

Wiesław Dobrowolski, Dorota Sobkowiak

Strukturalne wzmocnienie wapienia pińczowskiego

Ochrona Zabytków 29/2 (113), 75-83

1976

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

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

WIESŁAW DOMASŁOWSKI
DOROTA SOBKOWIAK

STRUKTURALNE WZMACNIANIE WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO

Artykuł przedstawia wyniki badań dotyczących możliwości zastosowania metody S. Z. Lewina do strukturalnego wzmocnienia wapienia pińczowskiego.

Omówienie metody S. Z. Lewina
Kilka lat temu codzienna prasa polska, jak również zagraniczna, podała interesującą wiadomość, że chemikowi amerykańskiemu S. Z. Lewinowi udało się opracować metodę wzmocnienia kamieni za pomocą roztworów wodorotlenku barowego oraz mocznika.

S.Z. Lewin bliżej zapoznał konserwatorów ze swoją metodą na konferencji w Brukseli, Nowym Jorku, Paryżu, Bolonii oraz w licznych publikacjach¹.

Przedstawione przez badacza wyniki wzbudziły duże zainteresowanie, ponieważ wydawało się, że:

— proponowana metoda umożliwia strukturalne, a nie powierzchniowe wzmocnienie kamieni;

— substancja wzmocniająca, którą jest węglan barowy, ma zbliżone właściwości do naturalnych składników kamienia (węglan wapniowy i magnezowy), a roztwory nie zawierają substancji ubocznych mogących działać ujemnie na kamień;

— zabieg nie powoduje uszczelniania kamieni oraz zmiany ich zabarwienia, ponadto można go wykonać powtórnie.

A oto podstawowe cechy metody Lewina.
Przedmiotem badań chemika amerykańskiego były wapienie. Lewin stwierdził, że ich konserwacja opierała się dotychczas na błędnej ocenie niestabilności dynamicznej krystalitów obecnych w mikrostrukturze kamieni, a udowo-

dnienie tego zjawiska umożliwiło mu opracowanie racjonalnej, naukowo uzasadnionej metody nieprzemijającego utwardzania i wzmocnienia słabych lub zniszczonych wapieni.

Pierwsza faza badań Lewina polegała na osadzeniu sześcianów wapieni o boku około 1 cm w krążkach bakelitowych w ten sposób, że jedna powierzchnia wapieni była wystawiona na działanie wpływów zewnętrznych. Tak umocowane próbki zanurzano następnie w roztworach różnych związków chemicznych. Po upływie określonego czasu próbki wyjmowano, suszono i przecinano prostopadle do powierzchni zewnętrznej. Wpływ substancji utwardzających na strukturę kamienia ustalano na podstawie mikroskopowych badań powierzchni nie izolowanej, przekroju poprzecznego i szlifu cienkiego preparatu petrograficznego, sporządzonego z przekroju poprzecznego. Rozpuszczające działanie roztworów stwierdzano porównując poziom powierzchni zewnętrznej z powierzchnią krążka bakelitowego, a zmiany spoiwości i utwardzenia kamienia badano mikrotwardziomierzem (na przekroju poprzecznym). Do wzmocnienia wapieni stosowano między innymi substancje, których anion lub kation tworzył z wapniem lub jonem węglanowym związki nierozpuszczalne oraz takie, które przyspieszały procesy rekrytalizacji węglanu wapnia. Następowo więc zanikanie najmniejszych cząsteczek CaCO₃, a ich miejsce zajmowała mniejsza ilość lecz większych, lepiej uformowanych kryształów.

Znalezienie praktycznych metod wywoływania i regulowania rekrytalizacji drobnych krystalitów w samej strukturze wapienia otworzyło według Lewina nie znane dotychczas możli-

¹ S. Z. Lewin, Patent belgijski nr 694,347 z dnia 21.VIII.1967 r.; S. Z. Lewin, *The Conservation of Limestone Objects and Structural*, (w:) *Premier colloque sur l'altération de la pierre*, ICOMOS, vol. II, Bruksela 1967; S. Z. Lewin, *The Conservation of Limestone Objects and Structural*, ICOM Report, Paris 1968, s. 41; S. Z. Lewin, *Preservative Treatment of the Stone of the Fuentiduena Apsé*, New York Conference on Conservation of Stone and Wooden Objects

IIC, 1970; S. Z. Lewin, *Recent Experience with Chemical Techniques of Stone Preservation*, The Treatment of Stone, International Centre for Conservation, Bolonia 1972, s. 139; S. Z. Lewin, *Preserving Decayed Stone Sculpture*, National Sculpture Review, 1971—1972, t. XX, nr 4, s. 22; S. Z. Lewin, N. S. Baer, *Rationale of the Barium Hydroxide-Urea Treatment of Decayed Stone*, „Studies in Conservation”, nr 1, 1974, s. 24.

wości rozwiązywania zagadnienia wzmocnienia i konserwacji kamieni zniszczonych lub o niskiej wytrzymałości. Zabieg powinien wywoływać następujące zmiany:

- zmniejszenie liczby drobnych kryształów spowoduje zmniejszenie powierzchni wewnętrznej oraz obniży zdolność kamienia do adsorpcji substancji powodujących jego niszczenie;
- powstanie dużych kryształów zmniejszy wewnętrzną sieć kanałów (kapilar), co wpłynie na obniżenie zdolności ługowania składników kamienia przez wodę;
- w czasie wzrostu powstaną mostki między kryształami, co znacznie podniesie wytrzymałość, spoiwość i twardość kamieni;
- jeżeli kamień uległ dezintegracji i sproszkowany CaCO_3 wypełnia szczeliny, dziury, pęcherze itp., to wskutek rekrytalizacji nastąpi połączenie się ziarn między sobą oraz z otaczającym go kamieniem;
- proces rekrytalizacji przebiega w całej masie kamienia, a więc zajdą zmiany strukturalne, a nie wyłącznie na powierzchni;
- rekrytalizacja nie powoduje istotnych zmian barwy, budowy i wyglądu zewnętrznego kamienia.

W badaniach laboratoryjnych przebadał Lewin wpływ na wapienie następujących związków: NaF , Na_2SO_4 , Na_3PO_4 , NaOH , NaAlO_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, AlCl_3 , NaCl , NaNO_3 , Na_2CO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ponadto zbadano skutki kontaktu wapieni ze środowiskiem kwaśnym, zawierającym HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 i HF .

Odrębnym zagadnieniem był wpływ na wzmocnienie wapieni roztworów takich substancji, które przechodziły w porach kamienia w postać nierozpuszczalną, np. aluny, krzemian sodu, estry kwasu krzemowego i organiczne połączenia metali.

W wyniku przeprowadzonych doświadczeń S. Z. Lewin stwierdził, że jedynie jony fluorkowe tworzyły nierozpuszczalny CaF_2 na powierzchniach kalcytu stykającego się z roztworem. Inne jony zdolne do tworzenia nierozpuszczalnych związków z Ca^{++} (SO_4 , PO_4 , OH i SiO_3) wywoływały erozję kamienia.

Zaobserwowano natomiast, że wszystkie wymienione wyżej jony, jak też te, które nie tworzą trudno rozpuszczalnych związków z którymkolwiek z jonów kalcytu, w mniejszym lub większym stopniu wpływają na proces rekrytalizacji CaCO_3 .

Za najlepsze katalizatory procesu rekrytalizacji uznano następujące roztwory: wodorotlenek baru, zasadowe gliniany, sole baru strontu lub wapnia. Nasycone roztwory wodorotlenku strontu lub wapnia są bardziej skuteczne niż roztwory innych soli tych metali o tej samej koncentracji, lecz ograniczona rozpuszczalność wodorotlenków uniemożliwia szybkie tempo rekrytalizacji przy ich stosowaniu.

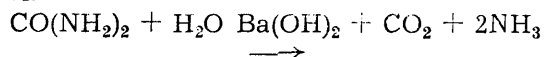
Mniej skuteczne, chociaż odznaczające się wyraźnymi właściwościami katalitycznymi są roz-

twory zawierające związki fluoru, siarczany, fosforany lub inne wodorotlenki.

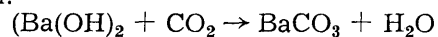
Na podstawie uzyskanych wyników badań ustalił ostatecznie S. Z. Lewin metodę wzmocnienia wapieni; metoda po sprawdzeniu laboratoryjnym została zastosowana w praktyce.

Do badań przygotowano próbki wapienia w ten sposób, że w każdej wydrążono kilka otworów o średnicy około 6 mm, a następnie wypełniano te otwory proszkiem kredy zmieszanej z niewielką ilością sproszkowanego węgla drzewnego (w celu łatwego odróżnienia). Przygotowane w ten sposób próbki zanurzano na okres 1 miesiąca w roztworze wzmocniającego (temp. pokojowa), w którym znajdowało się (wagowo) 8% $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ oraz 4% mocznika.

Lewin sugeruje, że wodorotlenek baru ulega silnej adsorpcji na wszystkich powierzchniach wewnętrznych i tworzy powierzchnię styczną wewnątrz kamienia, a przy dłuższym zanurzeniu powoduje znaczną rekrytalizację kalcytu. W roztworze zachodzi jeszcze jedno zjawisko, a mianowicie drugi składnik — mocznik ulega w środowisku zasadowym powolnemu rozkładowi:



i wyzwolony dwutlenek węgla reaguje z wodorotlenkiem baru, tworząc nierozpuszczalny węglan:



Tworzenie się węglanu baru odbywa się powoli, we wszystkich porach kamienia. Ponadto, podobnie jak w wypadku kalcytu, następuje w roztworze powolny wzrost kryształów i ich rekrytalizacja. Tak więc nastąpiło tu połączenie rekrytalizacji kalcytu, która jest przyspieszana wodorotlenkiem baru, z reakcją tworzenia się nierozpuszczalnego i krystalicznego węglanu barowego, co zdaniem Lewina powinno doprowadzić do spotęgowania procesu wzmocnienia.

Badacz zauważa także, że przy dostatecznie długim zanurzeniu nie pozostaje w kamieniu żadna substancja rozpuszczalna lub zdolna do reakcji. Wodorotlenek baru przekształca się w węglan, a powstający z rozkładu mocznika dwutlenek węgla reaguje z wodorotlenkiem baru bądź ulatnia się wraz z powstającym amoniakiem.

Po upływie miesiąca od chwili zanurzenia próbek w roztworze stwierdzono, że sproszkowana kredo uległa rekrytalizacji i stała się ciałem twardym oraz spoiwym jak pierwotny kamień, przy czym została ściśle związana z kamieniem. Wapień z kolei stał się twardy, mocniejszy i mniej porowaty niż przed zabiegiem. Nie zaobserwowano przy tym zmian niekorzystnych. Barwa i struktura kamieni wapieni pozostała w zasadzie taka sama. Nie stwierdzono również tendencji do zwiększenia objętości, tworzenia skorup, powstawania szczelin, pęknięć itp.

Pozytywne wyniki doświadczeń laboratoryjnych zachęciły Lewina do przeprowadzenia przy użyciu powyższej metody konserwacji wielu obiektów zabytkowych. W wypadku obiektów wykonanych z białych kamieni wapiennych stosował Lewin impregnację za pomocą roztworów wodorotlenku baru i mocznika, a w wypadku kamieni barwnych — roztworów samego $Ba(OH)_2$; stosowanie w ostatnim wypadku mocznika jest niekorzystne, ponieważ powstający węglan baru tworzy na powierzchni obiektu zabezpieczenia. Jeżeli obiekt można zanurzyć w roztworze, to — zdaniem Lewina — przeprowadza się jego wzmocnienie ogrzewając w roztworze przez 24—48 godzin w temperaturze bliskiej wrzenia, jeżeli natomiast zanurzenie obiektu nie jest możliwe, nasyca się go za pomocą natrysku lub pędzla roztworem, do którego dodaje się glicerynę i następnie zabezpiecza obiekt folią przed deszczem na co najmniej 3 tygodnie.

Rozważania teoretyczne S. Z. Lewina dotyczące rekrytalizacji węglanu wapnia, jak też doświadczenia laboratoryjne i wyniki działalności konserwatorskiej są niewątpliwie interesujące i zachęcają do powszechnego stosowania.

Ważna jest tu szczególnie możliwość przyspieszenia rekrytalizacji drobnych krystalitów w duże, dzięki czemu następuje wzrost wytrzymałości kamienia oraz złączenie jego partii zdeintegrowanych. Wnioski sformułowane przez Lewina na podstawie założenia, że wyżej wymienione zjawiska można wywołać w wapieniach, są niewątpliwie słuszne. Kamień o mniejszej powierzchni wewnętrznej powinien mieć nie tylko większą wytrzymałość, lecz także większą odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych.

Zastosowanie mocznika oprócz wodorotlenku baru (który spełniać ma funkcję katalizatora rekrytalizacji) wydaje się także słuszne, ponieważ powstający krystaliczny węglan baru, rozłożony równomiernie w porach kamienia, powinien być dodatkowym czynnikiem wzmacniającym.

Jest rzeczą zrozumiałą, że aby wywołać rekrytalizację węglanu wapnia oraz, aby spowodować wzmocnienie kamienia przez powstający krystaliczny węglan baru, reakcja musi zachodzić powoli, a więc przez długi okres. Tylko w takich warunkach mogą powstać zrosty krystaliczne, co jest warunkiem sine qua non wzmocnienia. W krótkim czasie nie może zajść rekrytalizacja oraz powstać krystaliczny węglan baru. Szybkie strącanie tego ostatniego prowadzi do powstania osadu bezpostaciowego (kryptokrystalicznego), który może jedynie luźno wypełnić pory w kamieniu; cząstki osadu nie są zdolne do połączenia się między sobą ani z kamieniem. Omawianym zjawiskom sprzyja powolny rozkład mocznika w temperaturze pokojowej.

Z doświadczeniami laboratoryjnymi, jak też omówionym poglądem teoretycznym Lewina nie idzie niestety w parze praktyka konserwa-

torska. Zdaniem badacza lepszą metodą jest stosowanie kąpieli o temperaturze bliskiej wrzenia. Reakcja rozkładu mocznika i tworzenia się węglanu baru zachodzi oczywiście wówczas bardzo szybko (24—48 godz.), ale wydaje się zaprzeczeniem teorii rekrytalizacji węglanu wapnia i wzmocnienia obiektu przez krystalizację węglanu baru.

Skuteczność nasycania powierzchni obiektów roztworami zawierającymi glicerynę i pozostawienia ich przez trzy tygodnie pod folią też budzi wątpliwości. Wydaje się, że może nastąpić w tym wypadku jedynie wzmocnienie powierzchni, bowiem nie ma możliwości zabezpieczenia dużego obiektu przed wysychaniem (np. muru budynku, portalu itp.), a więc wskutek migracji będzie zachodziło zagęszczenie węglanu baru na powierzchni obiektu — jego uszczelnienie. Nie nastąpi zatem wzmocnienie strukturalne obiektu, tak jak to może mieć miejsce w wypadku długotrwałej kąpieli. Należy jednak stwierdzić, że aczkolwiek teoria sformułowana na podstawie badań nie pokrywa się z praktycznym wykonywaniem zabiegów, metoda Lewina budzi zainteresowanie dzięki temu, że znalazła zastosowanie w konserwacji bardzo dużej liczby wartościowych obiektów zabytkowych. Stwierdzono wiele dodatkowych cech tej metody, a nie zaobserwowano wpływu ujemnego.

Ten aspekt skłonił autorów niniejszego opracowania do podjęcia badań, mających na celu stwierdzenie zależności nie zbadanych bądź nie podanych do publicznej wiadomości przez Lewina, a mianowicie:

- a) wpływu temperatury oraz czasu na proces rozkładu mocznika i powstawanie węglanu baru;
- b) wpływu czasu kąpieli wapieni na ich własności fizyczne i mechaniczne oraz na proces cementowania proszku wapiennego.

B a d a n i a w ł a s n e

W pracach doświadczalnych² stosowano następujące materiały:

— Wapień pińczowski o właściwościach: ciężar objętościowy — 1,69 g/cm³, porowatość otwarta — 29,2%, nasiąkliwość wodą — 19,3%, wytrzymałość na ściskanie — 81,60÷100 kG/cm². Do badań nad wzmocnianiem przygotowano próbki o wymiarach 5×5×5 cm; do badań nad zdolnością cementowania sproszkowanego wapienia stosowano tenże kamień zmielony i przesiany przez sito o wymiarach oczek 0,125/0,25 mm.

— Mocznik chemicznie czysty produkcji Zakładów Azotowych w Kędzierzynie.

— Wodorotlenek barowy uzyskiwany we własnym zakresie laboratoryjnie. Użycie produktów handlowych, nawet o czystości cz.d.a. produkcji Zakładów Chemicznych „Tarnowskie

² W części doświadczalnej brała udział Hanna Nadolska-Zuchniewska, technik Laboratorium Narkowo-Badawczego Konserwacji Kamienia PP PKZ w Toruniu.

Góry" okazało się niemożliwe, gdyż nie można było uzyskać roztworów klarownych bez osadu. Pomimo szczelnych opakowań zawierały one duże ilości węglanu barowego. Z tego względu przygotowano roztwory wodorotlenku barowego na podstawie receptury podanej przez J. Gałęckiego³. Stosowano roztwory nasycone, których stężenie w temp. ok. 20°C wynosiło 7,5—8,0% (Ba(OH)₂ · 8H₂O). Do 100 ml wymienionego roztworu dodawano 4 g mocznika.

1. Wpływ temperatury i czasu na wydajność reakcji wytrącania się węglanu barowego z roztworu (Ba(OH)₂ i mocznika

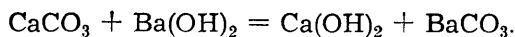
Celem doświadczenia było stwierdzenie, w jakich warunkach zachodzi całkowite przekształcenie wodorotlenku barowego w nierozpuszczalny węgiel, co jak wiadomo jest uzależnione od szybkości rozkładu mocznika. Poznanie tej zależności jest nieodzowne, ponieważ strukturalne wzmocnienie kamieni, połączone z jednorodnym rozłożeniem substancji wzmacniającej w ich porach, może nastąpić jedynie po zakończeniu wymienionej przemiany a przed wysuszeniem nasyconego kamienia. Suszenie przed zakończeniem reakcji spowoduje migrację substancji rozpuszczalnych w roztworze do powierzchni kamienia, gdzie wskutek akumulacji nastąpi uszczelnienie jego powierzchni. Badania przeprowadzono w ten sposób, że do szklanych naczynek wagowych o pojemności 25 ml wlewano po 10 ml roztworu i po ich zamknięciu przechowywano w temperaturze pokojowej oraz 50, 70 i 95°C.

Po upływie określonego czasu oddzielano wytrącany osad BaCO₃ na sączku Schotta, przemywano go dwukrotnie gorącą wodą i suszono do stałej wagi w temp. 105°C.

Uzyskane wyniki zestawiono w tabeli 1.

2. Wpływ czasu nasycania wapienia roztworem Ba(OH)₂ oraz mieszaniną Ba(OH)₂ i mocznika na jego właściwości fizyczne i mechaniczne

W badaniach zastosowano stężenie reagentów proponowane przez S. Z. Lewina (8% Ba(OH)₂ · 8H₂O + 4% mocznika). Oprócz tego sprawdzano wpływ samego roztworu wodorotlenku barowego, biorąc pod uwagę fakt, że (jak stwierdził Lewin) roztwór ten przyspiesza rekryształizację węglanu wapniowego. Poza tym należy przypuszczać, że może zachodzić w jego obecności reakcja podwójnej wymiany, prowadząca do powstania trudno rozpuszczalnego węglanu barowego oraz wodorotlenku wapniowego:



Reakcja powyższa powinna także sprzyjać zmniejszeniu porowatości, a zwiększeniu wytrzymałości mechanicznej wapieni.

³ J. Gałęcki, *Preparatyka nieorganiczna*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964, s. 158.

Doświadczenie przeprowadzono w ten sposób, że wysuszone do stałego ciężaru kostki wapienia zanurzono w określonych roztworach o temperaturze pokojowej i naczynia dokładnie odizolowano od otoczenia. Po upływie 1/2, 1, 2 i 3 miesięcy wyjmowano po 5 kostek z roztworów, suszono je na powietrzu do stałego ciężaru i poddawano badaniom. Określano wytrzymałość mechaniczną kostek, nasiąkliwość oraz zdolność (szybkość) kapilarnego podciągania wody. Nasiąkliwość badano po 24 godzinach nasycania wodą w temperaturze pokojowej, a szybkość podciągania, zanurzając próbki do wody na głębokość 1 cm.

Uzyskane wyniki podano w tabeli 2.

Na podstawie otrzymanych rezultatów można stwierdzić, że zarówno nasycanie roztworem wodorotlenku baru, jak też jego mieszaniną z mocznikiem nie wywarło wyraźnego wpływu na wytrzymałość mechaniczną wapienia pińczowskiego. Dość wyraźnemu natomiast obniżeniu uległa nasiąkliwość próbek wapienia oraz szybkość kapilarnego podciągania wody. Wyniki te, jak też wzrost ciężaru świadczą jedynie o osadzeniu się w porach kamienia substancji wprowadzonych w roztworze. Nie dają jednak odpowiedzi na pytanie — w jakiej postaci substancje te występują, w jakich partiach próbek zostały zakumulowane oraz jakie zaszły przemiany.

Na właściwości próbek nie wywarł wpływu rodzaj roztworu ani też czas ich zanurzenia, acz-

Tabela 1. Wpływ temperatury i czasu na wydajność reakcji wytrącania węglanu barowego z roztworu wodorotlenku barowego

Table 1. Temperature and time influence on the effectiveness of precipitated reaction of barium carbonate from the barium hydroxide solution

Czas (doby)	Wydajność reakcji (w %)			
	95°C	70°C	50°C	20°C
1	91,04	12,6	2,37	
2	98,98	22,54	3,33	
3	96,22	32,52	8,00	
10				4,98
20				7,22
30				25,88

kolwiek z rozważań teoretycznych wynika, że w wypadku próbek zanurzonych w roztworze z mocznikiem powinien nastąpić większy przyrost ciężaru i jednocześnie obniżenie nasiąkliwości wapienia oraz szybkości kapilarnego podciągania wody. Zaobserwowane odwrotne zjawisko można wytłumaczyć niejednorodnością próbek. Jedyną prawidłowością jest zmniejszenie szybkości podciągania wody wraz z czasem nasycania, co stwierdzono w wypadku próbek zanurzonych w roztworze Ba(OH)₂.

3. Wpływ czasu działania roztworów nasycających na proces cementowania proszku wapiennego

Powtórzono tu doświadczenie S. Z. Lewina polegające na cementowaniu proszku CaCO₃ w

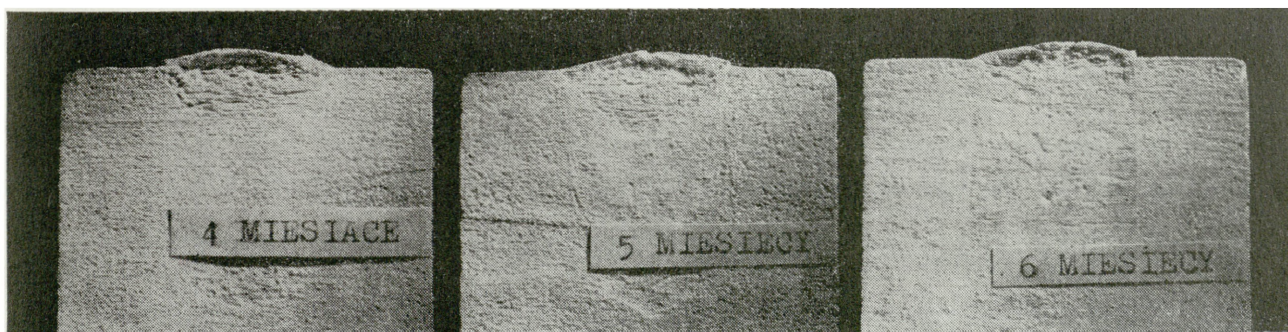
Tabela 2. Wpływ czasu działania roztworu $Ba(OH)_2$ i roztworu $Ba(OH)_2$ z mocznikiem na właściwości wapieni

Roztwór nasycający	Czas nasycania (miesiące)	Przyrost ciężaru %	Nasiąkliwość %	Wytrzymałość na ściskanie kg/cm^2	Czas kapilarnego podciągania wody (w min.) wysokość podciągania		
					1 cm	2 cm	3 cm
$Ba(OH)_2$	1/2	3,7	16,8	96,8	5	15	28
	1	4,4	15,6	94,0	7	16	30
	2	4,2	15,1	96,8	22	31	45
	3	3,7	15,4	94,0	26	37	60
$Ba(OH)_2$ + mocznik	1/2	3,9	16,8	81,6	5	20	27
	1	4,9	15,9	81,6	6	19	30
	2	2,7	16,0	99,6	4	13	24
	3	3,3	16,3	94,0	5	15	25
próbka nienasycona	—	—	19,3	81,6	2	7	16

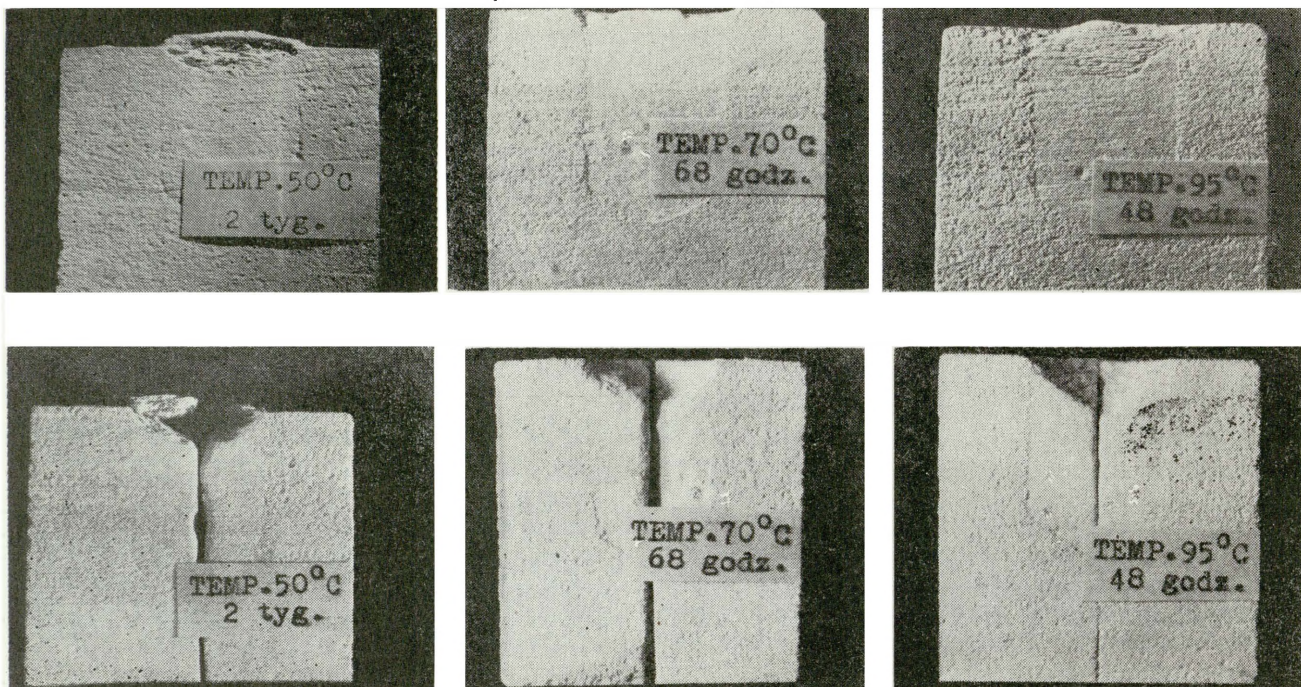
Table 2. Time influence on acting of the solution $Ba(OH)_2$ and the $Ba(OH)_2$ solution with carbamide on limestone peculiarities

roztworze wodorotlenku barowego i mocznika. W tym celu w kostkach wapienia wywiercono otwory o średnicy 22 mm i głębokości ok. 35 mm, które następnie wypełniono proszkiem wapienia pińczowskiego. Stosowano frakcję proszku o granulacji przechodzącej przez sito o wymiarze oczek 0,125/0,25 mm. Otwory wypełniano mieszaniną proszku z roztworem bądź suchym proszkiem i silnie ubijano. Tak przygotowane kostki umieszczano w roztworze wodorotlenku barowego i mocznika o temperaturze pokojowej (ok. 20°C), wyjmowano próbki z roztworu, po upływie 1, 2, 3, 4, 5 i 6 miesięcy, próbki suszono i poddawano badaniom. Stwierdzono, że niezależnie od czasu przechowywania próbek w roztworze na powierzchni proszku wapiennego utworzyły się twarde na-

warstwienia, których grubość wynosiła ok. 1 mm. Nawarstwienia te były pofalowane i zajmowały większą powierzchnię niż pierwotnie proszek, wskutek czego występowały pod nimi pęcherze powietrza. W wypadku próbek przechowywanych w roztworze przez 6 miesięcy nawarstwienia były popękane. Skorupki powierzchniowe, pomimo znacznej twardości, były kruche i łatwo pod naciskiem palca pękały. Pod nawarstwieniami nie nastąpiło w żadnej próbce scementowanie proszku wapiennego ani też nie uległ on silnemu związaniu z otaczającym go wapieniem. Po przecięciu próbek na dwie części stwierdzono, że górne partie proszku wapiennego były spęcherzone, rozwarstwiały się i osypywały. Pozostałe partie proszku zachowały spoistość,



1. Przecięte próbki z proszkiem wapiennym nasycane wodorotlenkiem baru i mocznikiem przez 4, 5 i 6 miesięcy
1. Crosscut samples of limestone powder being impregnated with barium hydroxide and carbamide during the period of 4, 5 and 6 months



2. Przecięte próbki z proszkiem wapiennym nasycone w podwyższonej temperaturze roztworem wodorotlenku baru i mocznika

2. Crosscut samples of limestone powder being impregnated with the solution of barium hydroxide and carbamide in higher temperature

lecz były miękkie, łatwo dawały się zeszkrobać i zarysowywać paznokciem.

Po przecięciu połówek na dalsze dwie części zaobserwowano, że z górnych partii proszek częściowo osypał się (także powierzchniowa skorupka), a w dolnych zachował ostre krawędzie, co mogło świadczyć o jego pewnym scementowaniu. Niestety, działając na proszek wodą stwierdzono, że bardzo łatwo uległ pod jej wpływem rozmyciu aż do powierzchni kamienia.

Wyniki doświadczenia widoczne są na il. 1.

4. Wpływ temperatury na proces cementowania proszku wapiennego

Ze względu na brak pozytywnych rezultatów nad cementowaniem proszku wapiennego w normalnej temperaturze postanowiono powtórzyć doświadczenie stosując temp. 50, 70 i 95°C. Badania wykonano w sposób opisany w p. 3, przy czym w temp. 50°C ogrzewano próbki przez 14 dób, w 70°C przez 3 doby i w 95°C przez dwie doby.

Po wysuszeniu próbek stwierdzono podobne zjawisko jak w wypadku doświadczenia wykonywanego w temperaturze pokojowej. Na powierzchni proszku wapiennego utworzyła się cienka skorupka, pod którą proszek nie scementował się; skorupki uległy wybrzuszeniu, tworząc pęcherze.

Pocięte próbki przedstawiono na il. 2.

5. Wpływ granulacji proszku wapiennego na proces jego cementacji

Ponieważ jedną z przyczyn negatywnych rezultatów badań przedstawionych w p. 3 i 4 mogła być nieodpowiednia granulacja proszku wapiennego, postanowiono zbadać tę zależność, stosując frakcje proszku: 0,0/0,125; 0,25/0,5 i 0,5/1,0 mm. Doświadczenie wykonano w sposób opisany wyżej, przy czym ogrzewano próbki w roztworze nasycającym w temp. 50°C przez 2 tygodnie.

W wyniku poczynionych obserwacji (il. 3) stwierdzono, że wraz ze zwiększeniem wymiarów ziarna proszku następuje zmniejszenie stopnia scementowania powierzchni. Na proszku o granulacji 0,5/1,0 w ogóle nie wytworzyła się skorupka. Po przechyleniu próbki większa część proszku wysypała się z niej. W żadnej z próbek nie nastąpiło scementowanie wewnętrznych partii proszku ani jego związanie z wapniem.

Nie uzyskano również wyników pozytywnych stosując sproszkowaną kredę o granulacji 0,0/0,125 mm. Mieszano ją z roztworem wodorotlenku baru i mocznika bądź sucho wysypywano do otworów wywierconych w wapieniu i silnie ubijano. Tak przygotowane próbki umieszczano w roztworze wymienionych składników i ogrzewano przez 1, 2 i 3 doby w temp. 95°C. Niezależnie od czasu ogrzewania stwierdzono jedynie lekkie scalenie kredy w dolnych partiach otworu, podczas gdy w górnych ule-

gła ona spęczczeniu pod wpływem wydzielających się gazów i utworzyła puszyste „grzybki” na powierzchni próbek.

Omówienie wyników badań
Badania nad wydajnością reakcji wytrącania się BaCO_3 z roztworów wodorotlenku barowego i mocznika stanowią potwierdzenie znanego zjawiska, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie szybkość reakcji. Niestety okazało się, że w temperaturze normalnej wytrąciło się po upływie 1 miesiąca zaledwie 25% węglanu barowego. Reakcja ma więc przebieg bardzo wolny, co wyjaśnia, dlaczego Lewin zrezygnował ze stosowania rekrytalizacji węglanu wapnia pod wpływem wodorotlenku barowego, która miała zachodzić z jednoczesnym wzmacnianiem wapieni węglanem barowym, powstającym wskutek powolnej jego krystalizacji. Reakcja wytrącania przebiega w normalnej temperaturze znacznie dłużej niż to określił S. Z. Lewin. Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia nasycano próbki wapieni trzykrotnie dłużej niż to czynił S. Z. Lewin, tzn. do trzech miesięcy

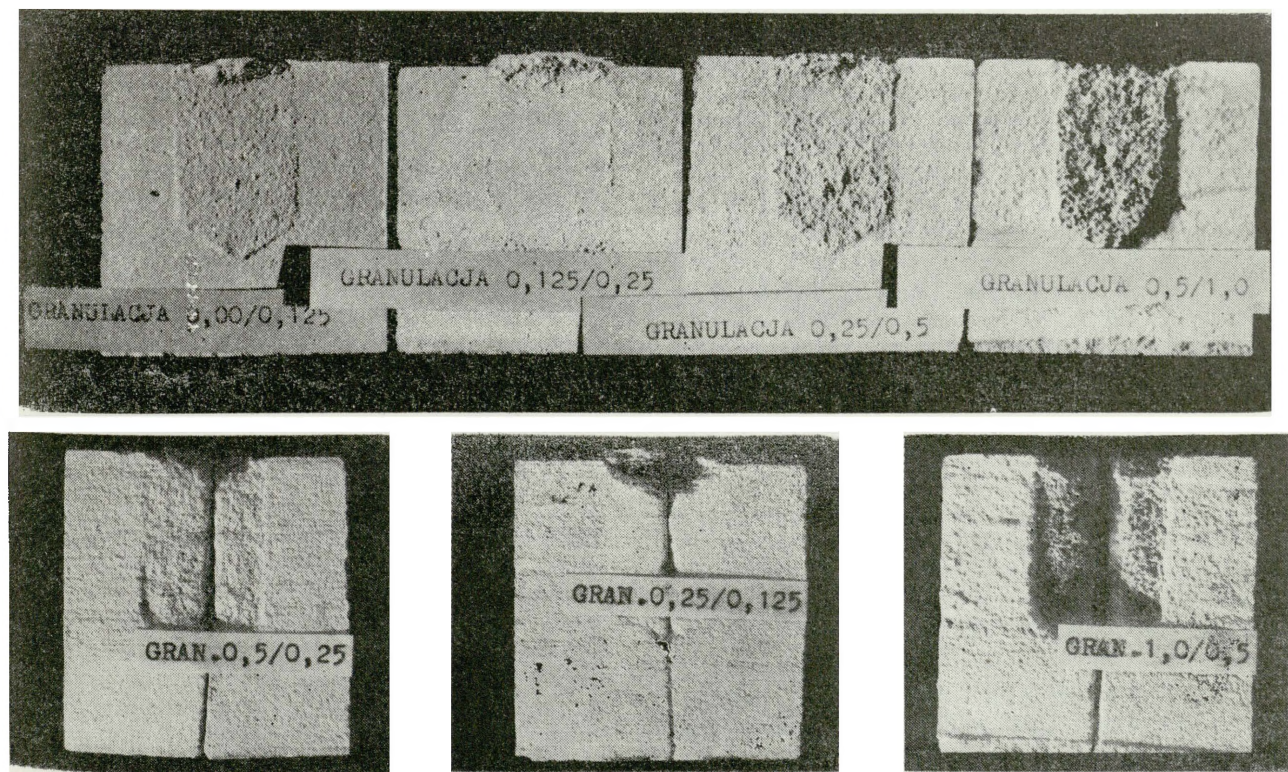
i starano się zbadać wpływ nasycania na własności mechaniczne i fizyczne wapienia. Niestety nie zdołano stwierdzić wyraźnego wzrostu wytrzymałości próbek, podczas gdy znacznemu obniżeniu uległa ich nasiąkliwość i zdolność kapilarnego podciągania wody. Dążąc do wyjaśnienia powyższych zjawisk, poddano próbki nasycanego wapienia badaniom derywatograficznym oraz rentgenostrukturalnym; celem ich było stwierdzenie obecności w wapieniu nowych składników⁴.

Badania derywatograficzne nie dały niestety odpowiedzi, czy w próbkach znajduje się węglan barowy. Derywatograf wykazał jedynie efekt rozkładu CaCO_3 , który maskował występujący w znacznie mniejszej ilości węglan barowy. Jest to prawdopodobne, ponieważ efekt przemiany BaCO_3 leży w zbliżonym zakresie temperatur.

Obecność węglanu barowego wykazała natomiast analiza rentgenostrukturalna, przy czym stwierdzono, że w próbkach nasyconych wodorotlenkiem barowym występuje około dwukrotnie większa ilość węglanu barowego niż w prób-

⁴ Badania termiczne na derywatografie OD-102 (prod. węgierskiej) przeprowadziła mgr Sara Jędrzejewska w Laboratorium Naukowo-Badawczym PP PKZ w Warszawie; (Badania termiczne wapieni pińczowskich, PP PKZ Oddział w Warszawie, Laboratorium Naukowo-Badawcze, Warszawa 1973; maszynopis w aktach Laboratorium Naukowo-Badawczego Konserwacji Kamienia PP PKZ w Toruniu). Analiza strukturalna została przeprowadzona w Instytucie Techniki Budowl-

nej w Warszawie przez mgra A. Dziedzica, a uzyskane wyniki zweryfikowała dr R. Krzywobłocka-Laurow (Analiza rentgenostrukturalna 4 próbek wapienia pińczowskiego, Instytut Techniki Budowlanej w Warszawie, 1973; maszynopis w aktach Laboratorium Naukowo-Badawczego Konserwacji Kamienia PP PKZ w Toruniu). Badania wykonano za pomocą aparatu rentgenowskiego TUR M61, współpracującego z goniometrem HZG 3 i wzmacniaczem YAV-100.



3. Przekięte próbki z proszkiem wapiennym o różnej granulacji nasycane roztworem wodorotlenku baru i mocznika przez dwa tygodnie w temp. 50°C (zdjęcia w artykule R. Mirowski, M. Najder)

3. Crosscut samples of limestone powder of different granulation being impregnated with the solution of barium hydroxide and carbamide during the period of two weeks in temperature of 50 Centigrades

kach poddanych działaniu wodorotlenku barowego i mocznika. Powyższe spostrzeżenie, aczkolwiek trudne do wytłumaczenia, znajduje potwierdzenie w fizycznych badaniach próbek (tab. 2). Kostki wapienia nasycane samym wodorotlenkiem barowym posiadały niższą nasiąkliwość i zdolność kapilarnego podciągania wody niż z dodatkiem mocznika. Na podkreślenie zasługuje także fakt, że omawiane badania pozwoliły stwierdzić występowanie zarówno w jednym, jak i w drugim rodzaju próbek — wodorotlenku wapniowego, co świadczy o powstaniu węglanu barowego na drodze reakcji podwójnej wymiany z kalcytem. Niestety badania nie dały odpowiedzi co do struktury i rozmieszczenia węglanu barowego w próbkach wapieni.

Podjęte próby scementowania proszku wapiennego za pomocą roztworu wodorotlenku barowego z mocznikiem także nie dały pozytywnych rezultatów. W każdym wypadku, niezależnie od czasu działania roztworu (do 6 miesięcy), temperatury i granulacji proszku, tworzyła się cienka skorupka powierzchniowa, a w żadnym nie nastąpiło scementowanie wewnętrznych partii proszku i jego związanie z wapieniem.

Przyczyny takiego stanu rzeczy są różnorodne. Tworzenie się skorupki powierzchniowych jest prawdopodobnie wynikiem oddziaływania wodorotlenku barowego na węglan wapniowy występujący na powierzchni proszku. Reakcja przebiega głównie w tej partii, ponieważ istnieją optymalne warunki dyfuzji jonów, dzięki czemu koncentracja jonów baru ulega minimalnym zmianom (próbki zanurza się do dużego nadmiaru roztworu). Duże stężenie, a zarazem odprowadzenie produktów reakcji ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sprzyja szybkości powstawania węglanu barowego. Oczywiście część wodorotlenku wapniowego pozostaje na powierzchni, wskutek czego wzrasta szczelność skorup powierzchniowych i ich objętość. Inaczej przedstawia się sprawa w wewnętrznych partiach proszku oraz kamienia wapiennego. Z uwagi na małą zdolność dyfuzji jonów barowych do kapilar oraz jonów wapniowych do roztworu otaczającego próbkę następuje szybkie osiągnięcie stanu równowagi i reakcja zostaje zahamowana. Za powyższą hipotezę przemawia fakt, że przy nasycaniu kostek wapienia wodorotlenkiem barowym następowało małe obniżenie nasiąkliwości, a zarazem duże ograniczenie szybkości kapilarnego podciągania wody (tab. 2). Wskazuje to, że nastąpiło zagęszczenie jedynie porów powierzchniowych.

Powyższe doświadczenia, jak i badania rentgenostrukturalne niezbicie dowodzą, że rola mocznika w procesie tworzenia się węglanu barowego w normalnej temperaturze jest minimalna. Zbyt wolno ulega w tych warunkach hydrolizie.

Dominującą rolę odgrywa mocznik przy nasy-

caniu w podwyższonej temperaturze, a zwłaszcza w 95°C . Szybkość jego rozkładu decyduje o powstawaniu węglanu barowego głównie wskutek reakcji wodorotlenku z dwutlenkiem węgla. Jednak i w tym wypadku przede wszystkim tworzą się nawarstwienia powierzchniowe, ponieważ powierzchnia próbki otoczona jest nadmiarem roztworu, z którego następuje sedymentacja wytrąconego węglanu barowego. Nie istnieje natomiast możliwość jego przenikania do kapilar.

Pozostaje jednak pytanie, dlaczego wytrącający się z roztworów w kapilarach BaCO_3 nie cementuje proszku wapiennego i nie wzmacnia kamienia. Odpowiedź na to pytanie może być jedynie hipotetyczna. Być może powodem tego jest zbyt małe stężenie powstającego w porach kamienia węglanu barowego oraz fakt, że powstaje on w postaci drobnych krystalitów bądź w formie bezpostaciowej; w takim wypadku nie jest zdolny do tworzenia zrębów krystalicznych między sobą i kalcytem, może więc stanowić jedynie materiał wypełniający kapilary, a nie wzmacniający strukturę wapienia. Rozważając drugi czynnik — stężenie, nietrudno obliczyć, że w wypadku nasycania 8% roztworem $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ próbki wapienia o ciężarze 100 g, którego nasiąkliwość wynosi 20%, powstanie w jego porach maksymalnie 1 g BaCO_3 . Taka mała ilość nieorganicznej substancji wzmacniającej (1%) nie jest w stanie wydawnie wzmocnić kamienia czy też scementować proszku, nawet jeżeli powstają dobrze wykształcone kryształy.

Wnioski

Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych doświadczeń, należy stwierdzić, że roztwory wodorotlenku barowego z mocznikiem nie nadają się do wzmacniania kamiennych obiektów zabytkowych. W wyniku stosowania tych roztworów można jedynie zwiększyć twardość i wytrzymałość cienkich warstw powierzchniowych, co zachodzi kosztem częściowego uszczerbienia powierzchni obiektu. Nie istnieje także możliwość scalenia zdeintegrowanych partii kamieni wapiennych.

Przeprowadzone badania nie wyjaśniają, dlaczego S. Z. Lewin uzyskuje pozytywne rezultaty. Być może stosuje inne warunki nasycania od opisanych bądź też dodatkowe, nie podane do publicznej wiadomości, substancje, które wywierają wpływ na proces rekryystalizacji kalcytu, przyspieszają rozkład mocznika i powodują powstawanie zrębów krystalicznych węglanu barowego w strukturze wapieni. Obserwacje, jakie poczyniono wykonując powyższe doświadczenia, nie są odosobnione. J. Pelikán i Č. Šediwy przeprowadzili próby wzmocnienia piaskowca i łupku ilastego, które w dużym stopniu uległy zwiędzeniu⁵. Stwierdzili oni, że roztwór mocznika i wodorotlenku baru przenikał przez całe próbki, niemniej

⁵ J. Pelikán, Č. Šediwy, „Památková Péče”, nr 3, 1970.

efekt wzmocnienia był minimalny. Wymienieni autorzy są zdania, że omawiane substancje mogą być jedynie stosowane do zabezpieczenia porowatych kamieni przed działaniem agresywnych substancji występujących w atmosferze, a nie do wzmacniania kamieni.

Także negatywne rezultaty wynikające ze stosowania wodorotlenku baru i mocznika zaobserwował J. Riederer⁶. Nasycił on przez 10 dni

⁶ J. Riederer, „Maltechnik” (Restauro), nr 3, 1973.

kamienie gorącym roztworem i stwierdził, że nastąpiło ich widoczne wzmocnienie (powierzchniowe?), ale jednocześnie powierzchnia kamieni uległa dużemu zszarzeniu, którego nie można było usunąć.

*prof. dr hab. Wiesław Domastowski
mgr Dorota Sobkowiak
Laboratorium Naukowo-Badawcze
Konserwacji Kamienia PP PKZ
Oddział w Toruniu*

STRUCTURAL REINFORCEMENT OF PIŃCZÓW LIMESTONE

The aim of the research was to examine the possibilities and ways of application of S. Z. Lewin's method in limestone reinforcement. The method consists in limestone impregnation with the solution of carbamide and barium hydroxide. As a result of the chemical reaction in limestone pores the insoluble barium carbonate is precipitated; it is to play the function of the reinforcement.

At the first stage of the research work the experiments, as described by S. Z. Lewin, were carried out. They dealt with the cementation of powdered chalk in reinforcing solution. Results of these experiments, however, proved to be a failure: after the six-month period of impregnation the cementation of limestone powder did not occur.

The second stage consisted in extending the scope of the research. It included the influence of temperature and duration upon the processes of barium carbonate precipitation and limestone powder cementation as well as the effects of the duration of impregnating solution action on mechanical and physical properties of limestone. Moreover, derivatographic and X-ray structural analyses of impregnated limestone were made.

As a consequence of the above experiments it was stated that the efficiency of the process of barium carbonate precipitation in room temperature was very small (about 26 per cent after 30 days). It increases proportionally to the growth of temperature, being sufficient at 95°C.

The increase of limestone strength was not stated on the grounds of influence of duration of the solution action (up to 3 months) in room temperature. Absorbing and capillary capacities of limestone, however, decreased and this proved the partial seal of limestone pores caused by barium carbonate.

The application of barium hydroxide solution (free of carbamide) brought similar results. In the latter case the chemical reaction of barium hydroxide with calcium carbonate took place.

The above-mentioned results were confirmed by X-ray structural investigations.

It should be stressed that the cementation of limestone powder and chalk did not occur although hardening solutions of raised temperature (up to 95°C) were being used.

Because of negative results of the tests carried out we cannot apply S. Z. Lewin's method in limestone hardening. This method seems to be sufficient only for protecting the stone against the destructive components of atmosphere (chiefly SO₂).

There are two possible explanations of this situation: in his publications S. Z. Lewin did not make the conditions of limestone hardening clear enough or he might have used some additional substances which caused crystalline barium carbonate to emerge. Crystalline barium carbonate is capable of making crystalline concretions with calcite. In this case both the cementation of limestone powder and thereby reinforcing of limestone should occur.