

Sławomir Skibiński

Badania materiałoznawcze kamiennych tworzyw architektonicznych

Ochrona Zabytków 41/2 (161), 94-109

1988

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.

ments of intangible historic cultural environment of the man and when the need arises to reproduce and reconstruct them. The erosion of non-material environment of man is not smaller than the devastation of material environment.

The author does not, on purpose, make any proposals of substantial and organizational solutions with regard to the protection of non-material cultural property. First, the idea itself should mature in our minds.

SŁAWOMIR SKIBIŃSKI

BADANIA MATERIAŁOZNAWCZE KAMIENNYCH TWORZYW ARCHITEKTONICZNYCH

Uwagi ogólne

Szybki rozwój metod konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych opiera się z jednej strony na coraz to bogatszym doświadczeniu praktycznym, a z drugiej zaś na badaniach materiałoznawczych¹. Począwszy od lat siedemdziesiątych coraz częściej wykorzystuje się w badaniach tworzyw architektonicznych różne metody analityczne². Wymagają one niejednokrotnie stosowania skomplikowanej aparatury.

Ostatnio obserwuje się odchodzenie od stosowania metod analitycznych, tzw. „mokrych”, za pomocą których składnik oznacza się po rozpuszczeniu badanej próbki.

Dziś preferuje się metody instrumentalne, które pozwalają na badanie pobranej z obiektu próbki bez jej rozpuszczania, a więc bez zmieniania jej pierwotnej budowy.

Obecnie prowadzone są badania materiałoznawcze kamiennych obiektów zabytkowych, a dotyczą takich zagadnień jak:

- identyfikacja rodzaju tworzywa oraz ocena jego właściwości fizycznych i mechanicznych,
- datowanie metodami instrumentalnymi,
- technologia dawnych tworzyw,
- przyczyny destrukcji materiałów kamiennych,
- identyfikacja i ocena zachowania się środków stosowanych do zabiegów konserwatorskich.

Wybór metodyki badań uzależniony jest zawsze od postawionego przez konserwatora problemu oraz od rodzaju badanego tworzywa. Kamienne tworzywa architektoniczne ze względu na ich pochodzenie podzielić można na dwie grupy, a mianowicie na kamienne tworzywa naturalne oraz sztuczne.

Do pierwszej grupy zalicza się tworzywa pochodzenia naturalnego, które poddano jedynie obróbce mechanicznej po wydobyciu ze złoża. Podczas tych zabiegów ich budowa wewnętrzna nie ulega przemianom. Natomiast wszelkie obserwowane później zmiany wywołują procesy fizykochemiczne zachodzące pod wpływem oddziaływania środowiska, w którym obiekt funkcjonuje.

Do drugiej grupy zalicza się tworzywa otrzymane drogą różnych procesów technologicznych, w czasie których ich budowa wewnętrzna ulega przemianom. Ponadto, podobnie jak tworzywa pochodzenia naturalnego, materiały z drugiej grupy również ulegają zmianom pod wpływem destrukcyjnego oddziaływania środowiska.

O budowie danego materiału decydują dwa czynniki: pierwszy – to obecność faz wchodzących w skład materiału (morfologia), drugi – ich rozmieszczenie (topografia).

¹ Z. Brochwicz, *Badania wczesnośredniowiecznych zapraw budowlanych integralną częścią badań archeologicznych*. W: *Materiały Zachodnio-Pomorskie*. T. XXI, Szczecin 1975, s. 95–244; J. L. Znaczkowski, *Badania doświadczalne nad starożytnymi zaprawami budowlanymi i materiałami wiążącymi*. „Kwartalnik Historii Nauki i Techniki” 1958, nr 3, s. 377–407; H. Jędrzejewska, *Problematyka tradycyjnych zapraw w świetle badań fizykochemicznych*. „Rocznik PP PKZ” 1984, z. 1, s. 7–15; *Materiały Sympozjum Mortars, Cements and Grouts Used in the Conservation of the Historic Buildings*. Wyd. ICCROM, 1982, s. 281–402; S. Skibiński, *Wyniki badań nad zaprawami z pierwszej przebudowy kościoła i najwcześniejszych obwarowań klasztornych*. W: *Materiały sprawozdawcze z badań zespołu pobenedyktynskiego w Mogilnie*. Warszawa 1980, BMOZ seria B, z. 2, LX; Cz. Wójcik, S. Skibiński, *Próba rozpoznania surowców skalnych zastosowanych w sklepieniach krypt romańskich w Mogilnie*. W: *Materiały sprawozdawcze...*, op. cit.; K. Danzer, E. Than, D. Molch, *Analytika*, Warszawa 1980; S. Skibiński, *Wyniki badań próbek zapraw budowlanych*. W: *Materiały sprawozdawcze z badań zespołu pobenedyktynskiego w Mogilnie*. BMOZ, z. 3, Warszawa 1983, T. LXXII, seria B, s. 77.

² *Metodyka badań struktury i składu fazowego zapraw wapiennych*. Praca zbiorowa wykonana pod kierunkiem doc. dr R. Krzywobładzkiej-Laurów, Instytut Techniki Budowlanych, symbol tematu MS-6, wykonana na zlecenie Laboratorium Naukowo-Badawczego PP PKZ Oddział Warszawski 1975, maszynopis; J. Riederer, *Analytische Methoden in der kulturgeschichtliche Forschung*. Berlin 1982; Bor-, Lithium- und Stickstoffgehalt von antiker nahostlicher Keramik, *Berliner Beiträge zur Archaometrie*. Berlin 1982, Bdnd 7, seite 203–208; J. Šramek, *The Nondestructive Investigation of Chemical Alternations in the Surface of Stone*. W: *Deterioration and Protection of Stone Monuments*, Int. Symp. UNESCO-Rilem. Paris 1978, nr 2.8.; S. Skibiński, *Badania struktury i składu fazowego kamiennych obiektów zabytkowych w ekspertyzie konserwatorskiej*. W: *Chemia w konserwacji zabytków*. Materiały II Ogólnopolskiego Zjazdu Chemików Konserwatorów, Toruń-Bachotek. Ośrodek Informacji Konserwatorskiej PP PKZ, Warszawa 1982, s. 160–170; W. Domasłowski, *Problematyka konserwatorska kolosów z Wyspy Wielkanocnej*. „Ochrona Zabytków” 1985, nr 2, s. 86–97; S. Skibiński, M. Kęsy-Lewandowska, *Zastosowanie termicznej analizy różnicowej do badań zapraw budowlanych dla potrzeb archeologiczno-architektonicznych*. Zeszyty Naukowe UMK, Archeologia, praca w druku; S. Calogero, L. Lazzani, *Caratterizzazione Chimico-Fisica di Ceramiche Graffite Bizantine e Veneziane Arcaiche Trovate nella Laguna Veneta*. W: *Bollettino del Museo Internazionale delle Ceramiche di Faenza*. LXIX (1983), nr 1–2, s. 61–70; *Die Mosaik des Gropen Byzantinischen Kaiserpalasters in Istanbul*. (W:) *Wiener Berichte über Naturwissenschaft in der Kunst*. Wien 1985/1986, z. 2/3, s. 132–163; J. Gembal, *The capability of ultrasonic method for fin art stone object investigation*. W: *Materiały Vth International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. Lozanna 1985. T. 1, s. 49–54; J. Mazurek, *The Ultrasonic Examination of Structure Changes in the Stone Historical Monuments*. W: tamże, s. 55–66; E. Derkowska, *Badania próbek kamienia metodą termowizyjną*. I Ogólnopolski Zjazd Chemików Konserwatorów. Wrocław 1980, cz. III,

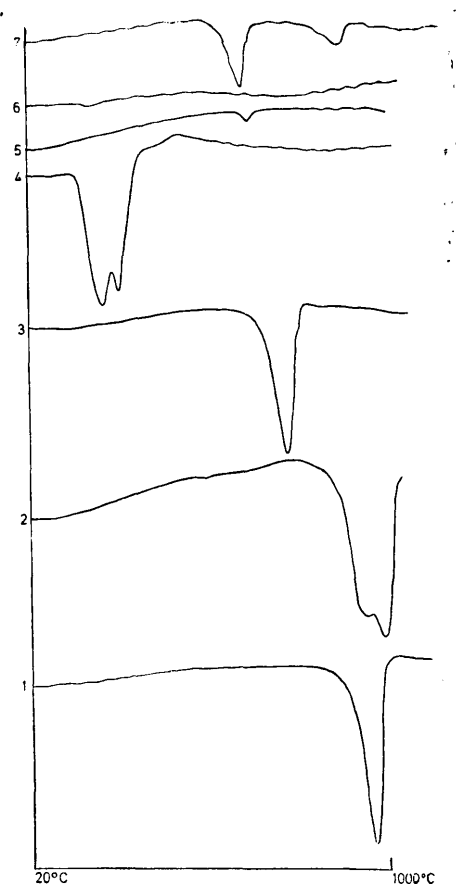
Wyjaśnienia wymaga pojęcie „faza”. Fazą nazwałem jednorodną i jednolitą część cząsteczek w tworzywie, o określonych właściwościach fizycznych, odizolowaną, przez odpowiednie powierzchnie graniczne od pozostałej części materiału. W określonym tworzywie występuje wiele faz różniących się między sobą składem chemicznym, stopniem zorganizowania przestrzeni itp., a przez to różniących się właściwościami fizycznymi. Dla przykładu: w dawnej zaprawie wapiennej często można wyróżnić, pomimo tego samego składu chemicznego (pierwiastkowego), trzy fazy kalcytu (CaCO_3). W tego rodzaju zaprawach zawsze występuje kalcyt, który utworzył się na skutek karbonizacji spoiwa wapiennego. W wypadku użycia spoiwa przygotowanego z niezbyt dobrze wypalonego wapienia w zaprawie wapiennej możemy stwierdzić również kalcyt pochodzący z surowca skalnego. Trzecia faza to kalcyt identyfikowany wówczas, gdy jako kruszywo zaprawy użyty został mielony wapień albo marmur.

W warunkach naturalnych powstają określone fazy – minerały skałotwórcze. Niektóre fazy wchodzące w skład takich tworzyw jak ceramika, szkło, zaprawy budowlane itp. tworzą się w warunkach sztucznie wytworzonych i są to tzw. fazy sztuczne. Ponadto istotne jest, że dana faza powstaje zawsze w ściśle określonych, najczęściej znanych warunkach fizycznych i chemicznych. W związku z tym identyfikacja poszczególnych faz dostarcza nam wielu informacji o pochodzeniu, genezie i jakości badanego tworzywa, o procesach technologicznych, którym materiał był poddawany, czy wreszcie o czynnikach powodujących jego destrukcję.

Jeżeli materiał noddamy ogrzewaniu, to przy określonym ciśnieniu w określonej temperaturze i dostarczonym ciepłe zająd w nim określone przemiany fazowe. Temperatura przemian jest w przybliżeniu wielkością charakteryzującą dany typ wiązań między atomami, budujących fazę. Do podstawowych przemian fazowych zalicza się: przemiany polimorficzne, topnienie, krzepnięcie, parowanie, sublimację.

Termiczna analiza różnicowa (TAR) pozwala na obserwację przemian fazowych. Metoda ta polega na stopniowym ogrzewaniu próbki materiału przy ustalonym ciśnieniu oraz rejestracji na papierze, w formie wykresów, przemian fazowych lub reakcji zachodzących w badanym tworzywie. Pomiary porównuje się z próbka wzorcową. Efekty termiczne rejestrowane na krzywych DTA odzwierciedlają przemiany zachodzące w badanej próbce podczas jej ogrzewania. Obserwowane więc zjawiska zależą jedynie pośrednio od składu chemicznego próbki, a decyduje tu głównie jej skład fazowy.

W związku z tym termiczna analiza różnicowa jest przede wszystkim metodą analizy fazowej, a więc ujawnia obecność poszczególnych faz w próbce. Dopiero po identyfikacji faz występujących w próbce można pośrednio wnioskować o jej składzie chemicznym. Oznaczenie metodą DTA prostych substancji, nie będących mieszaninami, nie stanowi w zasadzie większego problemu. Wyznacza się temperatury, w których na termogramie pojawiają się maksima w postaci pików ujawniających efekty cieplne. Maksima te porównuje się z danymi podanymi w literaturze dla substancji wzorcowych. Jednakże temperatura pików zależy w dużym stopniu zarówno od parametrów aparatury, jak i sposobu przygotowania próbki. Zawsze należy potwierdzać uzyskane wyniki poprzez zbadanie



1. Krzywe DTA: 1 – kalcyt, 2 – aragonit, 3 – magnezyt, 4 – gips, 5 – kwarc, 6 – anhydryt, 7 – portlandyt

1. DTA curves: 1 – calcite, 2 – aragonite, 3 – magnesite, 4 – gypsum, 5 – quartz, 6 – anhydrite, 7 – portlandite (Portland cement)

specjalnie do tego celu przygotowanej próbki wzorcowej oraz analizować wielkość i kształt pików na termogramach.

Jako ilustracja przedstawionych zagadnień mogą posłużyć badania, których celem było porównanie danych doświadczalnych z danymi zawartymi w literaturze.

Przeprowadzono analizę termiczną następujących faz (w tym konkretnym wypadku były to wzorce minerałów skałotwórczych pochodzących ze zbiorów Zakładu Mineralogii Instytutu Chemii UMK, a udostępnione przez dr St. Krażewskiego), a mianowicie: kalcytu, którego pochodzenie nie było znane, aragonitu z Miedzianej Góry koło Kielc, magnezytu z Sobótki, kwarcu z Sudetów, anhydrytu z Wieliczki i gipsu z Koronowa. Ponadto jako wzorec portlandytu przyjęto wapno długo dołowane, otrzymane z Pracowni Konserwacji Kamienia PP PKZ w Toruniu.

Badane minerały są przykładem faz najczęściej spotykanych w stwardniałych zaprawach przygotowywanych w oparciu o spoiwo powietrzne. Oznaczeń metodą TAR dokonała mgr M. Kęsy-Lewandowska. Ilustracja 1 przedstawia przebieg krzywych termicznych dla poszczególnych faz.

Tabela 1 prezentuje uzyskane efekty termiczne. Dla porównania podano wartości opisane w literaturze. Porównując dane dotyczące efektów cieplnych podawane w literaturze z rezultatami uzyskanymi za pomocą Q-derywatografu MOM stwierdzono istotne różnice między nimi.

Efekty termiczne wybranych minerałów zarejestrowane na krzywych DTA (Q-derywatograf MOM, produkcji węgierskiej)

Minerał	Znak piku	Temperatura (T_s) /°C		Przyczyna
		uzyskane wyniki	Dane opisane w literaturze *	
1	2	3	4	5
Kalcyt (CaCO_3)	-	938	860-1010	termiczna dysocjacja kalcytu $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$
Aragonit (CaCO_3)	-	448	447	przemiana polimorficzna aragonitu w kalcyt I
	-	930	897	dysocjacja termiczna kalcytu I
	-	980	860-1010	dysocjacja termiczna kalcytu II
Magnezyt (CaCO_3)	-	655	ok. 600	termiczna dysocjacja magnezytu $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$
Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	-	158	140	dehydratacja gipsu do β -półhydratu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} + 1 1/2 \text{H}_2\text{O}$
	-	198	150-180	dehydratacja β -półhydratu do anhydrytu rozpuszczalnego $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4$
	+	362	ok. 350	przemiana polimorficzna anhydrytu rozpuszczalnego do anhydrytu nierozpuszczalnego
Kwarc (SiO_2)	-	558	573	przemiana polimorficzna α -kwarcu w β -kwarc
Anhydryt (CaSO_4)	-	140	brak efektu	odparowanie wody zaadsorbowanej
Portlandyt (Ca(OH)_2)	-	520	ok. 585	rozkład termiczny portlandytu $\text{Ca(OH)}_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
	-	830	brak efektu	dysocjacja termiczna węglanu wapnia $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$

* Na podstawie:

D. Schultze, *Termiczna analiza różnicowa*. Warszawa 1974, A. Langier-Kuźniarowa, *Termogramy minerałów ilastych*. Warszawa 1967, R. Krzywobłocka-Laurów i inni, *Metody badań struktury i składu fazowego zapraw*. 1975, maszynopis.

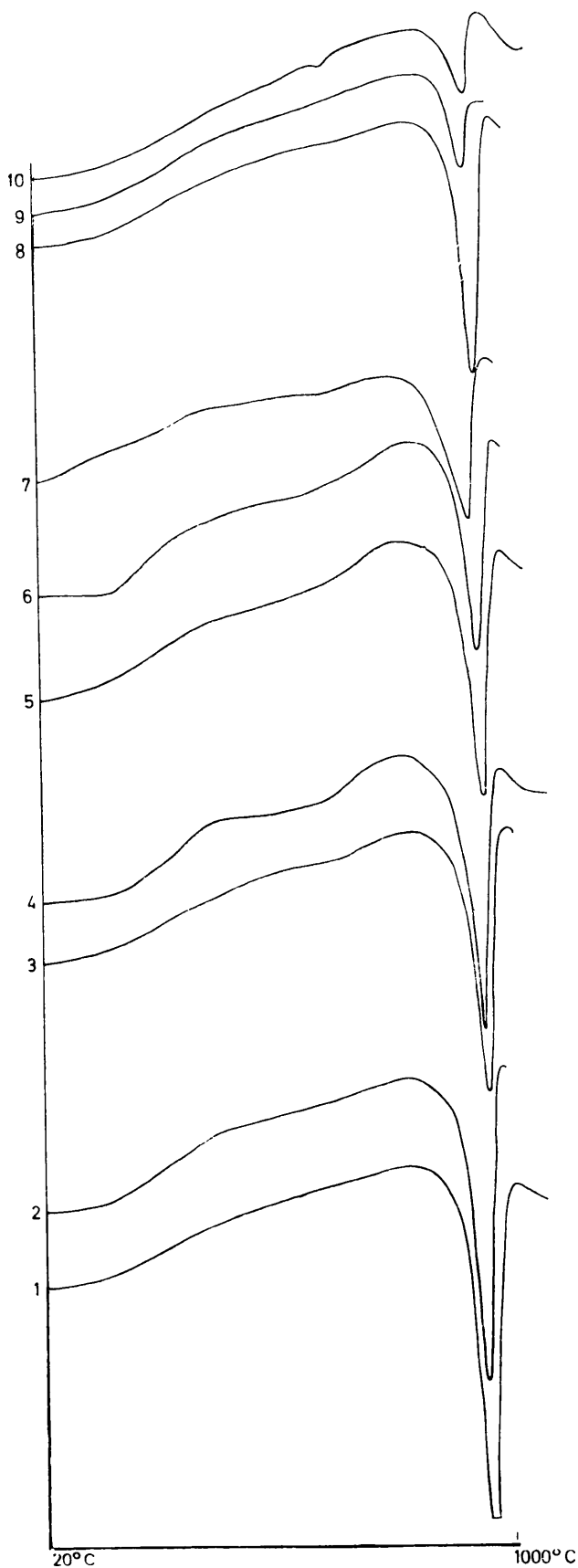
Pomimo stworzenia podobnych warunków (stopień rozdrobienia i ubicia próbek minerałów, wielkość naważki, rodzaj tygla, szybkość ogrzewania próbki) w celu zapewnienia porównywalności wyników, prawie wszystkie uzyskane w tych badaniach temperatury efektów cieplnych wykazują większe lub mniejsze odchylenia od danych zawartych w publikacjach.

Odchylenia można tłumaczyć, po pierwsze, właściwością samego przyrządu. Po drugie, różnicą w stopniu krystalizacji faz próbek badanych w Instytucie i tych, na podstawie których przygotowano dane opisane w literaturze.

Ponadto obserwując prezentowane wyniki można zauważyć, że obok aragonitu (tabela 1, ilustr. 1) w próbce tej występuje domieszka kalcytu. Podobne stwierdzenie dotyczy badanej próbki portlandytu. W wypadku mieszanin faz napotykamy na trudności w interpretacji krzywych termicznych. Po rozcieńczeniu innymi

składnikami następuje zmniejszenie się pików w porównaniu z czystą substancją bez domieszek. Również efekty cieplne mogą się pokrywać, a nawet znieść. Często w wypadku mieszanin z różnych powodów temperatury reakcji ulegają przesunięciu. Na ilustracji 2 przedstawiono zmniejszanie się efektu termicznego powstałego w wyniku rozkładu kalcytu w próbkach zapraw pochodzących z klasztoru pobenedyktynskiego w Mogilnie.

Temperatury efektów termicznych mieszczą się w przedziale temperatur rozkładu kalcytu, przy czym obserwujemy ich zmienność (880-915°C). Regułą jest, że im większa ilość innych faz, tym temperatura tego efektu termicznego jest niższa, chociaż i od tej reguły obserwowano wyjątki. Wynikały one ze stopnia wykrywania spoiwa, a więc niewątpliwie zależały od struktury zaprawy. Również gips dwuwodny w zaprawie wpływa na temperaturę efektu termicznego po-



2. Krzywe DTA dla próbek zapraw wapiennych z Mogilna
2. DTA curves for samples of lime mortars from Mogilno

3. Krzywe DTA dla próbki zaprawy wapiennej (1) i gipsowej (2)
3. DTA curves for a sample of lime (1) and gypsum (2) mortars

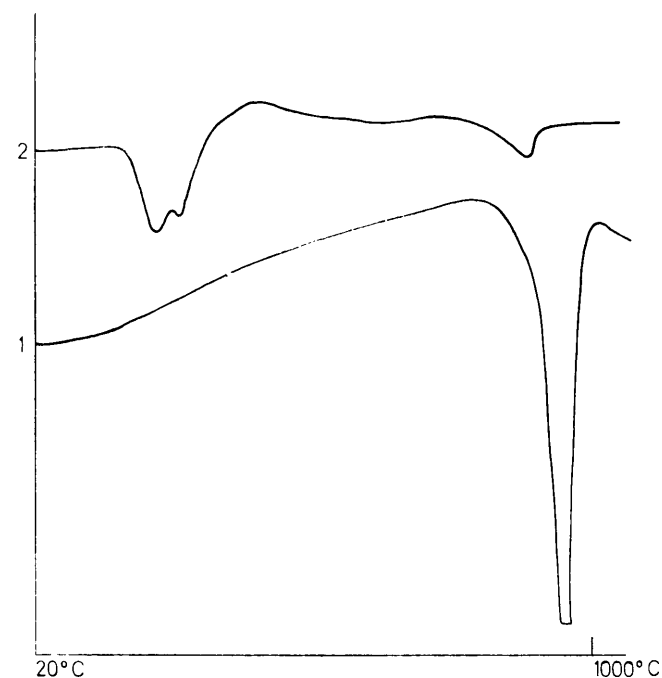
chodzącego z rozkładu kalcytu (ilustr. 3). I tak temperatura tego efektu dla zaprawy czysto wapiennej wynosi 885°C, a dla zaprawy gipsowo-wapiennej 850°C. Na uwagę zasługuje fakt nie zmieniającej się temperatury przemiany polimorficznej kwarcu, pomimo zwiększającej się wysokości pików związanej ze zwiększeniem się jego ilości w próbce³.

Drugą instrumentalną metodą ujawniającą skład fazowy badanych próbek jest metoda dyfrakcji rentgenowskiej⁴. Metoda ta polega na oświetlaniu próbek pod określonym kątem promieniami rentgenowskimi i rejestrowaniu obrazu interferencyjnego pochodzącego z odbicia tych promieni od poszczególnych płaszczyzn kryształów, tworzących poszczególne fazy. Występowanie linii dyfrakcyjnych jest charakterystyczne dla danej fazy o strukturze krystalicznej. Tak więc porównanie odległości między płaszczyznami dla badanej próbki z odpowiednimi wielkościami katalogowymi pozwala na identyfikację fazy. Metoda ta jest szczególnie przydatna w identyfikacji rodzaju materiału kamiennego, ponadto w badaniach nad technologią dawnych tworzyw pochodzenia sztucznego, jak i w badaniach przyczyn ich destrukcji.

Ale i ta metoda zawodzi, gdy zachodzi konieczność identyfikacji kilku faz, szczególnie zaś wówczas, gdy linie pochodzące od jednej fazy pokrywają się z liniami innych faz. W badaniach materiałoznawczych materiałów kamiennych zazwyczaj przeszkadza obecny w nich kwarc, który pokrywa się z liniami wielu minerałów skalotwórczych, a szczególnie z liniami krzemia-

³ S. Skibiński, M. Kęsy-Lewandowska, Wł. Domagalski, *Wyniki badań składu fazowego zapraw budowlanych pochodzących z relikwów archeologicznych rotundy oraz pierwszej fazy budowy kościoła cysterskiego w Łeknie*. Zeszyty Naukowe UAM, Poznań 1987, praca w druku; S. Skibiński, M. Kęsy-Lewandowska, *Zastosowanie...*, op. cit.

⁴ S. Skibiński, M. Kęsy-Lewandowska, Wł. Domagalski, *Wyniki badań składu fazowego zapraw...*, op. cit.



Efekty termiczne rejestrowane na DTA próbek zapraw pochodzących z obiektu pobenedyktyńskiego w Mogilnie

Nr kol. zapr.	Znak piku	Temperatura (T_s) (°C)		Przyczyna
		uzyskane wyniki	dane opisane w literaturze	
1	2	3	4	5
1	—	915	860–1010	dysocjacja termiczna węgla wapnia
2	— —	555 895	573 860–1010	Przemiana polimorficzna kwarcu dysocjacja termiczna węgla wapnia
3	— —	555 910	573 860–1010	przemiana polimorficzna kwarcu dysocjacja termiczna węgla wapnia
4	— + — —	140 328 555 905	60–200 ? 573 860–1010	odparowanie wody zaabsorbowanej prawdopodobnie rozkład substancji organicznej przemiana polimorficzna kwarcu dysocjacja termiczna węgla wapnia
5	+ — —	295 555 910	? 573 860–1010	prawdopodobnie rozkład substancji organicznej przemiana polimorficzna kwarcu dysocjacja termiczna węgla wapnia
6	— — —	120 555 900	60–200 573 860–1010	odparowanie wody zaabsorbowanej przemiana polimorficzna kwarcu dysocjacja termiczna węgla wapnia
7	+ — —	310 560 900	? 573 860–1010	prawdopodobnie rozkład substancji organicznej przemiana polimorficzna kwarcu rozkład termiczny węgla wapnia
8	— —	550 905	570 860–1010	przemiana polimorficzna kwarcu rozkład węgla wapnia
9	— + — —	80 295 555 880	60–200 ? 573 860–1010	odparowanie wody zaabsorbowanej prawdopodobnie rozkład substancji organicznej przemiana polimorficzna kwarcu rozkład węgla wapnia
10	— —	555 885	573 860–1010	przemiana polimorficzna kwarcu rozkład węgla wapnia

Tabela 3

Efekty termiczne rejestrowane na DTA zapraw wapiennych i gipsowych

Obiekt	Znak piku	Temperatura (T_s) (°C)		Przyczyna
		uzyskane wyniki	dane opisane w literaturze	
Mogilno (zaprawa murarska wapienno-piaskowa)	—	120	60–200	odparowanie wody zaabsorbowanej
	—	550	573	przemiana polimorficzna α -kwarcu w β -kwarc
	—	885	860–1010	dysocjacja termiczna kalcytu
	—	152	140	dehydratacja gipsu do β -półhydratu
	—	198	150–180	dehydratacja β -półhydratu
Pluskowęsy, sztukateria (zaprawa gipsowa)	+	340	ok. 350	prawdopodobnie przemiana polimorficzna anhydrytu rozpuszczalnego do anhydrytu nierozpuszczalnego lub/oraz spalenie części organicznych
	—	850	860–1010	dysocjacja termiczna kalcytu

nów i glinokrzemianów. Przyczyną tego jest podobna struktura tych minerałów do struktury kwarcu, z powodu występowania w nich podstawowego elementu strukturalnego, jakim jest tetraedr krzemowo-tlenowy (SiO_4)⁻⁴, oraz podobieństwa w wymiarach ugrupowań

krzemowo-tlenowych (SiO_4)⁻⁴ i glinowo-tlenowych AlO_4 /⁻⁵.

Jak już wspominałem, z punktu widzenia poznawczego istotny jest fakt, że określona struktura materiału, podobnie jak skład fazowy, jest niejako zapisem „hi-

stori” tworzywa, a mianowicie warunków jego powstania, zmian spowodowanych działaniem określonych czynników, starzenia się itp.

Zdefiniowanie struktury tworzyw architektonicznych nie jest łatwym zadaniem. Zakres znaczeniowy tego słowa nadal przechodzi ewolucję. Słownictwo konserwatorskie definicję struktury przejęło z petrografii, przy czym temu pojęciu nadaje się niestety różne znaczenia. Nie wdając się w szczegółowe rozważania, pojęcie struktury zdefiniuję jako stopień krystaliczności, kształt, wielkość oraz rozmieszczenie poszczególnych elementów składowych materiału. Rozwój metod badawczych pozwolił na obserwację coraz to mniejszych elementów strukturalnych, co w konsekwencji doprowadziło do podziału struktury na makrostrukturę, mezostrukturę i mikrostrukturę, w zależności od sposobu obserwacji.

Makrostruktura to wszystkie cechy budowy tworzywa, które można rozpoznać gołym okiem lub za pomocą lupy powiększającej do 15 razy. Makrostruktura tworzyw architektonicznych wpływa na wiele podstawowych ich właściwości, takich jak wytrzymałość, wodoprzepuszczalność i inne.

Mezostrukturę tworzyw rozpoznaje się pod mikroskopem optycznym. Wymiary elementów mezostruktury zawierają się w granicach 0,02 mm do 2 mm.

Mikrostruktura materiałów kamlennych może być rozpoznawana za pomocą analizy rentgenowskiej lub pod mikroskopem elektronowym. W badaniach tworzyw architektonicznych najczęściej wykorzystywany jest skaningowy (analizujący) mikroskop elektronowy, a obecnie, w celu rozszerzenia jego możliwości badawczych, często jest on wyposażony w odpowiednie instrumenty badawcze – np. w mikrosondę rentgenowską.

Analiza za pomocą mikrosondy rentgenowskiej polega na bombardowaniu mikroobszaru badanego materiału strumieniem elektronów, podczas którego wysyła on charakterystyczne promieniowanie rentgenowskie. Obserwacja tego promieniowania dostarcza informacji o rodzaju i koncentracji pierwiastków w badanym punkcie próbki. Jeżeli strumień elektronów jest „nieruchomy” i koncentruje się na jednym punkcie, to na ekranie lampy oscyloskopowej otrzymuje się obraz powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków, natomiast przy przesuwaniu się strumienia elektronów wzdłuż wybranej linii uzyskuje się obraz liniowego rozmieszczenia pierwiastków. Co prawda za pomocą tego urządzenia otrzymujemy skład pierwiastkowy, a nie fazowy, ale jego znajomość znacznie ułatwia interpretację obrazów faz wchodzących w skład otrzymywanych za pomocą współpracującego z mikrosondą mikroskopu skaningowego.

Ze względu na stopień uporządkowania strukturę tworzyw można podzielić na: amorficzną, nematyczną, smektyczną oraz krystaliczną. Tworzywa o strukturze amorficznej charakteryzują się zupełnym brakiem zorganizowania w rozmieszczeniu atomów, cząsteczek lub większych elementów strukturalnych, mają one możliwość wykonywania dowolnych ruchów translacyjnych i rotacyjnych. W materiałach o tej strukturze nie stwierdza się istnienia układów powtarzalnych, chociaż możliwe jest grupowanie się atomów i jonów wokół określonych centrów. Jest to tzw. uporządkowanie bliskiego zasięgu, nazwane tak dla odróżnienia od uporządkowania dalekiego zasięgu, występującego w strukturach krystalicznych. Badaniem uporządkowania bliskiego zasięgu zajmuje się spektroskopia w podczer-

wieni. Metoda ta wykorzystuje zjawisko selektywnej absorpcji promieniowania podczerwonego (IR) przez różne substancje. Spektroskopia w podczerwieni umożliwia więc badanie uporządkowania bliskiego zasięgu, a nie struktur krystalicznych, ponieważ struktury krystaliczne wywierają mały wpływ na drgania rejestrowane na widmach absorpcyjnych. Ilustracja 4 przedstawia widma w podczerwieni faz występujących w tworzywach pobranych podczas prac archeologicznych w Łeknie w 1985 r. Widmo IR oznaczone I (ilustr. 4A) charakterystyczne było dla próbek czysto gipsowych, pobranych z fundamentów rotundy. Widmo IR oznaczone II (ilustr. 4B) identyfikuje fazy obecne w zaprawach pochodzących z relikwów architektonicznych kościoła cysterskiego, a widmo IR oznaczone III (ilustr. 4C) – fazy wchodzące w skład gliny, której użyto do izolacji murów kościoła od wody gruntowej. Badania za pomocą spektralnej analizy w podczerwieni pozwoliły na szybkie wyróżnienie w tym obiekcie grup typologicznych zapraw o zbliżonym składzie fazowym. Grupy te związane są z okresem powstawania określonych partii fundamentów i murów budowli w Łeknie. Struktura krystaliczna materiału wykazuje najwyższy stopień uporządkowania atomów i cząsteczek w przestrzeni, które mają określone położenie w trójwymiarowej sieci przestrzennej.

Różnica między strukturami: amorficzną, nematyczną, smektyczną i krystaliczną polega jedynie na zasięgu uporządkowania elementów strukturalnych i praktycznie jest ustalona umownie. Zależy ona w dużym stopniu od rodzaju użytego w badaniach narzędzia. W związku z powyższym np. makrostruktura danego tworzywa może być amorficzna, ale już mezostruktura – krystaliczna.

Podsumowując powyższe rozważania można stwierdzić że brak dobrej znajomości zakresu stosowania poszczególnych metod znacznie ogranicza praktyczne wykorzystanie wyników przeprowadzonych badań. Dla ilustracji przedstawionych wyżej zasad postępowania analitycznego w badaniach materiałoznawczych tworzyw architektonicznych przytoczę wyniki badań materiału ceramicznego pochodzącego z renesansowego pieca kaflowego z Dworu Artusa w Gdańsku⁵, z fortu „Donjon” w Srebrnej Górze (XVIII w.)⁶ i nagrobka Carla (Hauptmana) w Szklarskiej Porębie (XX w.)⁷. Stosowana aparatura i warunki poszczególnych oznaczeń:

– termiczna analiza różnicowa: Q-derywatograf MOM, produkcji węgierskiej (TAR)

Warunki oznaczeń:

naważka: ok. 1 g próbki w tyglu ceramicznym

czułość TG: 100 mg

czułość DTA: 250 μ V

czułość DTG: 250 μ V

atmosfera: powietrze

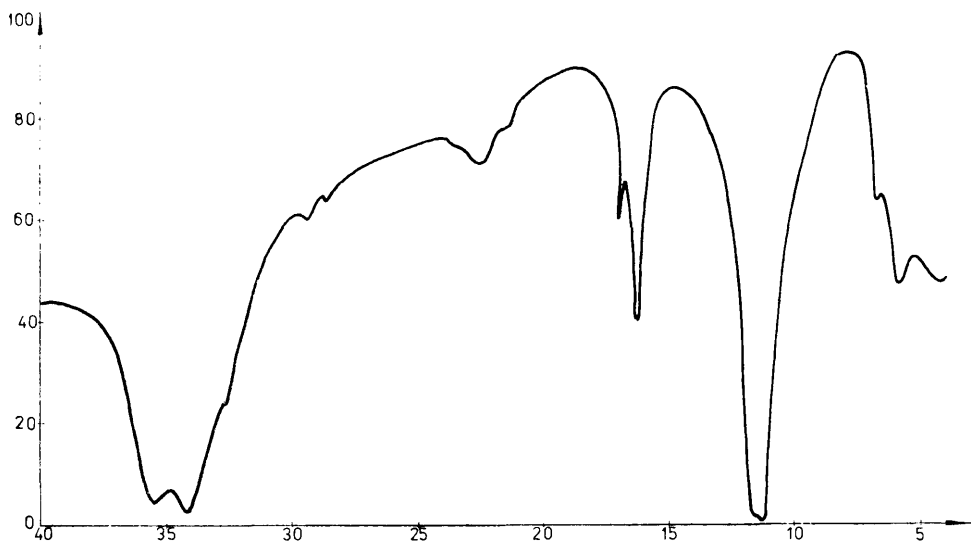
zakres pomiarowy temperatur: 20–1000°C

Oznaczeń dokonała mgr M. Kęsy-Lewandowska z Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK.

⁵ Badania wykonałem w latach 1984–1986 na zlecenie Konserwatora Miasta Gdańska w ramach „Sztuki Polskiej” – Oddział Gdańsk.

⁶ Badania wykonałem w latach 1986–1987 na zlecenie PZ „Renopol” Legnica.

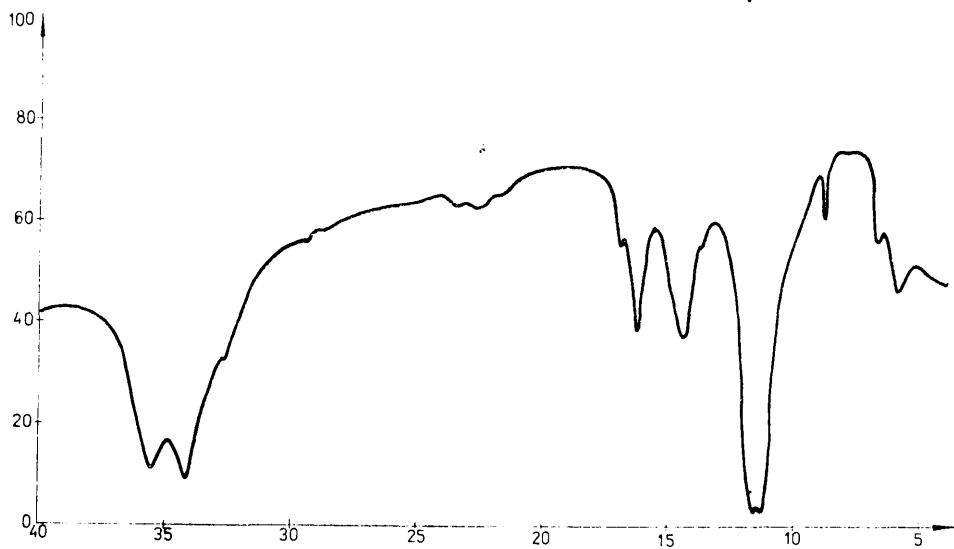
⁷ Badania wykonałem w roku 1983 na zlecenie PP PKZ – Oddział Toruń.



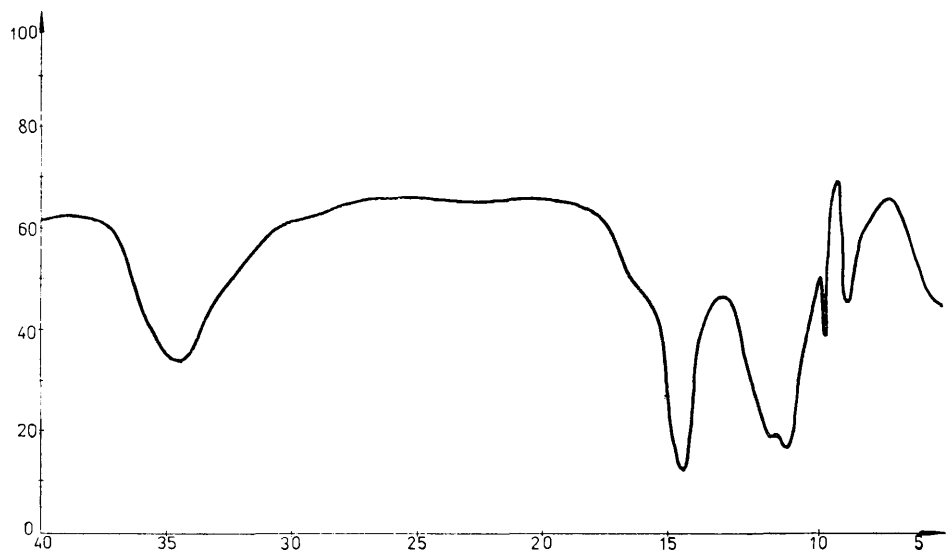
4.. Widmo w podczerwieni faz występujących w materiałach budowlanych obiektu w Łeknie: A – zaprawa anhydrytowa, B – zaprawa wapienno-gipsowa, C – glina z fundamentów

4. Spectrum in infra-red radiation of phases taking place in building materials used in a structure in Łekno: A – anhydrite mortar, B – lime and gypsum mortar, C – clay from the foundations

A



B



C

5. Kafel portretowy z pieca z Dworu Artusa w Gdańsku

5. A portrait tile from the stove in in Arthus' Court in Gdańsk



– dyfrakcja rentgenowska: dyfraktometr rentgenowski DRON-1, produkcji ZSRR (RTG)

Warunki oznaczeń:

preparat proszkowy nieorientowany

promieniowanie: CuK

napięcie prądu: $U = 42 \text{ kV}$

natężenie prądu: $I = 20 \text{ mA}$

układ kolimacyjny szczelinowy:

– szczeliny wejściowe: 2 mm i 2 mm

– przesłona przedlicznikowa: 1 mm

licznik: scyntylicyjny

Oznaczenia wykonał mgr J. Rauchfleisch z Pracowni Aparatury Unikalnej Instytutu Chemii UMK.

– spektrofotometria w podczerwieni: Specord IR-75, produkcji NRD

Warunki oznaczeń:

metoda pastylek w KBr

stężenie substancji badanej w KBr: 0,5 mg : 50 mg KBr
przesłona: 3

czas rejestracji: 11 min.

zakres rejestracji: $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$

Badania wykonał mgr Wł. Domagalski z Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK.

– mikroskopia skaningowa: mikroskop skaningowy Novoscan 40, produkcji RFN (SEM)

Warunki oznaczeń:

świeże przełamy dekorowane złotem

Badania wykonał mgr J. Szatkowski z Instytutu Fizyki UMK.

– mikrosonda elektronowa – JEOL 50 A, produkcji japońskiej

Warunki oznaczeń:

technika zdjęć przełamów

napięcie przyspieszające: 50 kV

prąd absorbowany: $2 \times 10^{-8} \text{ A}$

Oznaczenia przeprowadził mgr K. Józwiak z Instytutu Metaloznawstwa Politechniki Poznańskiej.

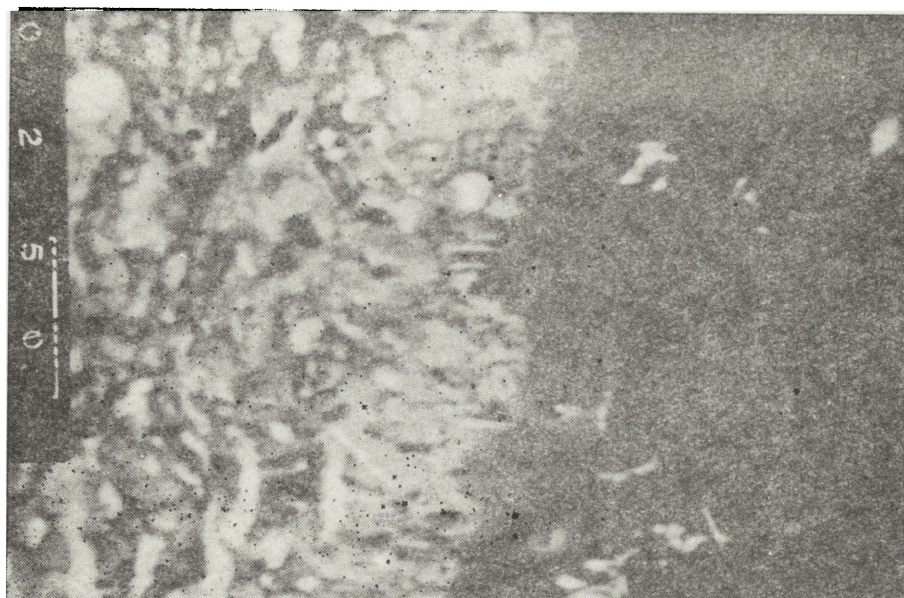
Badania uzupełniono oznaczeniami za pomocą mikroskopu optycznego lub polaryzacyjnego (analiza petrograficzna – dr St. Krażewski, Instytut Chemii UMK) oraz przy zastosowaniu spektroskopii widmowej (spektrometr przyzmatyczny Q-24, produkcji NRD – doc. dr hab. A. Grodzicki, Instytut Chemii UMK).

Sposób pobierania próbek do badań, ich przygotowanie oraz interpretację wyników dla potrzeb materiałoznawczych opracował autor.

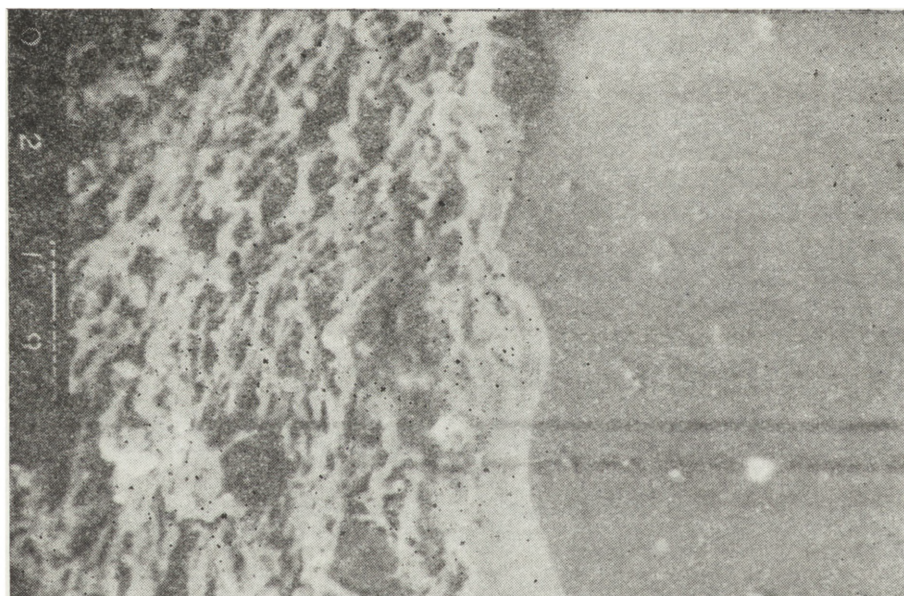
Omówienie wyników badań

I. Piec z Dworu Artusa, Gdańsk

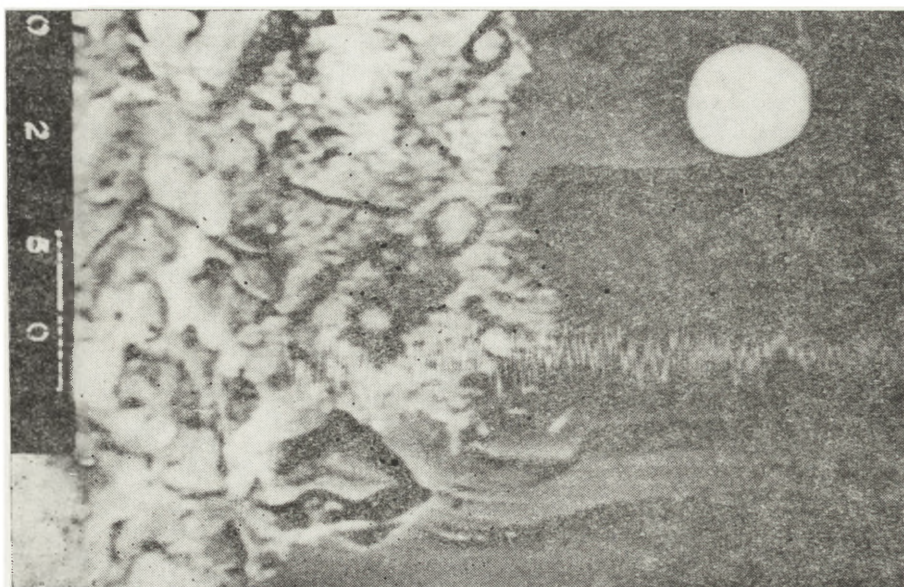
Badania ceramicznych kafli z renesansowego pieca z Dworu Artusa podjęto w celu określenia rodzaju materiałów zastosowanych do ich wykonania oraz w



A



B



C

6. Mikrostruktura na granicy angoby (z lewej strony) i szkliwa (z prawej strony): A – szkliwo barwy ciemnego brązu, B – szkliwo barwy zielonej C – szkliwo barwy ciemnego brązu

6. Micro-structure on the border of engobe (on the left side) and glazing (on the right side): A – dark-brown glazing, B – brown glazing, C – dark-brown glazing

celu określenia ich budowy technologicznej i warunków wypalania.

Głównym twórcą pieca był Georg Stelzener. Piec wznoszono od listopada 1545 r. do marca roku następnego. Tworzy on bryłę wieżową wysokości 12 metrów, której podstawę stanowi kamienny cokół o boku długości 2,5 m. Obiekt ten składa się z pięciu kondygnacji, zwieńczonych silnie wysuniętym gzymsem oraz trzema półkolistymi nadstawkami z herbami Gdańska, Prus Królewskich i Polski. Wyróżnić można dwie zasadnicze części pieca. Dolna składa się z trzech kondygnacji wykonanych z kaflí portretowych o wymiarach 29,5 cm × 24,5 cm, polichromowanych, pokrytych szkliwem. Górną kondygnację tworzą dwa poziome kaflí o wymiarach 54 × 33 cm i 43 × 25 cm z pełnowymiarowymi przedstawieniami alegorycznymi⁸ (fot. 5). Próbkí kaflí do badań wytypowała mgr E. Kilarzka z Muzeum Narodowego w Gdańsku.

Przedstawione poniżej badania miały rozstrzygnąć przede wszystkim budowę technologiczną kaflí oraz posłużyć do określenia postępowania konserwatorskiego przy odtwarzaniu kaflí brakujących, a więc dać odpowiedź, czy przy rekonstrukcji odtwarzać kaflé drogą ich wypalania, czy też odtworzenia ich w materiale zastępczym.

Szczególnie dużo informacji o pochodzeniu materiału oraz technologii wykonania czerepu dostarczyła analiza dyfrakcji rentgenowskiej przeprowadzona po badaniach makroskopowych i przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego.

Cechą charakterystyczną rentgenogramów próbek czerepu są silne refleksy pochodzące od fazy o strukturze krystalicznej – kwarcu (linie 4,24, 3,33, 2,45, 2,29, 2,24, 2,19, 3,13, 1,98, 1,81, 1,67). Na podstawie następujących linii: 3,65, 2,68, 2,51, 2,19, 1,81, 1,69, stwierdzono w jednej z próbek również fazę krystaliczną – hematyt. Ponadto zidentyfikowano w niektórych badanych próbkach następujące fazy: anortyt (linie: 6,46/6,43) – 4,70 – 3,99 – 3,80 (3,79) – 3,21/3,20/ – 2,50 – 2,13), małe ilości rutyłu (linie: 3,23, 2,51, 1,67/1,66) i brukitu (linie: 4,48 – 2,89), fazy ilastej z grupy hydromik, prawdopodobnie hydromiki dioktaedrycznej 2:1 (linie: 10,1 – 5,04/5,01) – 3,33 – 2,50/ oraz tylko w jednej z próbek fazę fosterytu – 3,91 – 3,75 – 3,51.

Analiza dyfrakcyjna (RTG) potwierdziła wyniki analizy mikroskopowej wykonanej przy zastosowaniu mikroskopu klasycznego oraz spektralnej analizy widmowej w odniesieniu do następujących faz: β-kwarcu, hematytu, rutyłu, brukitu, anortytu i illitu.

Wyniki dyfrakcji rentgenowskiej nie wskazują jednakże na występowanie w czerepie fazy mullitu, jak również i – w istotnych ilościach – fosterytu (2MgO·SiO₂).

Na podstawie powyższych wyników analiz można z dużym przybliżeniem określić przedział temperatur, w których był wypalany czerep. Skład fazowy produktów wypalania glin ceramicznych uwarunkowany jest ich składem fazowym (w tym wypadku mineralnym).

Z dużym prawdopodobieństwem możemy założyć, że w skład glin do wypalania kaflí z pieca w Gdańsku wchodził głównie illit i ewentualnie montmorillonit. Illity powstają w środowisku zasobnym w sól i potas⁹, z czego należy wnosić, że surowce plastyczne zastosowane do wykonania badanych kaflí pochodziły z terenów nadmorskich, a nie były importowane z głębi kraju.

Również pisemne przekazy potwierdzają, że piec zbudowano na terenie Gdańska. W związku z tym gliny, które posłużyły do wykonania kaflí, można zaliczyć do tzw. glin hydrolytycznych. Przy wypalaniu tego rodzaju glin obserwuje się wczesne spieknięcie, dzięki tworzeniu się cienkiej tazy szkła wewnątrz sieci krystalicznej wskutek obecności jonów potasu, magnezu i żelaza. Jak wynika z danych doświadczalnych opisanych w literaturze¹⁰, do temperatury 1000°C na dyfraktogramach nie obserwuje się żadnych zmian, które mogłyby świadczyć o pojawieniu się nowych faz sztucznych o strukturze krystalicznej. W temperaturze 1100°C pojawia się spinel żelazowy i magnezowy. W temperaturze 1150°C po 40 minutach nagrzewania, obserwuje się rozkład tazy spinelów i pojawienie się słabych linii mullitu. W temperaturze ok. 1200°C następuje całkowite stopienie masy ceramicznej i utworzenie dobrze ujawniających się na dyfraktogramie tazy spinelu i mullitu.

Ponieważ podczas badań czerepu pieca nie stwierdzono na rentgenogramach fazy spinelu i mullitu, to możemy z dużym prawdopodobieństwem powiedzieć, że wypalanie kaflí prowadzono w temperaturach poniżej 1100°C, a więc w temperaturach, w których tworzenie się spinelu i mullitu jest zaledwie zapoczątkowane.

Zakładając, że zidentyfikowany na rentgenogramie anortyt jest fazą sztucznie wytworzoną, to temperaturę wypalania kaflí można określić na 1050–1100°C. W tej temperaturze możemy otrzymać omawianą tazę z krzemianów i glinianów.

Jednocześnie wiedząc, że fosteryt (2MgO·SiO₂) faza stwierdzona w jednej z próbek, tworzy się w temperaturze 1099°C, to należy określić, że maksymalna temperatura wypalania kształtowała się w granicach 1050–1100°C.

W tym miejscu trzeba zwrócić uwagę na obecność na niektórych dyfraktogramach linii 10,1 – 5,04 (5,01) – 3,33 – 2,50 pochodzących niewątpliwie od hydromiki. Linia dyfrakcyjna 10,1 utrzymuje się jedynie do temperatury 900°C. Przyczynę obecności tych linii tłumaczy się w sposób następujący: powierzchnia kaflia poddana była, z obawy przed „rozplynięciem się” wyrobu (niska temperatura spieknięcia illitów), krótkotrwałemu działaniu temperatur 1050–1100°C i dlatego anortyt i fosteryt tworzył się w podanym zakresie temperatur. Wnętrze kołnierza czerepu nie nagrzewało się do temperatury 1050–1100°C, lecz tylko do temperatury – jak można wnioskować z powyższego – 800–900°C (powodem jest mała przewodność cieplna glin) i dlatego na niektórych dyfraktogramach obecne są linie hydromiki. Za powyższym może przemawiać również brak „dźwięku” kaflí.

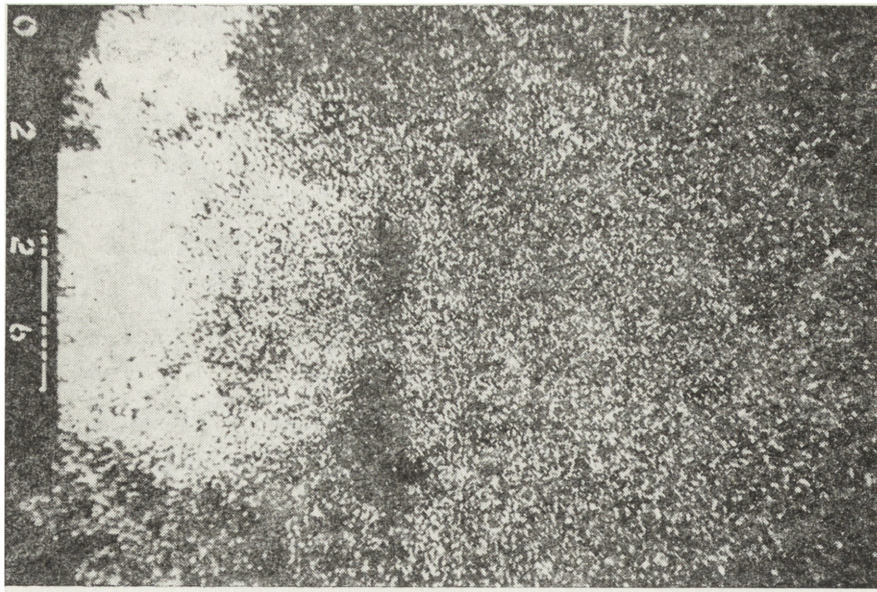
Ponadto istotny jest tu fakt, że hydromiki po ogrzaniu ulegają procesowi rehydratacji, jeżeli temperatura tego procesu nie przekroczy 800–900°C. Proces rehydratacji jest szczególnie groźny dla obiektu, ponieważ powoduje zwiększenie objętości tej fazy, co zawsze prowadzi do uszkodzenia kafla.

Na powyższy skład fazowy czerepu miało wpływ środowisko wypalania. Środowisko redukcyjne przyspiesza tworzenie się anortytu i rozpad żelazianów. Środowisko redukcyjne pieca podczas wypalania glin hydro-

⁸ E. Kilarzka, *Renesansowy piec w Dworze Artusa w Gdańsku*. „Spotkania z Zabytkami” 1984, nr 3, s. 58–59.

⁹ L. Stoch, *Minerały ilaste*. Warszawa 1974.

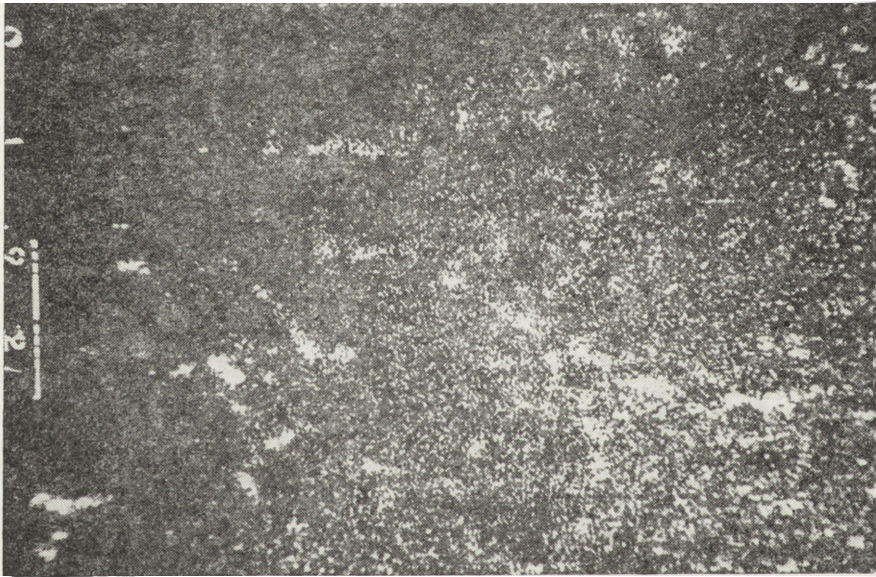
¹⁰ A. I. Augustynik, *Ceramika*. Warszawa 1980; L. Stoch, *Minerały ilaste*, op. cit.



7. Rozkład pierwiastków na granicy angoba-szkliwo: A – rozkład stężenia potasu, B – rozkład stężenia wapnia, C – rozkład stężenia krzemu, D – rozkład stężenia ołowiu, E – rozkład stężenia cyny, F – rozkład stężenia żelaza

7. Distribution of elements on engobe-glaze interface: A – distribution of potassium concentration, B – distribution of calcium concentration, C – distribution of silicon concentration, D – distribution of lead concentration, E – distribution of tin concentration, F – distribution of iron concentration

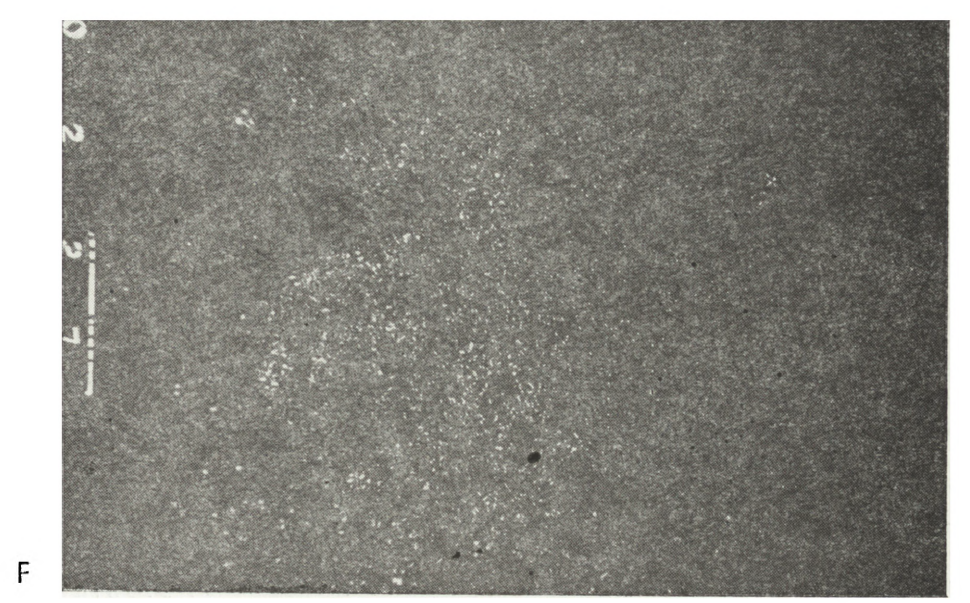
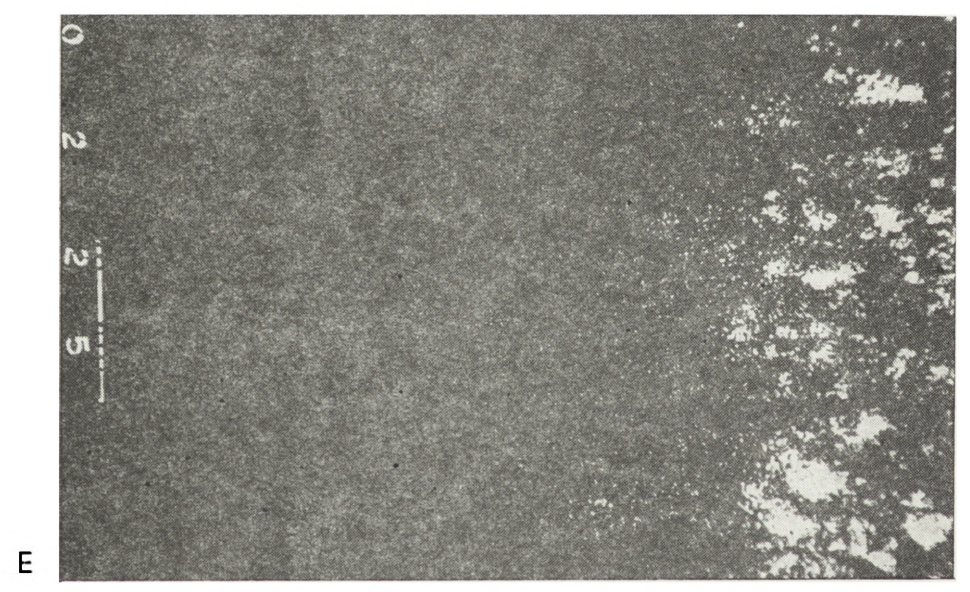
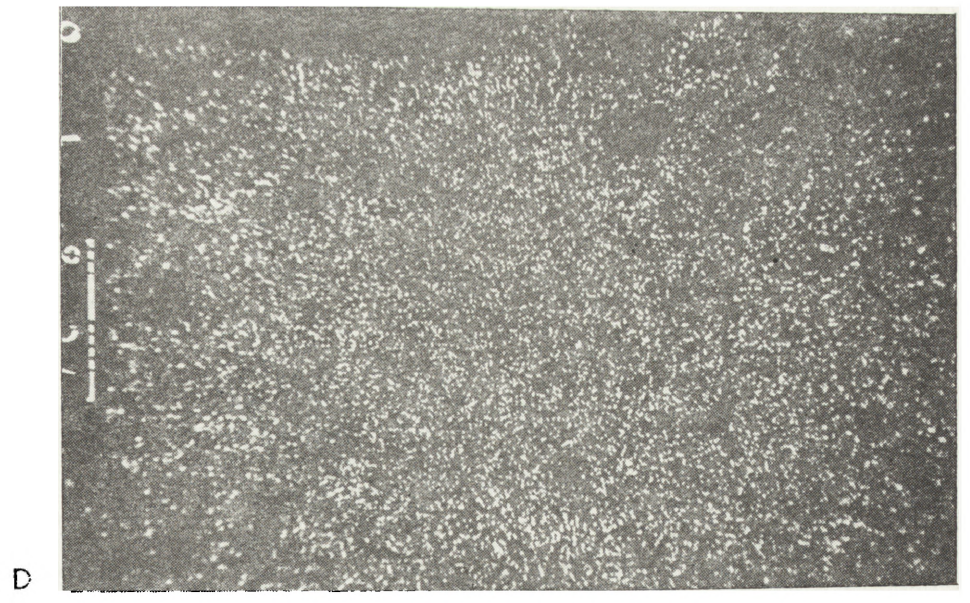
A



B



C



mikowych przesuwają o 80–100°C reakcje egzotermiczne w porównaniu ze środowiskiem utleniającym. Tworzenie się fazy szkła w glinach hydrolytycznych rozpoczyna się co najmniej od temperatury 700°C, ale intensywne pojawienie się tych faz zaczyna się od temperatur wyższych o 150–200°C, czyli 850–950°C.

Z rozważań tych wypływa wniosek, że dolna temperatura wypału kształtowała się na poziomie 900–950°C. Należało też odpowiedzieć na pytanie, czy do polichromii opracowania malarskiego zastosowano farby ceramiczne czy szklivo barwne. W badaniach warstwy malarskiej zastosowano między innymi rentgenowską analizę spektralną w mikroobszarach (mikrosonda elektronowa).

Obserwowano powierzchnie przełamów na granicy szklivo-angoba. Wyniki badań pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- mikrostruktura angoby wykazuje charakter nematyczno-smektyczny, a szklivo – amorficzny (fot. 6A, B, C),
- angoba zawiera pierwiastki o średniej liczbie atomowej, niższej od szkliva,
- angoba zawiera dwu-, trzykrotnie więcej potasu niż szklivo (fot. 7A),
- szklivo zawiera kilkakrotnie więcej wapnia niż angoba (fot. 7B),
- zawartość krzemu w szkliwie i angobie jest zbliżona, z niewielką przewagą w angobie (fot. 7C),
- zawartość ołowiu jest zawsze większa w szkliwie niż w angobie (fot. 7D),
- zawartość manganu, kobaltu i miedzi jest większa w szkliwie,
- zawartość żelaza jest zmienna.

Wyniki badań angoby i szkliva zostaną omówione szerzej w oddzielnej publikacji.

Na podstawie wymienionych badań ustalono, że zastosowana angoba jest tzw. angobą topnikową, przy czym topnikami były tlenki metali alkalicznych. Zastosowanie topników wpływało na uzyskanie „lekkiego” rozplywania się angoby podczas wypalania, dzięki czemu uzyskano efekty „zatartych konturów”. Ten rodzaj angoby, stosowany jako podkład przy malowaniu podszklivnym, wyrównuje skurczliwość czerepu i szkliva.

Natomiast w celu zmiany temperatury barwy szkliva białego, niebieskiego i brązowego stosowano podmalowanie angobą, ale o większej zawartości związków żelaza niż zwykle miało to miejsce na innych płaszczynach (fot. 7F).

Zastosowane szklivo to szklivo łatwo topliwe (miękkie), którego temperatura topnienia mogła zawierać się w granicach sS 07a–01a (tzn. maksymalnie 960–1080°C).

Stosowano zmienne ilości CaO jako topnika. Kwarc zastępowano w miarę potrzeby SnO₂ (fot. 7E). Obok tlenku ołowiu (PbO) stosowano następujące tlenki barwiące: tlenek manganu (barwa brązowa), tlenek kobaltu (barwa niebieska do czarnoniebieskiej), tlenek miedziowy (barwa zielona, zielono-niebieska), tlenek żelazawy (barwa żółta, żółto-brązowa do czerwonej).

Prawdopodobnie szklivo wypalano w środowisku utleniającym.

Niekorzystnym zjawiskiem jest niekiedy mała przyczepność angoby do czerepu, spowodowana zbyt małą zawartością wapnia w czerepie. Próbowano zaradzić temu zjawisku stosując angobę topnikową. Równie nie-

korzystnym zjawiskiem jest różna mikrostruktura angoby (smektyczno-nematyczna) i szkliva (amorficzna), spowodowana zmiennym, różnym składem fazowym, a także różną temperaturą wypału (fot. 6).

Podsumowując powyższe wyniki badań stwierdzono, że kafle pieca renesansowego w Dworze Artusa to kafle typu glinianego (typ najprostszy), przygotowane w oparciu o gliny hydrolytyczne o małej zawartości wapnia. Stąd też, że względu na konieczność wyrównania naprężeń, angoba zawierała mało wapnia (fot. 7B). Angobowanie przeprowadzono angobami topnikowymi, stosując do zmiany temperatury barwy szkliva podmalowanie angobą o zwiększonej zawartości tlenku żelaza. Końcowe opracowanie malarskie wykonano w oparciu o szklivo łatwo topliwe, miękkie, cynowo-olowiowe¹¹. Z uwagi na skomplikowaną technologię wypalania i zdobienia kafli zrezygnowano z rekonstrukcji kafli na drodze ich wypalania.

II. Fort „Donjon”, Srebrna Góra koło Żabkowic Śląskich

Celem podjętych badań było między innymi wyjaśnienie przyczyn destrukcji ceramiki budowlanej użytej do budowy fortu „Donjon”. Ostateczny projekt umocnień w Srebrnej Górze opracował Ludwig von Regeler (1726–1792). Projekt ten wraz z kosztorysem zatwierdzono w kwietniu 1765 r. Obejmował on umocnienie grzbietu górskiego na znacznej długości, z głównym jądrem oporu nazywanym wówczas „donjonem”. W ciągu trzech lat od zatwierdzenia projektu zbudowano centralne dzieło – „donjon”. Ten najwyższy wykonany z cegły czerwonej obiekt obronny złożony jest z czterech ogromnych baszt nazywanych tu wieżami, trzech krótkich kurtyn i skierowanego ku wschodowi czworokątnego dzieła zwanego redanem.

Jeszcze przed oddaniem twierdzy do użytku części drewniane zaczęły butwieć. Rozwinął się na nich grzyb. Następnie, w różnych okresach, obiekt był wielokrotnie naprawiany¹². Bezspornie podstawowymi czynnikami niszczącymi obiekt są dziś: woda, głównie opadowa i kondensacyjna, oraz specyficzne warunki klimatyczne.

Generalnie na stan zachowania fortu „Donjon” wpłynął sposób użytkowania obiektu (m.in. obiekt ten stanowił poligon artyleryjski i saperski), działanie roślinności, a przede wszystkim brak systematycznie prowadzonych prac remontowych.

O trwałości obiektu decyduje jednak zawsze sposób dostosowania właściwości materiałów budowlanych oraz rozwiązań technicznych do określonych warunków klimatycznych i geograficzno-geologicznych. Zbadano cegłę „starą”, to jest pochodzącą najprawdopodobniej z okresu budowy obiektu, oraz „nową”, której użyto do oblicowania dziedzińca fortu prawdopodobnie na przełomie XIX i XX w. Cegła „nowa” nie wykazywała makroskopowo widocznych zmian destrukcyjnych.

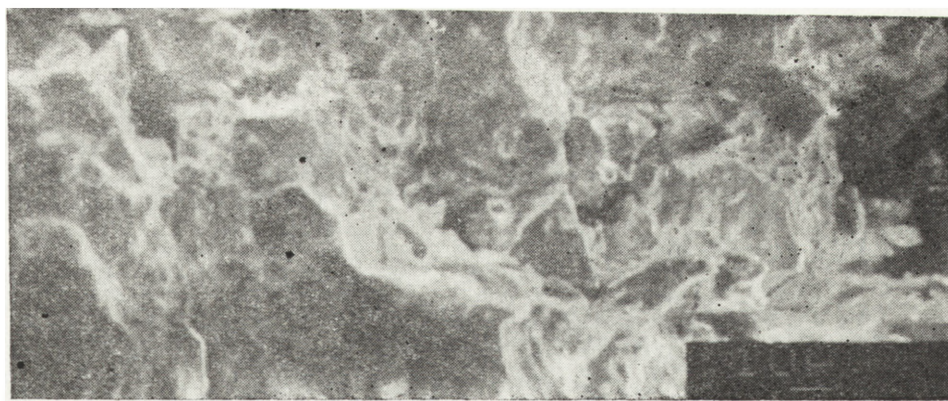
¹¹ S. Skibiński, *Badania materiału ceramicznego pieca w Dworze Artusa*, maszynopis w posiadaniu Miejskiego Konserwatora Zabytków w Gdańsku. W badaniach udział brali: dr St. Krażewski (mikroskopia optyczna), doc. dr hab. A. Grodzicki (spektrografia widmowa), mgr J. Rauchfleisch (dyfrakcja rentgenowska), mgr K. Józwiak (mikrosonda elektronowa) oraz technik D. Mruk. Autor korzystał z uwag kierownika prac konserwatorskich pieca – mgr M. Rudy z Instytutu Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK, mgr E. Kilarskiej – kustosa w Muzeum Narodowym w Gdańsku oraz mgr M. Zakrzewskiej – konserwatora.

¹² T. Broniewski, *Srebrna Góra*, Wrocław 1974.

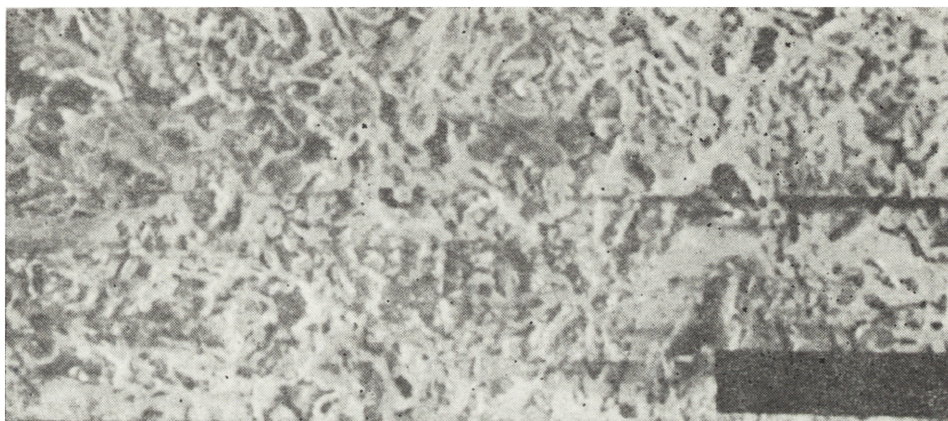
8. Mikrostruktury ceramiki z fortu „Donjon”: A – cegła „stara”, B – cegła „nowa”

8. Microstructures of ceramics in „Donjon” stronghold: A – „old bricks”, B – „new bricks”

A



B



Na podstawie przeprowadzonych analiz (metodą dyfrakcji rentgenowskiej)¹³ stwierdzono występowanie następujących faz:

Cegła „stara” zawiera β -kwarc, hematyt, najprawdopodobniej krystalobalit, leucyt i spinel. Nie zauważono linii dyfrakcyjnych charakterystycznych dla mullitu. W związku z powyższym temperaturę wypalania określono na około 950–1000°C. Ponadto identyfikowano linie charakterystyczne dla minerałów grupy montmorillonitu. Można więc wnosić, że niektóre fazy obecne w cegle „starej” ulegają powolnej rehydratacji. Mechanizm tego procesu na tym etapie badań nie został wyjaśniony.

Natomiast cegła „nowa” zawierała następujące fazy: β -kwarc, hematyt, spinel i często mullit. Tylko w jednym wypadku (na 5 badanych) stwierdzono linie charakterystyczne dla tworzącego się ponownie pierwotnego minerału ilastego. Obecność w cegle „nowej” faz spinelu oraz mullitu świadczy o tym, że temperatura wypalania była nieco wyższa i kształtowała się w granicach 1000–1100°C.

Powyższe wyniki potwierdziła przeprowadzona analiza termiczna. Na podstawie badań za pomocą mikroskopu skaningowego stwierdzono odmienne mikrostruktury cegły „starej” i „nowej”.

Zdjęcie 8A prezentuje mikrostrukturę, której cechą charakterystyczną jest jej struktura amorficzna. Obserwowane są pory, a poszczególne „warstwy” tworzywa nie łączą się ze sobą. Natomiast fazy widoczne na zdjęciu 8B przeplatane są formami „niciowatymi” uszczelniającymi pory (mikrostruktura smektyczna). Powyższa struktura ceramiki „nowej” tłumaczy oznaczo-

ną wcześniej jej niższą porowatość otwartą i nasiąkliwość zwykłą w porównaniu z ceramiką „starą”. Prezentowane powyżej wyniki pozwoliły na ujawnienie poważnej wady technologicznej cegieł użytych pierwotnie do budowy fortu, a mianowicie zbyt niską temperaturę jej wypału. Fakt ten powoduje prawdopodobnie jej ponowną rehydratację, prowadząc do dezintegracji struktury, a tym samym do obniżenia jej wartości technicznej¹⁴.

W związku z powyższym przeprowadzone badania pozwoliły na uściślenie przyczyn destrukcji ceramiki budowlanej twierdzy w Srebrnej Górze. Ponadto wykazały, że obok znanych przyczyn niszczenia tego rodzaju obiektów należy zbadać proces rehydratacji produktów wypalania ceramiki oraz określić sposoby powstrzymania tego niekorzystnego procesu. Badania tego problemu są kontynuowane.

III. Nagrobek Carla Hauptmanna, Szklarska Poręba Dolna

Nagrobek Carla Hauptmanna znajdował się w Szklarskiej Porębie Dolnej (woj. jeleniogórskie) na cmenta-

¹³ S. Skibiński, *Badania materiału ceramicznego oraz zapraw pochodzących z fortu „Donjon – Srebrna Góra*. W badaniach udział brali: mgr J. Rauchfleisch (dyfrakcja rentgenowska), mgr J. Szatkowski (mikroskopia skaningowa), mgr M. Kęsy-Lewandowska (termiczna analiza różnicowa) oraz technik D. Mruk. Autor korzystał z uwag mgr inż. arch. L. Wojczyńskiego, mgr inż. arch. Engla i mgr inż. A. Warzeńczaka z PZ „Renopol” w Legnicy.

¹⁴ Dokumentacja konserwatorska, Toruń 1983, opr. mgr K. Kałamska-Liszcz. PP PKZ Oddział w Toruniu.

rzu poewangelickim, usytuowanym na południe od kościoła. Autorem nagrobka jest Hans Poelzig. Wykonano go w 1925 r.¹⁵

Jest to obiekt ceramiczny, pokryty od frontu szkliwem w różnych odcieniach zieleni.

Celem przeprowadzenia badań było określenie budowy technologicznej ceramiki zastosowanej do wykonania nagrobka, określenie warunków wypalania oraz ewentualnych zagrożeń dla tego obiektu związanych z niewłaściwym doborem surowców lub też wadliwie przeprowadzonym procesem technologicznym czy też oddziaływaniem czynników korozyjnych.

Badana ceramika miała barwę ciemnoceglastą. Charakteryzowała ją duża twardość. W masie ceramicznej widoczne są okruchy barwy żółtej (0,3–1 mm) oraz wtrącenia barwy białej. Ceramika została wypalona w środowisku utleniającym, ponieważ ma ceglastą barwę. Jest to wynik tworzenia się stałych roztworów tlenku żelazowego z tlenkiem glinowym w temperaturze wypału 1050–1200°C. Należy tu zauważyć, że barwa ceglasta zachowuje się również, gdy studzenie odbywa się w środowisku utleniającym.

Badania ceramiki wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego świadczą, że charakteryzuje się ona mikrostrukturą amorficzną, z drobnymi otworami i regularnych kształtach. Struktura ta jest charakterystyczna dla wyrobów ceramicznych wypalanych w wysokiej temperaturze.

Drogą analizy rentgenostrukturalnej w podstawowym materiale ceramicznym zidentyfikowano trzy główne fazy krystaliczne: β -kwarc, mullit oraz glinian trójwapiowy. Widmo IR potwierdza również obecność β -kwarcu oraz fazy glinianu, przy czym nie obserwowano dobrze zdefiniowanych pasm dla mullitu (pasma mullitu 1178, 915, 845, 585 cm^{-1}), co świadczyć może, że obecność tej fazy w materiale ceramicznym jest nie większa jak 20%. Mullit, podstawowa faza krystaliczna materiałów ceramicznych produkowanych z kaolinitowych surowców ilastych, tworzy się w większych ilościach w zakresie 1150–1225°C. Natomiast glinian trójwapiowy (C_3Al_2) powstaje w zakresie 1000–1300°C. Glinian trójwapiowy tworzy różne postacie o różnej aktywności chemicznej i to zależnie od warunków studzenia. Na krzywej DTA zaobserwowano następujące efekty termiczne:

– mały endotermiczny efekt w temperaturze 550°C, związany z przejściem polimorficznym β -kwarcu w α -kwarc,

– rozległy efekt egzotermiczny połączony z ubytkiem 0,2% masy w temperaturze ok. 870°C,

– mały endotermiczny efekt w temperaturze ok. 1000°C prawdopodobnie związany z reorientacją związków krzemu i glinu,

– mały endotermiczny efekt w temperaturze ok. 1200°C związany najprawdopodobniej z początkowym tworzeniem się krystalitu.

Analiza IR żółtych okruchów obecnych w masie ceramicznej dostarczyła informacji o tym materiale. Nie stwierdzono w nich β -kwarcu, ale głównie mullit, co świadczy, że badanym materiałem jest szamot.

Na podstawie spektralnej analizy atomowej w warstwie szkliwa stwierdzono obecność wielu pierwiastków (Pb, Zn, Cu, Sn, Si, B). Ponieważ szkliwo uważa się za nieokreślone połączenie chemiczne krzemionki z innymi tlenkami, to każdy tlenek wprowadzony w skład szkliwa nagrobka wpływa na jego właściwości, a mia-

nowicie: dwutlenek krzemu (SiO_2) zwiększał trudnoplliwość i lejność, odporność chemiczną i mechaniczną, obniżał współczynnik rozszerzalności cieplnej. Tlenek cynowy (SnO_2) silnie zmętniał szkliwo, wyraźnie zwiększał odporność szkliwa na działanie alkaliów i wody. Trójtlenek boru (B_2O_3) stanowi silny topnik nadający połysk – zwiększał twardość, zmniejszał zdolność do tworzenia pęknięć włoskowatych i zapobiegał krystalizacji. Tlenek ołowiany (PbO) to silny topnik obecny w szkliwie. Sprzyjał on szerokiemu zakresowi topienia. Nadawał ceramice połysk, współuczestniczył w dobrym rozlewie szkliwa, ale i też silnie zmniejszał twardość szkła i odporność chemiczną. Tlenek miedziowy (CuO) barwi szkliwo w zależności od środowiska – w piecu do wypalania na niebiesko (gazowe środowisko utleniające) lub ciemnoczerwono (środowisko redukujące). Tlenek cynkowy (ZnO) to dobry topnik. Silnie zmniejsza współczynnik rozszerzalności cieplnej, co sprzyja krystalizacji i zmętnieniu szkliwa, w którym obecny jest MgO , nadaje odcień niebieski wskutek dużej dyspersji fazy krystalicznej. Przy wypalaniu w środowisku redukcyjnym ZnO redukuje się do Zn i ulatnia się.

Brak identyfikacji metali alkalicznych w badanym szkliwie świadczy, że związki te zastąpiono tlenkiem cynkowym, który obniża temperaturę tzw. frytowania szkliwa, tj. wypalania do zeszkliwienia się masy. Ponadto badane szkliwo zawiera bor oraz ołów, w związku z czym topić się może w temperaturze 900–1150°C, a więc w temperaturze niższej niż temperatura wypalania samej ceramiki, co jest uzasadnione technologicznie.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono, że ceramikę wypalano dwukrotnie, a mianowicie pierwotnie w środowisku utleniającym do temperatury co najmniej 1150–1200°C z uwagi na obecność w materiale mullitu i glinianu trójwapiowego – faz tworzących się w istotnych ilościach w temperaturze 1150–1300°C. Następnie po naniesieniu barwnej, nieprzezroczystej polewy maksymalnie do temperatury 1150°C, również w środowisku utleniającym, ponieważ w innym środowisku Zn redukuje się i ulatnia. Jako surowca nieplastycznego obok kwarcu użyto między innymi szamot. Poszczególne składniki szkliwa dobrano w taki sposób, aby polewa ta zapewniała zarówno dobre właściwości technologiczne (niska temperatura frytowania, właściwy rozlew szkliwa, odpowiednia lejność itp.), jak również dobre właściwości mechaniczne, wysoką odporność chemiczną, a ponadto dobre właściwości optyczne (połysk, barwa itp.).

Obecność w masie ceramicznej glinianu trójwapiowego zawsze jest bardzo niekorzystna, ponieważ w wyniku długotrwałego działania wody glinian trójwapiowy może ulec hydratacji, co niewątpliwie ze względu na wzrost jego objętości spowoduje znaczną de-

¹⁵ S. Skibiński, *Analiza materiału ceramicznego nagrobka Carla Hauptmanna*. Toruń 1983, maszynopis. Badania wykonano na zlecenie Pracowni Konserwacji Kamienia PP PKZ Toruń. W badaniach udział brali: mgr W. Domagałski, doc. dr hab. A. Grodzicki, mgr M. Kęsy-Lewandowska, dr J. Łukasiewicz (skaningowa analiza mikroskopowa), mgr J. Raucha-Fleisch. Autor dziękuje za cenne uwagi udzielone w trakcie badań przez kierownika prac konserwatorskich – mgr I. Karabasza, konsultanta Pracowni Konserwacji Kamienia PP PKZ – prof. dr hab. W. Domałowskiego oraz kierownika ww. Pracowni – mgr A. Wałaszka. Zob. Dokumentacja konserwatorska, Toruń 1983, opr. mgr K. Kałamańska-Liszcz.

struktury ceramiki. W związku z tym powierzchniom nagrobka narażonym na działanie wody nadano właściwości hydrofobowe¹⁶.

Wnioski końcowe

Przedstawiony powyżej sposób podejścia do badań materiałoznawczych tworzyw architektonicznych przy zastosowaniu analizy składu fazowego i struktury jest szczególnie przydatny w badaniach materiałów makroskopowo-amorficznych. Przypuszczam, że przedstawiony we wstępie wywód dostatecznie został uzupełniony przykładami badań materiału ceramicznego, który trudno jest badać metodami klasycznymi. Jednocześnie omówione wyniki badań dostarczyły wielu cennych in-

formacji technologicznych i to takich, których inną drogą nie można by osiągnąć. Ujawniają one nie tylko przyczyny destrukcji ceramiki, ale też stanowią podstawę do wysuwania wniosków konserwatorskich¹⁷.

dr Sławomir Skibiński
Instytut Zabytkoznawstwa
i Konserwatorstwa UMK

⁶ Artykuł przygotowano na podstawie referatu: *Zastosowanie badań składu fazowego i struktury dla potrzeb archeologii architektury*, listopad 1986, Muzeum Etnograficzne oraz na podstawie referatu pod ww. tytułem, wygłoszonego w Instytucie Zabytkoznawstwa i Konserwatorstwa UMK w czerwcu 1987.

⁷ Autor gorąco dziękuje wszystkim tym, którzy przyczynili się do realizacji piętnastoletnich prac nad omówioną metodą badań materiałoznawczych.

STUDIES ON THE MATERIALS FOUND IN STONE ARCHITECTONIC STRUCTURES

A fast development of the methods of conservation of stone historic objects is based, on the one hand, on an ever richer practical experience, and on the other, on the studies of the material. It would be a truism today to say that the material of a historic monument is a carrier of information on the epoch in which it was created, on factors that decided of its present appearance or of its condition.

Thus, an analytical procedure applied when examining architectonic materials will always be a process of processing the information flowing in form of signals which describe a place of material's origin and its quantitative and qualitative condition. Those signals are carriers of the information which only after a definite analytical course may provide discernible results of the studies that can be used in practice. This course will always depend on the aim of undertaken studies on materials.

The seventies mark the beginning of an ever wider use – with a varying success – in studies on architectonic materials of a number of analytical methods, often very specialistic ones that require sophisticated equipment. We can notice a departure from the use of analytical methods in which a given component is determined by dissolving the sample, i.e. a departure from the so-called wet analyses. Techniques are looked for which would not impair stones during their analysis.

The following basic trends can be seen at present in studies on the materials found in stone historic objects: –

- identification of the kind of the material of the object as well as an evaluation of its physical and mechanical properties,
- relative dating by means of instrumental techniques,
- studies on the technology of old materials,
- evaluation of the condition of the object before and after conservation,
- identification and evaluation of the behaviour of the agents used in conservation treatment.

The presented trends of studies reveal different analytical approaches depending on the problem set and on the kind of the material examined.

With regard to their origin stone architectonic materials can be divided into two groups, mainly to natural and artificial stone materials. The first group covers the materials obtained as a result of their excavation from deposits and later subjected to mechanical treatment. In the course of these activities their internal structure does not get changed and all observed physical and chemical processes are caused by the effect of the environment in which a given object is functioning. The second group includes materials obtained through various technological processes, during which their internal structure gets transformed. Moreover, just like materials of natural origin the materials covered by the second group should also be affected by destructive effects of the environment.

Both the structure and properties of a given material depend on two factors. The first of them is the presence of phases that go to make the materials (morphology) and their distribution (topography); the second one is the struc-

ture. This is homogenous and uniform part of particles in the material with definite physical properties, isolated from the remaining part of the material by adequate border surfaces. A chemical composition of the materials may be the same, but it may differ with a phase composition, and thus fundamentally with physical properties. A given phase is always formed in closely determined, as a rule well-known, physical and chemical conditions. Because of that, identification of individual phases provides us with various important information on the origin, genesis and quantity of the material studies, on technological processes to which the material was subjected, and finally on factors which cause their destruction.

The following methods are included by the author into methods of examining a phase composition: a differential analysis (TAR), X-ray diffraction and infra-red spectrophotometry. The author discusses also advantages and disadvantages of these methods.

Another feature characteristic of the material is its structure. The notion of structure is described by the author in the following way: structure of the material is a description of crystallinity, shape, size, distribution of individual components of the material (phases).

The development of research techniques made it possible to examine an ever smaller structural elements, which resulted in dividing the structure depending on the mode of observation into three notions: macrostructure (observations mere with eyes), mezostructure (observation by means of optical microscopy) and microstructure (observation by means of an electron microscope) or using diffraction of X-rays. Because of the degree of crystallization, and thus of its organization, the structure of materials can be divided into amorphic (with structural elements disorganized), nematic, smectic and crystalline (the highest degree of the organization of structural elements).

For the examination of the structure the author recommends classical microscopy, scanning, microscopy enriched with X-ray micro-probe, X-ray diffraction and spectrometry in infra-red radiation. The knowledge of a phase composition and of the structure of a given material enables us in some way to reconstruct its "history".

Summing up the above considerations the author says that without a good knowledge of the application of individual methods a practical use of the results of the studies made is markedly limited. This new approach of the analyst to the examination of historic stone objects has been illustrated by the author with examples.

The studies made covered a Renaissance stone from the Arthus' Court in Gdańsk (16th cen.), ceramic material of the Fort of Donjon (18th cent.) in Srebrna Góra and Hauptman's tombstone from Szklarska Poręba (20th cent.). The following methods were used in the studies: X-ray diffraction, infra-red spectrophotometry, a thermal differential analysis, microscopy, X-ray micro-probe and, on some occasions, as a complementary technique – optic microscopy in the polarized light as well as spectral spectrography.