chałko, *Usuwanie...*

past. Badania wykazały bowiem, że pojemność past sporządzonych na bazie koloidalnych środków błonotwórczych jest wielokrotnie niższa od pojemności stosowanych okładów z ligniny<sup>54</sup>.

#### UTLENIANIE OSADÓW ZAWIERAJĄCYCH WĘGIEL

Metodą polecaną dla usunięcia czarnego zabarwienia powierzchni kamienia (obecność sadzy) jest utlenianie osadów węglowych<sup>55</sup>. Pomysł ten jest teoretycznie słuszny, jednak w praktyce nie daje rezultatów.

#### ZYWICE JONOWYMIENNE

Eksperymenty z zastosowaniem żywic jonowymiennych, prowadzone we Włoszech<sup>56</sup>, miały na celu określenie zdolności usuwania nawarstwień węglanowych i gipsowych z marmurów. Na mokrą powierzchnię kamienia nakładane są okłady z drobnogranulowanych żywic przesyconych wodą. Metoda polega na częściowym rozpuszczaniu związków wchodzących w skład nawarstwień, a następnie trwałym chemicznym wiązaniu jonów tych związków przez żywice kationowe oraz anionowe, bez powstawania szkodliwych produktów ubocznych. Działanie i skuteczność tej metody można uznać za niezadowalającą, ze względu na stosunkowo niską rozpuszczalność składników nawarstwień w wodzie.

#### REMOVAL OF SURFACE DEPOSITS FROM STONE HISTORICAL OBJECTS

##### S u m m a r y

The paper is a critical bibliographic review concerning investigation and practical application of methods and products to remove deposits from stone.

Mechanical (abrasion, sandblasting, exfoliation), physical (water shower, water vapour, surface active solutions, organic solvents) and chemical (alkalis, acids and salts solutions) methods have been discussed.

Because of a complex structure of the deposits on stone historical objects and a different degree of difficulty of their removal, joined complex methods have often been applied.

Only a few methods among those mentioned in the bibliography have been successfully applied in the practice, as some products are fairly efficient or cause harmful side-effects.

The most widely used mechanical (microsandblasting) and chemical methods (solutions containing ammonia carbonate or hydrofluoric acid) are regarded as harmless to historical monuments if appropriate rules of application are obeyed.

<sup>54</sup> M. Wanat-Zakrzewska, *Usuwanie...*

<sup>55</sup> C. L. Mahoney, *Method for oxidizing carbonaceous deposits*, pat. USA, 2 882 237, 1959, za: S. Z. Lewin, E. J. Rock, op. cit.

<sup>56</sup> A. Giovagnoli, C. Meucci, M. Tabasso, *Ionexchange resins employed in the cleaning of stones and plasters: Research of optimal employment conditions and control of their effects*, [w:] *3rd International Congress on the Deterioration and Preservation of Stones*, Venezia 1979.