

# Wiesław Procyk

---

## Marmury królewskie - problematyka badań i metod konserwacji

---

Ochrona Zabytków 54/3 (214), 252-264

---

2001

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](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

## MARMURY KRÓLEWSKIE — PROBLEMATYKA BADAŃ I METOD KONSERWACJI

Rozkwit sztuki w epoce gotyku i wczesnego renesansu w Środkowej Europie wiąże się m.in. z aktywnością artystyczną włoskich i niemieckich rzeźbiarzy na dworach królewskich. Wraz z importem ich sztuki docierają do Polski tzw. marmury królewskie<sup>1</sup>, m.in. czerwone marmury pochodzące z kamieniołomów niedaleko Hallein, położonych na południe od Salzburga. Z tamtejszych wyrobisk — Adnet, Puch i Oberalm pozyskiwano trzy odmiany „plamiste” o barwach: czerwonej — tzw. *rotscheck*<sup>2</sup>, żółtej — *scheck* i ciemnowiśniowej — *rottropf*. Wyjątkowej urody marmur z łomów na terenie Węgier był eksploatowany w Si-szke<sup>3</sup>, z kamieniołomów leżących pomiędzy Budą i Esztergomem (Ostrzyhomem) oraz z kamieniołomu u stóp góry Gerece.

Niezwykły charakter tych skał docenił, jako pierwszy, węgierski król Bella III. Przeszczepiając z Bizancjum przywilej „królewskiej purpury” — przypisał władcom wieczyste obcowanie w otoczeniu tej materii. Zgodnie z europejską modą panującą także na dworze polskim wykonano na Wawelu z odmian salzburskich nagrobek Kazimierza Jagiellończyka, a z węgierskich — nagrobki Kazimierza Wielkiego, Władysława Jagiełły oraz monumenty z Kaplicy Zygmunto-wskiej<sup>4</sup>. W kontekście historycznych przemian i rosnącego zapotrzebowania na ten wybrany surowiec, rozpoczęto wydobycie kamienia z tej samej formacji na terenach rodzimego „zagłębia chełmińskiego”: z ławic kalcytowych marmurów z góry Zelejowa nazywanych „*różanką zelejowską*” oraz z pasma Góry Zamkowej i Miedzianki. Niemal równocześnie nastąpiła eksploatacja kolejnych złóż wapieni dewońskich odkrytych w wyrobiskach pasma Bolechowickiego, Czerwonej Góry i Grzbietu Zelejowskiego. Znacznie później, bo w wieku XVI, osobną pozycję pośród marmurów królewskich zajęły zlepierce zygmunto-wskie (cechsztyńskie), których wydobycie rozwinęło się na południowych zboczach Czerwonej Góry.

Tajemnicza głębia ceglastej czerwieni i ornament barwy marmurów, które przez wieki tak fascynowały ówczesnych władców, wynika z zawartości drobno rozsianych tlenków i wodorotlenków żelaza, pośród których niepodzielnie dominuje getyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (il. 1). Brunatne i ciemnobrunatne zabarwienie związane jest z większą domieszką limonitu ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), pozostałe kolory są pochodzenia węglanowego. Badania naukowe, które prowadzę od kilku lat przy kilkudziesięciu zabytkach wyrzeźbionych w materiałach z różnych łomów, dowiodły, że omawiane wapienie okresu dewońskiego wykazują dymorfizm struktury wewnętrznej. W obrębie jednej masy kamiennej występują dwie fazy: zbita i miękka<sup>5</sup>.

Faza zbita uformowała się ze zróżnicowanych, kryptokrystalicznych tworów materii mikrytowej oraz partii o lepszym stopniu krystaliczności — w postaci gruzelków i bioklastów<sup>6</sup>. Do niej należą także brekcyjne żyły kalcytowe<sup>7</sup> o wtórnie wykształconych kryształach.

Faza miękka wykazuje budowę linearną. Kształtują ją struktury sekrecyjne<sup>8</sup>, które rysują się wyraźnie w mikroskopie skaningowym (SEM) w postaci żył zbudowanych z kalcytu oraz pakietów ilasto-żelazystych (il. 2–9). Bardzo interesująco przedstawia się poniższe zestawienie tychże form w odniesieniu do ich proveniencji złożowej. Badania mikrostrukturalne SEM umożliwiły zarejestrowanie zespołu podobieństw i różnic w obrębie opisanych faz, pod kątem potencjalnej migracji środków wzmacniających, z zakresu chemii konserwatorskiej.

Wewnątrz fazy zbitej średniowiecznych i wczesnorenansowych epitafiów ze słowackich Koszyc (il. 2 i 3) obserwujemy bardzo zwartą budowę i stosunkowo małą porowatość efektywną, podobnie jak w rzeźbie biskupa Stanisława z nagrobka Żółkiewskich w kościele św. Wawrzyńca w Żółkwi (il. 7). Są to struktury o małej drożności śródkapilarnej i dużej wytrzymałości wietrzeniowej.

1. Tzw. marmury królewskie to grupa żelazistych wapieni zbitych — organodetrytycznych (okrucowych organicznych), uformowanych w okresie dewońskim ery paleozoicznej. Dla ułatwienia przyjęto dla nich nazwę potoczną odnoszoną w rzeczywistości do marmurów w pełni wykrystalizowanych. Budowa i procesy wietrzenia zabytków wykonanych z tego materiału są analogiczne do procesów przeobrażeń zachodzących w swobodnej erozji skał, dlatego zastoso-wano terminologię geologiczną.

2. P. Lovei, *Der dicke rote Kalkstein — der rote Marmor in der Kunst des mittelalterlichen Ungarn*, „Ars Hungarica” XX, 1992, nr 2, s. 15.

3. Tamże.

4. P. Mrozowski, *Polskie nagrobki gotyckie*, Wydawnictwo Zamek Królewski w Warszawie, Warszawa 1994, s. 49.

5. W. Procyk, *Marmury królewskie. Zjawisko wietrzenia i problemy konserwacji*, ASP, Warszawa 1998, s. 24.

6. Bioklasty — pokruszone szczątki organiczne, węglanowe występujące w skałach osadowych. Por. W. Ryka i A. Maliszewska, *Słownik petrograficzny*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1985, s. 256.

7. Utworzone wtórnie z kalcytu w miejscu spękań tektonicznych, tamże, s. 55.

8. Sekrecja to skupisko mineralów wypełniających pustkę w skale, złożone z mineralów wytrąconych w obrębie tej skały. Sekrecja lateralna utworzona z substancji wytrąconych z bezpośredniego otoczenia. *Słownik geologii dynamicznej* (dalej: SGD), Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1985, s. 222.





1. Plaskorzeźbiony detal z marmuru królewskiego z nagrobka Piotra Nawojowskiego z kościoła parafialnego w Nawojowej k. Nowego Sącza. Fot. W. Procyk

1. Bas relief detail made of royal marble from a tombstone of Piotr Nawojowski in the parish church in Nawojowa near Nowy Sącz. Photo: W. Procyk

Inaczej prezentują się formy tej samej fazy postrzegane we współczesnym materiale porównawczym pozyskanym nieopodal jaskini Domica w tzw. Słoweńskim Krasie (il. 4) oraz w próbkach o analogicznej budowie pochodzących z cokołu kościoła św. Stefana w Budapeszcie (il. 5) czy też w barokowym przedprożu z dawnego lapidarium pałacu Szustra w Warszawie (il. 8). Okruchy materiału klastycznego bezładnie upakowują się w skupiskach gruzelków, w rozproszonej przestrzeni porowej o zróżnicowanej intensywności, a znaczna część kapilar tworzy konfiguracje uporządkowane o charakterze strumieniowym. Są to kolejne systemy umożliwiające przepływ roztworów śródskalań wilgoci lub ewentualnych konsolidantów. Powyżej omówione próbki mają bardzo podobny ornament barw i tę samą gamę czerwieni — cechy charakterystyczne dla tzw. marmurów węgierskich<sup>9</sup>.

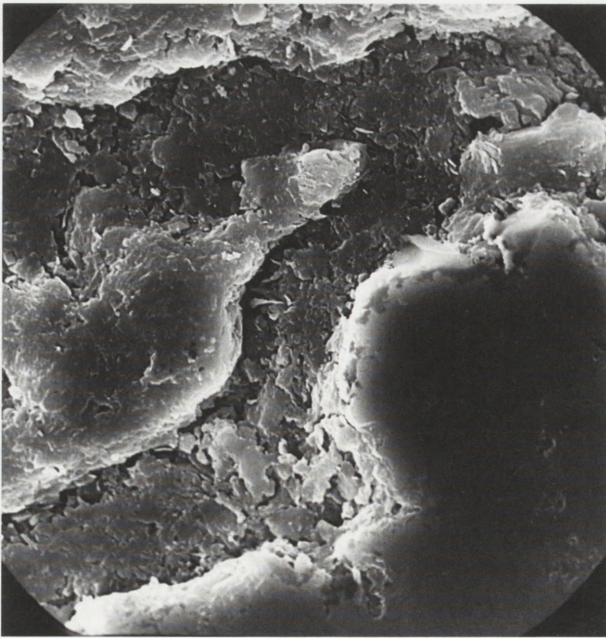
Przybliżone proporcje partii zlepionych w większe bryły, w stosunku do bardziej porowatych, zauważamy

w fazie zbitej barokowych epitafiów, z kruchty archikolegiaty w Tumie pod Łęczycą (il. 6) wykonanych z marmurów z rodzimych Bolechowic. Analogie te rysują się także wewnątrz renesansowej rzeźby z nagrobka nieznanego rycerza w loży masońskiej Zamku Królewskiego w Warszawie (il. 9), wykonanej prawdopodobnie z marmuru salzburskiego *tropf* (bardziej brązowego). Badania pilotujące na preparatach o niskiej lepkości, które szerzej omówimy w dalszej części opracowania, potwierdziły ograniczoną drożność tych struktur przy uwzględnieniu wymuszonych metod podawania impregnatów.

Wewnątrz fazy miękkiej omawianych skał najbardziej uporządkowany charakter mają formy sekrecyjne epitafiów z Koszyc. Jest to sieć wyraźnie ukształtowanych żył ilasto-żelazistych wypełnionych minerałami o budowie pakietowej i mieszano-pakietowej (il. 2 i 3). W pozostałych obrazach skaningowych powyższe formy mają charakter dendrytyczny — bardziej linearny,

9. Marmury węgierskie to zbite, żelaziste wapienie organodetrytyczne, skały dewońskie — o intensywnej czerwonej barwie — wydobywane na obszarze dawnego Królestwa Węgierskiego.





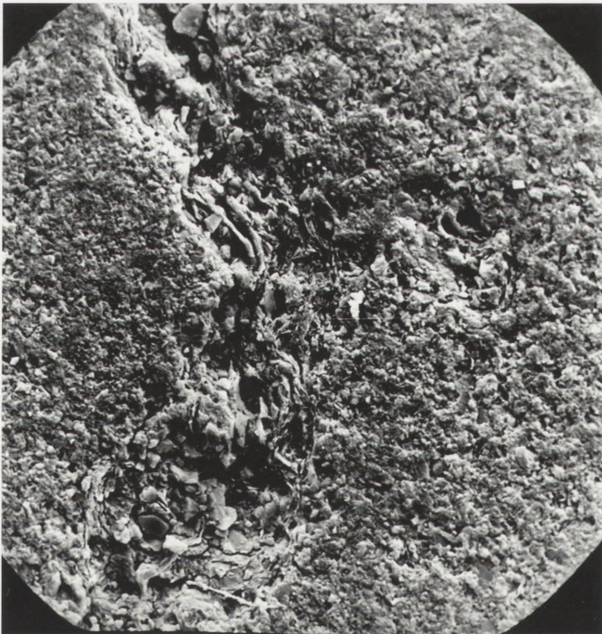
2. (SEM). Budowa żył sekrecyjnych z laminarnym układem mineralów ilastych i żelazistych, równoległym do płaszczyzny przekroju. Próba 19 — epitafium z Koszyc, powiększenie 360 x. Fot. R. Kopczyński

2. (SEM). Structure of secretion veins with a laminar configuration of silty and ferruginous minerals, parallel to the cross section. Sample 19 — epitaph from Košice, enlargement 360 x. Photo: R. Kopczyński



3. (SEM). Najbardziej niekorzystna konfiguracja mineralów pakietowych — prostopadła do powierzchni przekroju. Próba 19 — epitafium z Koszyc, powiększenie 180 x. Fot. R. Kopczyński

3. (SEM). The most unfavourable configuration of packet minerals — perpendicular to the surface of the cross section. Sample 19 — epitaph from Košice, enlargement 180 x. Photo: R. Kopczyński



4. (SEM). Budowa żył sekrecyjnych z zespołem mineralów ilasto-żelazistych upakowanych w strumieniach porów. Próba 12 — Jaskinia Domica, Słoweński Kras, powiększenie 660 x. Fot. R. Kopczyński

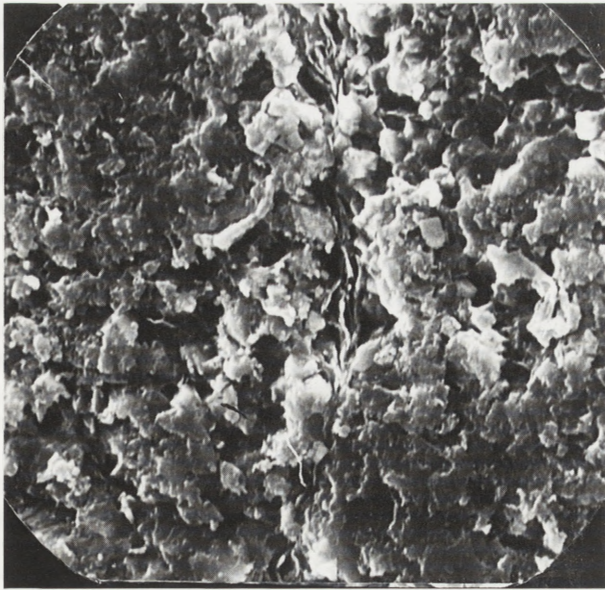
4. (SEM). Structure of secretion veins with a complex of silty-ferruginous minerals packed in streams of pores. Sample 12 — the Domica cave, Slovenian Kras, enlargement 180 x. Photo: R. Kopczyński



5. (SEM). System rezydualnych strumieni porów wypełnionych blaszkami mineralów ilasto-żelazistych, prostopadły do płaszczyzny przekroju. Próba 10 — kościół św. Stefana w Budapeszcie, powiększenie 180 x. Fot. R. Kopczyński

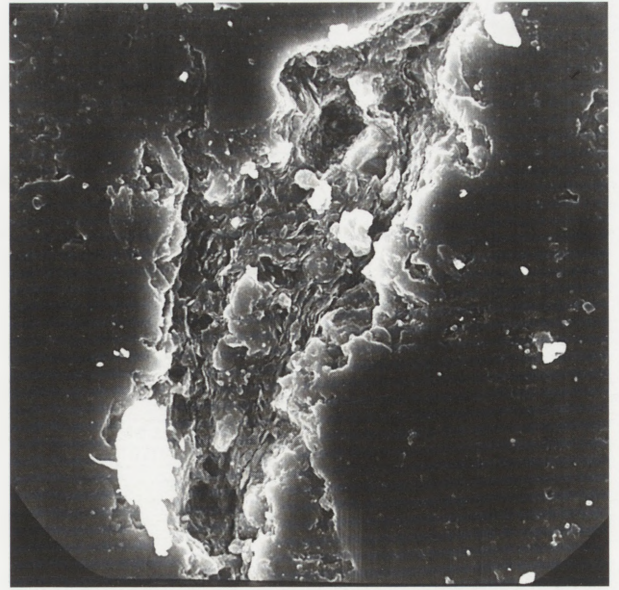
5. (SEM). System of residual streams of pores filled with plates of silty-ferruginous minerals perpendicular to the surface of the cross section. Sample 10 — church of St. Stephen in Budapest, enlargement 180 x. Photo: R. Kopczyński





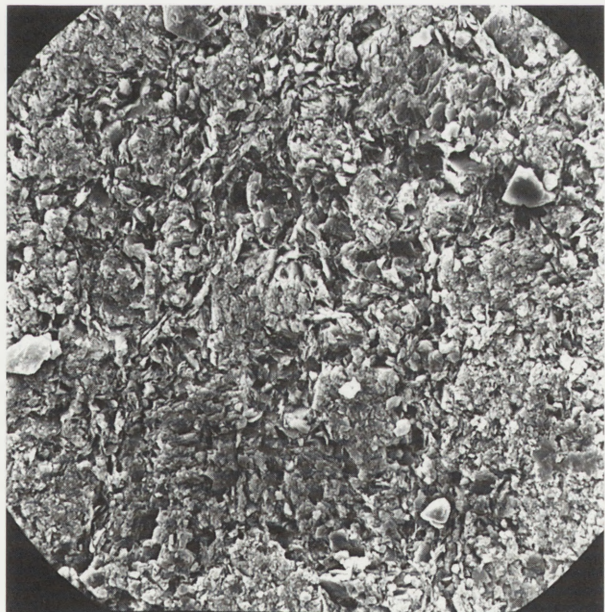
6. (SEM). Strumienie porów wypełnione blaszkami minerałów ilasto-żelazistych, rozmieszczone w fazie zbitej o małej porowatości efektywnej. Próba 2e — marmur Bolechowice, epitafium Marcina z Sieciechowa z Tumu pod Łęczycą, powiększenie 100 x. Fot. R. Kopczyński

6. Streams of pores filled with plates of silty-ferruginous minerals located in a packed phase with slight effective porosity. Sample 2e — marble from Bolechowice, epitaph of Marcin of Sieciechów from Tum near Łęczycza, enlargement 100 x. Photo: R. Kopczyński



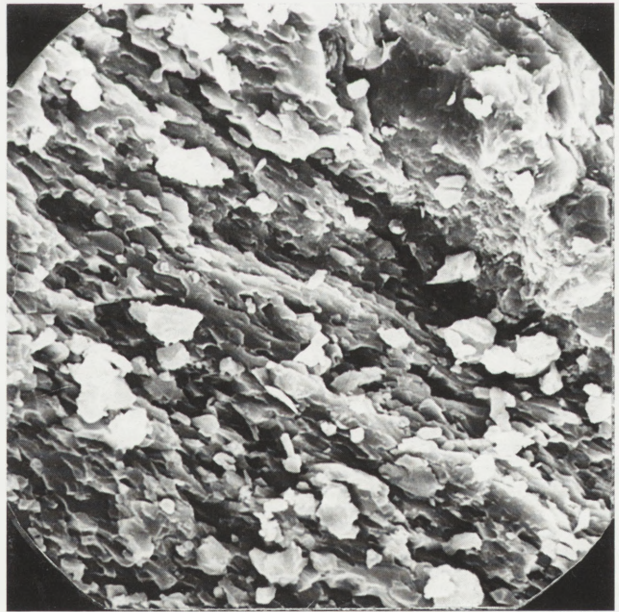
7. (SEM). Forma sekrecyjna — skupisko wewnątrz fazy zbitej, zwartej. Próba 2 — rzeźba bpa Stanisława z nagrobka Żółkiewskich w Żółkwi, powiększenie 780 x. Fot. R. Kopczyński

7. (SEM). Secretion form — concentration inside a packed phase. Sample 2 — statue of Bishop Stanislaw from the tombstone of the Żółkiewski family in Żółkiew, enlargement 780 x. Photo: R. Kopczyński



8. (SEM). Żyły ilasto-żelaziste rozproszone w strumieniach porów o charakterze rezydualnym. Próba A 13 — barokowe przedproże z palacu Szustra w Warszawie, powiększenie 200 x, przekrój. Fot. R. Kopczyński

8. (SEM). Silty-ferruginous veins scattered in residual streams of pores. Sample A 13 — Baroque threshold from the Szuster palace in Warsaw, enlargement 200 x, cross section. Photo: R. Kopczyński



9. (SEM). Sekrecyjne żyły ilasto-żelaziste rozproszone w warstwach kalcytycznych o równoległym układzie kierunkowym. Próba 3 — nagrobek rycerza z Zamku Królewskiego w Warszawie, powiększenie 300 x, przekrój. Fot. R. Kopczyński

9. (SEM). Secretion silty-ferruginous veins scattered in calcite strata with a parallel pattern. Sample 3 — tombstone of a knight from the Royal Castle in Warsaw, enlargement 300 x, cross section. Photo: R. Kopczyński

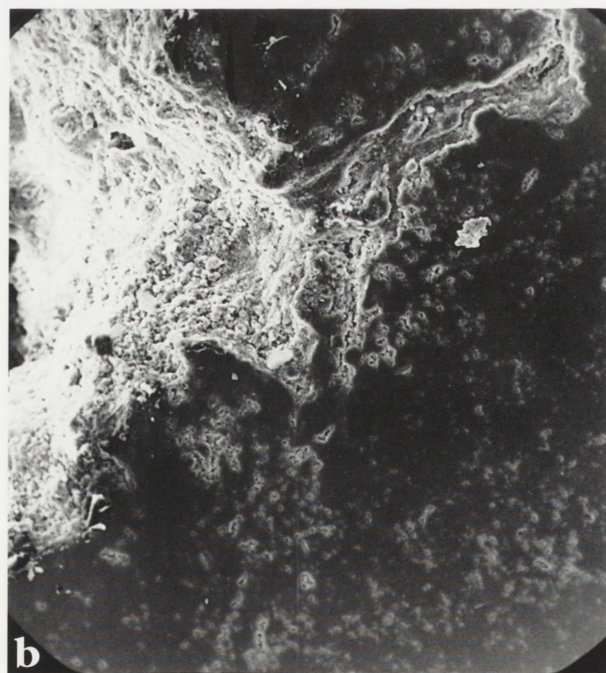


i są zależne od proporcji fazowej. Przypominają najczęściej płaskie strumienie porów rozgałęzione w wielu kierunkach lub zagęszczenie porów efektywnych, centralnie wypełnionych blaszkami minerałów ilasto-żelazistych (il. 4–8).

W przypadku rzeźby św. Stanisława z nagrobka Żółkiewskich te same formy wykazują odrębne cechy zawężone do zamkniętych skupisk typu odcinkowego (il. 7) lub znacznej wielkości obszarów sekrecyjnych przemieszanych z cienkimi warstwami kryształów kalcytu dostrzeganych w rzeźbie rycerza z zamkowej „łazy masońskiej” (il. 9). Możliwość wykorzystania drożności tych systemów ograniczana jest zmienną objętością minerałów pakietowych i mieszano-pakietowych. Po przeprowadzeniu wstępnych badań ustalono prawdopodobieństwo zastosowania impregnatów wzmacniających o prostej budowie chemicznej, ograniczających zmiany objętościowe tych form.

Specyficzne właściwości cech dymorficznych wynoszące omawiane skały do rangi uprzywilejowanych, są najniższym ogniwem w zespole czynników odpowiedzialnych za ich rozpad blokowy. Drugim istotnym

elementem określającym tempo wietrzenia jest woda, działająca głównie jako katalizator sfery chemicznej lub jako mechaniczny składnik erozji. Tempo widocznych zmian zależy od systemu upakowania żył ilastożelazistych, a wyjątkowo niesprzyjającą jest prostopadła do powierzchni kombinacja blaszek wypełniających skoncentrowanych w tych formach i cecha foliacji to naturalna tendencja do samoczynnego dzielenia się, prowadząca do wewnętrznej fragmentacji i rozpojeń. Równoległe upakowanie inicjuje dalsze podziały na płytki i w konsekwencji na cieńsze płatki. Ponieważ procesy zachodzą w układach cyklicznych, swobodne wnikanie wilgoci kondensacyjnej lub opadowej do wnętrza prowadzi do rozluźnienia endogenicznej spistości skały na granicy faz i trwałych zniszczeń. Dlatego bardzo ważnym czynnikiem ograniczającym te zjawiska są proste elementy profilaktyki konserwatorskiej polegające na nakładaniu preparatów ochronnych na zagrożone powierzchnie. Funkcjonowanie tych środków omówiono poniżej. Związki żelaza występujące w tych formacjach w postaci tlenków ulegają kolejnym przemianom: hematyt ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )  $\rightarrow$  limonit ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  syderyt ( $\text{FeCO}_3$ ) oraz wodorotlenek żelazowy  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Następnym jest także znaczny przyrost masy i ciśnienia wewnątrz arterii o ograniczonej objętości prowadzący do rozsadzania struktur wewnętrznych sekrecji. Powyższe rozważania podkre-



10. Proces wylugowania struktur sekrecyjnych fazy miękkiej: a — na powierzchni jednego z renesansowych epitafiów z czerwonego marmuru umontowanych w ścianę Kaplicy św. Michała w Koszycach, fot. W. Procyk; b — (SEM) obraz tych form po wylugowaniu minerałów ilasto-żelazistych, próba 3/III, powiększenie 180 x, przekrój. Fot. R. Kopczyński

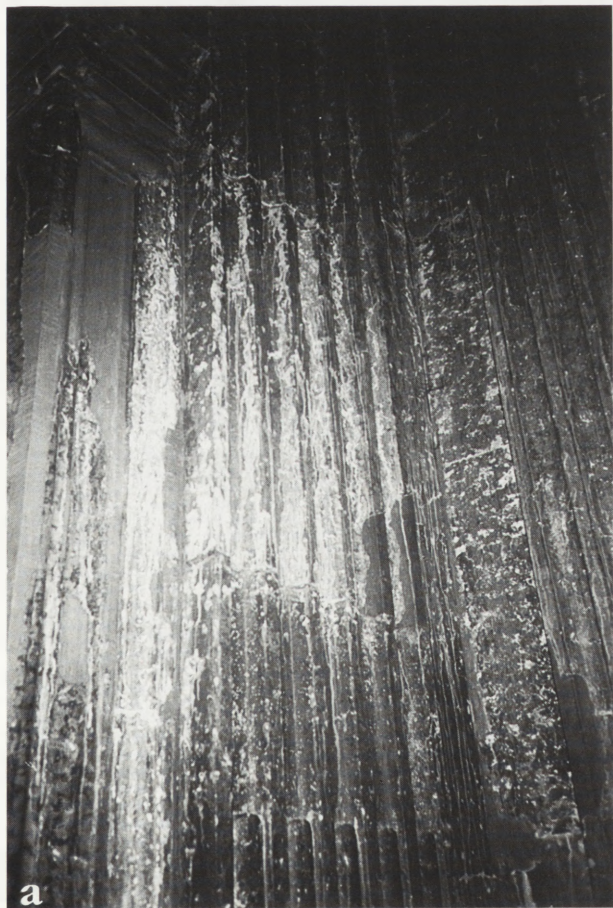
10. Process of the lixiviation of soft phase secretion structures: a — on the surface of one of the Renaissance epitaphs made of red marble and installed in the wall of the chapel of St. Michael in Košice, photo: W. Procyk; b — (SEM), image of those forms after the lixiviation of silty-ferrous minerals, sample 3/III, enlargement 180 x. Photo: R. Kopczyński



śląją trwałą zależność typologii zniszczeń od budowy wewnętrznej omawianej grupy skał.

Zagrożenie zbitych wapieni żelazistych w długotrwałej ekspozycji z udziałem wilgoci jest oczywiste. Problemy wynikające z istoty różnic wietrzeniowych są konsekwencją aktywności oraz spektrum zewnętrznych czy wewnętrznych uwarunkowań subklimatycznych. Oto przykłady o wymiarze ekstremalnym daleko posuniętej erozji powierzchniowej, w których nie stwierdzono znamion żadnych czynników hamujących w postaci świadomie zastosowanych zabezpieczeń. Krótka charakterystyka tych przypadków umożliwi prawidłowe poprowadzenie prezentowanego toku rozumowania.

Epitafia z Kaplicy św. Michała z Koszyc (il. 10) przetrwały wielowiekową prezentację w warunkach zewnętrznych. Możemy zatem stwierdzić — w kontekście omówionych powyższej zagadnień — że rozpad blokowy marmurowych płyt wywołały cykliczne zmiany objętości pakietów ilastożelazistych wewnątrz sekrecji, w połączeniu z zespołem czynników akcesorycznych,



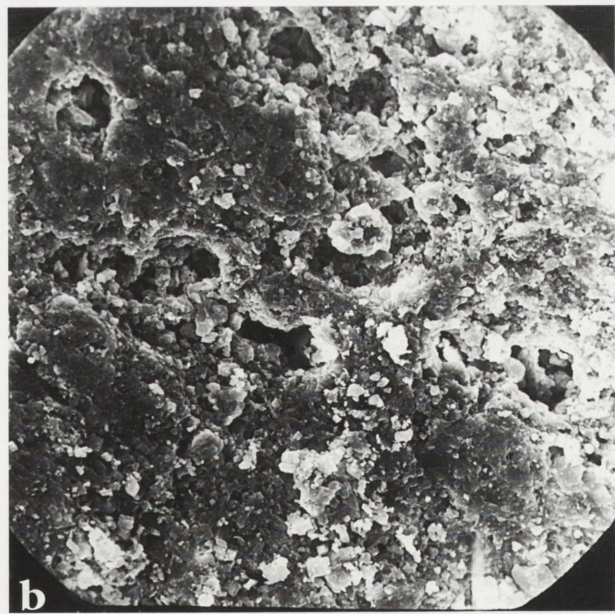
jak gelifrakcja czy wietrzenie kryptokrystalicznych form kalcytu. Zmiany erozyjne lica i struktury powierzchniowej spowodowały poszerzenie objętości istniejących już systemów kapilarnych, a także rozległych ubytków masy fazy miękkiej (il. 10b).

Problematyka zagadnień konserwatorskich ma w tym przypadku charakter pełny. Poza standardowymi czynnościami, najważniejsze działania skupiają się na wzmacnieniu zdeintegrowanej struktury w dwuetapowym przebiegu, takim jak konsolidacja czyli impregnacja strukturalna oraz defragmentacja czyli zespolenie wzmocnionych detali w formę pierwotną.

Z innym natężeniem przebiegają procesy niszczenia fizyczno-chemicznego zabytków osadzonych we wnętrzach o nieustabilizowanym mikroklimacie. Podstawowy problem to różnice temperatur powodujące kondensację i skraplanie wilgoci na zimniejszych płaszczyznach marmurowych zabytków.

Znakomitym przykładem do charakterystyki tych zjawisk jest renesansowa kaplica królewska bazyliki we wspomnianym Ostrzyhomiu (il. 11a). Destrukcja ornamentów wystroju architektoniczno-rzeźbiarskiego odbywa się na drodze kondensacji i skraplania pary wodnej.

Pierwsze symptomy przemian erozyjnych widoczne są w postaci zmatowienia, utraty połeru i zaniku barwy. Wynikają z rozpuszczania w wodzie węglanów oraz pęcznienia żył sekrecyjnych na skutek braku dostatecznych zabezpieczeń hydrofobowych i subklimatycznych. Działanie ma długotrwały charakter i przy-



11. Detale zniszczone na skutek kumulacji i spływania wilgoci typu kondensacyjnego: a — wystrój rzeźbiarski renesansowej Kaplicy Królewskiej z czerwonego marmuru w bazylice w Ostrzyhomiu, fot. W. Procyk; b — (SEM) obraz podobnej powierzchni zerodowanej na skutek wylugowania i wypłukania mineralów ilasto-żelazistych oraz węglanowych, próba 1, powiększenie 600 x, fot. R. Koczyński

11. Details damaged due to the cumulation and flow of condensation-type moisture: a — sculpted outfitting of the Renaissance Royal Chapel made of red marble in the basilica in Estergom, photo: W. Procyk; b — (SEM), image of similar surface weathered due to lixiviation and washing out of silty-ferrous minerals. Sample 1, enlargement 600 x, photo: R. Koczyński





12a. (SEM). Rzeźba z loży masonskiej Zamku Królewskiego w trakcie wysycania żywicą silikonową o dobrych właściwościach penetrujących i małej lepkości w komorze próżniowej o charakterze przepływowym. Doświadczenie z pracowni konserwatorskiej ASP Warszawa. Fot. W. Procyk

12a. Sculpture from a Masonic lodge in the Royal Castle in the course of saturation by means of silicone resin with good penetrating properties and small viscosity in a vacuum chamber. Experiment conducted in the conservation workshop at the Academy of Fine Arts in Warsaw. Photo: W. Procyk



12b (SEM). Warstwa żelowanej żywicy krzemooorganicznej, spękanej na skutek dużego skurczu liniowego. Próba Y, powiększenie 700 x, widok z góry; wynik negatywny. Fot. R. Kopczyński

12b. (SEM). Layer of gelatinous siliceous-organic resin, cracked due to large linear contraction. Sample Y, enlargement 700 x, overhead view; negative outcome. Photo: R. Kopczyński



12c (SEM). Drobne minerały blaszkowe zespolone żywicą krzemooorganiczną, obserwowane w głębi struktur sekrecyjnych. Zachowana drożność kapilarna. Próba 2 — powiększenie 1600 x, przekrój. Fot. R. Kopczyński

12c. (SEM). Small plate minerals integrated by means of siliceous-organic resin, observed within secretion structures. Retained capillary patency. Sample 2, enlargement 1600 x, cross section. Photo: R. Kopczyński



spieszane bywa drażeniem powierzchni przez spływające strużki wody powodujące wypłukanie szczegółów. Istotnym elementem, który w tym przypadku decyduje o odporności badanej skały, jest porowatość „złożowa” materiału, ponieważ następstwem zmian jest wzrost efektywności kapilarnej na skutek poerozyjnego zwiększenia objętości porów (il. 11b). Obserwacje skaningowe i pomiar pustych przestrzeni w tym materiale potwierdzają przebudowę tych systemów. W partiach skały wypełnionych składnikami fazy miękkiej tworzy się *residuum*<sup>10</sup>, w stopniu znacznie mniej zaawansowanym od słowackich przykładów.

Najważniejszym elementem ingerencji konserwatorskiej w przypadku silnie zerodowanych marmurów królewskich staje się impregnacja strukturalna. Jednak realizacja tych założeń przy obecnym zaawansowaniu technologii i właściwościach specjalistycznych preparatów nie zawsze daje pozytywne rezultaty<sup>11</sup>.

W nurcie powyższych spostrzeżeń prowadzone są badania nad zastosowaniem preparatów do konsolidacji, głównie pod kątem ich doboru i metodyki stosowania. Impregnacja roztworami żywic syntetycznych, używanymi obecnie w konserwacji, niesie ryzyko zamykania naturalnych systemów dylatacyjnych kamienia. Kapilarne przenikanie wilgoci w skałach zbitych ma znikomy zasięg, dlatego zakładamy, że problem peryferyjnego wypełnienia systemów efektywnych ma w tej fazie prac znaczenie drugoplanowe w stosunku do rygorów ekspozycji.

Studia prowadzone nad budową marmurów królewskich wykazały, że najłabszym ich elementem są struktury sekrecyjne. Próby konsolidacji skierowano na wzmocnienie tych partii z uwzględnieniem ogólnych kryteriów, które określono już w 1970 r. w Centralnym Laboratorium Badawczym Dzieł Sztuki i Nauki w Amsterdamie<sup>12</sup>:

1. Opracowanie takiej metody impregnacji, w której pory konserwowanego materiału zachowałyby drożność.

2. Przeprowadzenie impregnacji na głębokość sięgającą co najmniej 10 cm od powierzchni.

3. Zapewnienie stabilnych warunków ekspozycji po impregnacji, tak aby nie następowały wewnętrzne zmiany objętości na skutek rekryształizacji soli.

Badania własne nad wysyceniem rozpoczęto od technik konwencjonalnych z preparatami o dobrych właściwościach penetrujących i małej kohezji, przyjmując na wstępie, że zasięg wnikania środka wzmacniającego będzie przynajmniej równoważny z głębokością zmian erozyjnych określonych laboratoryjnie. Wa-

runki ekspozycji pozostawiono do rozpatrzenia w fazie końcowej programu.

Doświadczenia realizowano w komorach próżniowych o charakterze przepływowym (il. 12a). Mała nasiąkliwość wapieni zbitych powoduje typowe zaleganie konsolidanta na powierzchni, a po usieciowaniu pęknięcie jego pozostałości (il. 12b). Dlatego w ostatniej fazie zachodzi konieczność usuwania jego nadmiaru za pomocą rozpuszczalników<sup>13</sup>. Podczas kontrolowanego procesu impregnacji w części przypowierzchniowej ilastych form rezidualnych oraz wewnątrz żył sekrecyjnych testowany preparat spełnił swoje zadanie, chociaż w ograniczonym zakresie. Efekt był zadowalający, a jego skutki dostrzeżono na głębokości kilkunastu milimetrów od powierzchni. Drobne fragmenty minerałów sekrecyjnych uległy spojeniu z zachowaniem drożności kapilarnej (il. 12c), lecz ogólna wytrzymałość skały nie była wystarczająca.

W dalszej kolejności testy skoncentrowano na badaniu głębokości penetracji wybranych konsolidantów z zastosowaniem barwnego kontrastu, opierając się na wynikach rozpoznania prezentowanych już struktur wewnętrznych (il. 2–9). Próby realizowane były w warunkach laboratoryjnych na materiale współczesnym ze złóż w Tardos oraz materiałach zabytkowych, przy pomocy aparatu próżniowego firmy Struens. Efekty testów ilustrują fotogramy szlifów cienkich z niebieskim kontrastem, obserwowane w mikroskopie optycznym, w świetle przechodzącym. W analizowanych przypadkach preparaty wypełniły typowe rozwarstwienia przypowierzchniowe, mikropęknięcia międzygranularne w części zbitej tej strefy i na granicy faz (il. 13a i b). Doświadczenia wyłoniły rzeczywiste przeszkody wynikające m.in. z chemizmu sieciowania konsolidantów w mikropylarach kamienia, ich rozdziału fazowego i kumulacji na powierzchni — w warunkach wymuszonego ciśnienia<sup>14</sup>. Badania są kontynuowane.

Rozpoznanie specyficznej budowy oraz analizy zmian wietrzeniowych umożliwiły zdefiniowanie różnic w przebiegu erozji na obiektach w ekspozycji zewnętrznej i wewnętrznej. Powyższe przypadki służą za wzorce skrajnych zmian powierzchniowych w odniesieniu do analogii w kwestii skuteczności substancji ochronnych, stosowanych na wyróżnianej przez nas grupie skał oraz pokrewnych.

Podstawowy zespół zabezpieczeń, znanych od starożytności, stanowiły mieszaniny opracowane na bazie wosku pszczelego, stosowane m.in. do ochrony powierzchni marmurowych. Ich niestabilny charakter, wynikający ze zmian temperatury klasyfikuje je jako

10. *Residuum* to pozostałość po wylugowaniu lub wypłukaniu łatwiej usuwalnych składników osadu lub skały. Por. SGD, s. 207.

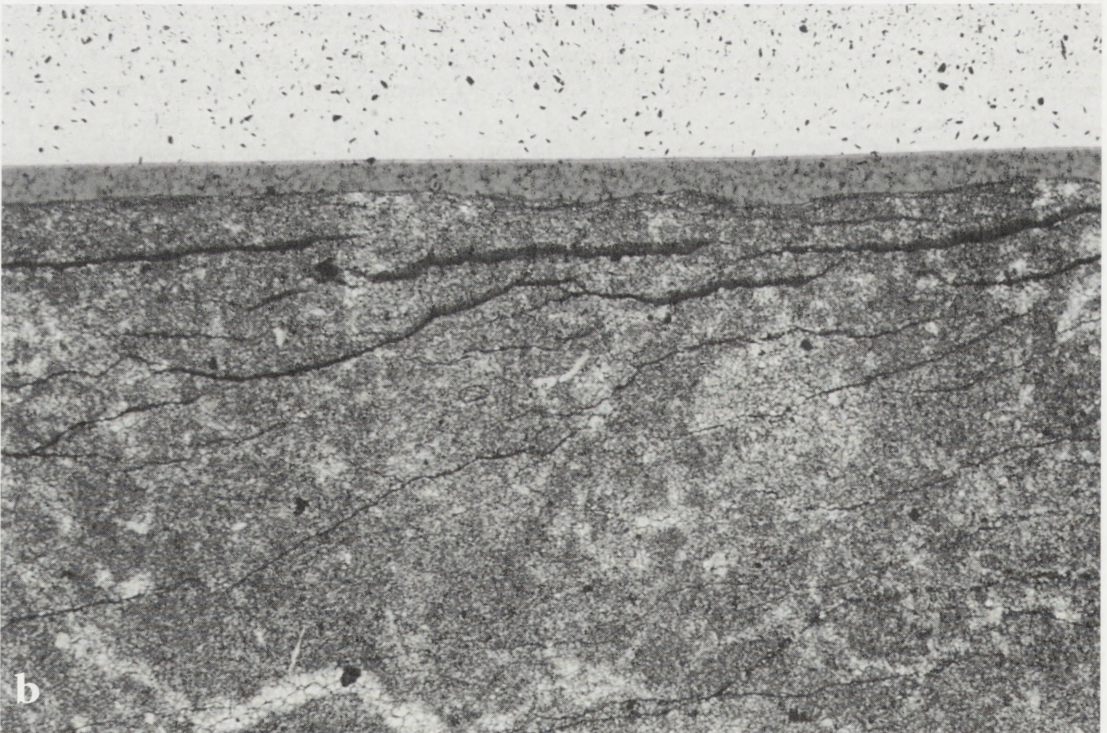
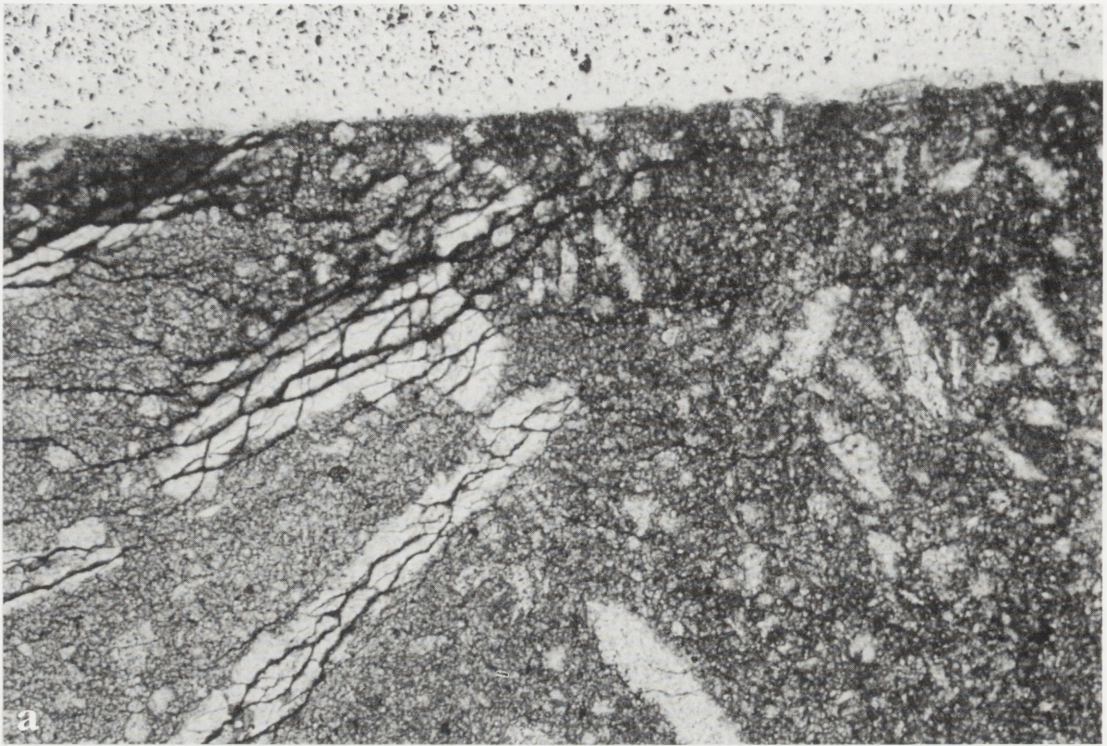
11. A. E. Charola, R. J. Coestler, *Scanning Electron Microscopy in the Evaluation of Consolidation Treatment for Stone*, SEM Inc. AMF O'Hare Chicago, SEM 1986, s. 479–484.

12. R. A. Munnikendam, *Acrylic Monomer Systems for Stone Impregnation*, New York Conference of Stone and Wooden Objects, New York 1970, s. 15–18.

13. A. E. Charola, R. J. Coestler, op. cit., s. 480–481.

14. W. Domasłowski, D. Sobkowiak, *Ocena właściwości kamieni wzmocnionych światłotrwiałą, cykloalifatyczną żywicą epoksydową Eurostac EP-2101*, „Acta Universitatis Nicolai Copernici” (dalej: AUNC), Toruń 1991, z. 227, s. 71; K. Polak, *Określenie przydatności mieszanin akrylowo-silikonowych do strukturalnego wzmacniania i ochrony kamiennych obiektów zabytkowych*, AUNC 1993, z. 265, s. 132.

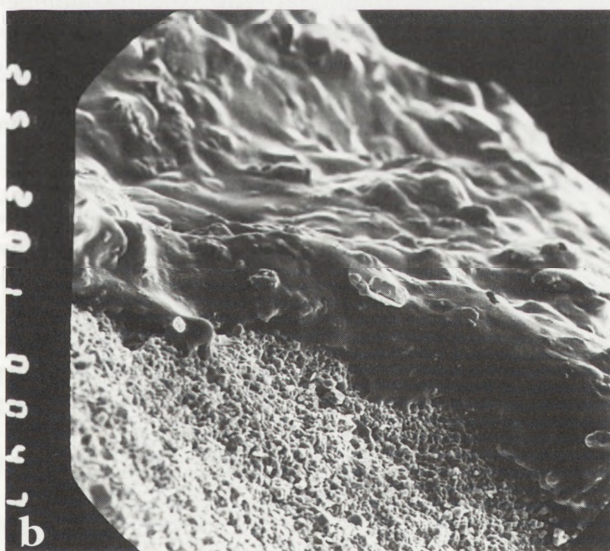




13. Pole szlifów cienkich w świetle przechodzącym mikroskopu optycznego po przesyceniu konsolidantem EC 2101 z kontrastem Epovac wskazującym rozmieszczenie żywicy w mikropęknięciach i strukturach rezydualnych: a — obraz dezintegracji podpowierzchniowej marmuru Tardos, próba TDS, powiększenie 80 x; b — wypełnione szczeliny spękań śródgranularnych, próba A 15, powiększenie 80 x. Fot. R. Kopczyński

13. Areas of thin microsections in light passing through an optic microscope after impregnation with EC 2101 with the Epovac contrast, indicating the distribution of resin in microcracks and residual structures: a — image of the subsurface disintegration of Tardos marble, sample TDS, enlargement 80 x; b — filled fissures of mid-granular cracks, sample A 15, enlargement 80 x. Photo: R. Kopczyński





14. Przykład erozji skały w kontekście degradacji zabezpieczeń: a — epitafium Marcina Koczorowskiego z 1625 r. z archikolegiaty w Tumie pod Łęczycą, fot. W. Procyk; b — fragment grubszej partii powłoki woskowej częściowo zabezpieczającej drobne bioklasty w fazie dezintegracji, (SEM), próba 2b, powiększenie 300 x, fot. R. Kopczyński

14. Example of stone weathering within the context of proofing degradation: a — epitaph of Marcin Koczorowski from 1625 in the arch-collegiate church in Tum near Łęczycą, photo: W. Procyk; b — fragment of the thicker part of wax coating partially securing small bioclusters in disintegration phase, (SEM), sample 2b, enlargement 300 x, photo: W. Kopczyński

nietrwale środki prewencyjne. Systematyczne testy, prowadzone pod kierunkiem greckiego chemika V. G. Zissisa na strukturze antycznych rzeźb, dowiodły że najmniej oznak zmian erozyjnych występuje w partiach woskowanych wielokrotnie<sup>15</sup>. Grupa włoskich specjalistów odkryła na zabytkach Forum Romanum warstwy do niedawna nazywane „ofiarnymi”<sup>16</sup>, wykonywane na bazie roztworów wapna — z charakterystycznym szczawianem wapnia (*ossalato di calcio*)<sup>17</sup> lub gipsem. Skuteczność wskazanych zabezpieczeń wynikała bezpośrednio z metodyki, a nie trwałości preparatów i polegała na dalece zaawansowanej profilaktyce, z wielokrotnym nakładaniem środków konserwujących powierzchnię.

Studia przeprowadzone pod kątem efektywności zabezpieczeń z roztworów wosków i mikrowosków oraz kopolimerów metakrylanu metylu, prócz wad indywidualnych, wyszczególniły mankamenty wynikające z techniki nakładania oraz stężeń użytych substancji.

Doskonałym przykładem do omówienia problemów erozji skały w kontekście degradacji zabezpieczeń z pierwszej grupy są epitafia Marcina Koczorowskiego i kanonika Marcina z Sieciechowa, z zawilgoconej i zaciemnionej kruchty archikolegiaty w Tumie pod Łęczycą (il. 14a). Powłoka woskowa jest nadal plastyczna, dobrze przylega i maskuje podłoże nierównomierną masą o grubości od 210 do 70  $\mu\text{m}$  (0,2–0,07 mm) (il. 14b). Cieńsze fragmenty szybciej uległy erozji odsłaniając lico pokryte mikrytem we wstępnej fazie zwietrzenia i bez widocznych przeobrażeń siarczanowych. Odślonięte partie pełnią rolę zaworów, dzięki którym z zawilgoconych i zasolonych ścian<sup>18</sup> drogą kapilarną przenikają roztwory soli, głównie azotany, które tworząc krystaliczne wykwity niszczą rozpoznane struktury sekrecyjne i rezydualne. Poprzez analogię do powyższych przykładów można założyć, że długotrwała skuteczność nowej generacji współczesnych zabezpieczeń jest możliwa we wnętrzach, ale tylko w przypadku równomiernego rozprowadzenia preparatu, całkowitej izolacji reliktu od podłoża oraz „antycznej” profilaktyki.

W warunkach ekspozycji zewnętrznej próby zabezpieczenia zabytków ze „skał królewskich” roztworami wosków i mikrowosków nie wypadają pomyślnie. Problem ten i wyniki badań omówiono szeroko w trakcie realizacji trzyletniego programu praktyk stu-

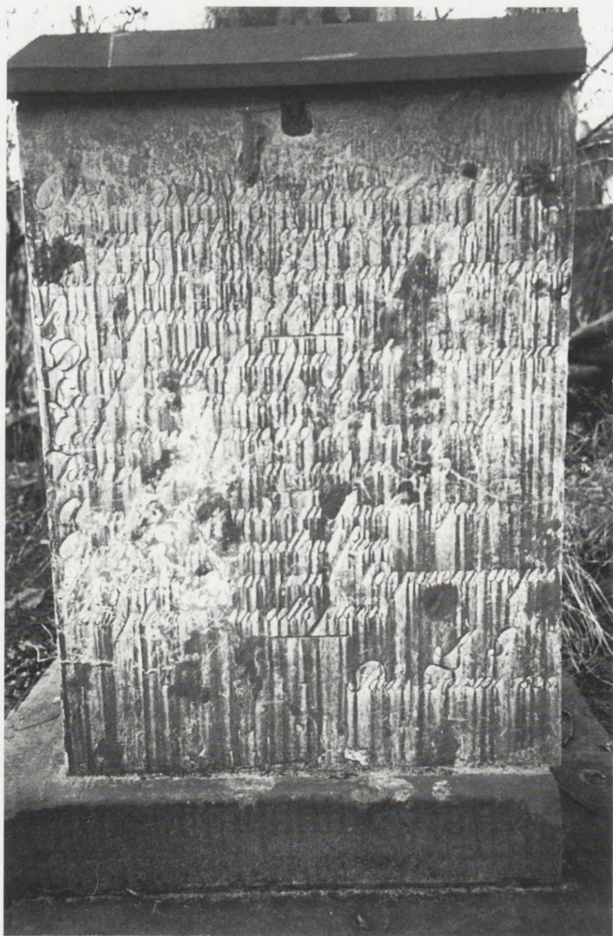
15. M. Paraskeraidis, *Choroba kamieni zagraża greckim marmurom*, „Figaro Litteraire” 1959; W. Domasłowski, *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, UMK 1993, s. 224–226.

16. H. W. Richard, *Chemische und physikalische Grundlagen zur Praxis der steinkonservierung*, „Restauratorenblätter” 17, Wien 1998, s. 103.

17. P. Stępień, *Metody i technologie konserwacji kamienia we Włoszech — przegląd doświadczeń i tendencji*, „Ochrona Zabytków” 1989, nr 2, s. 172.

18. Zasolenie mierzone metodą Mercka wynosi ok. 300 mg/l. Wg badań I. Fuks, *Konserwacja epitafium Marcina Koczorowskiego z kościoła archikolegiackiego w Tumie pod Łęczycą*, praca pypłomowa realizowana pod kierunkiem autora, ASP, Warszawa 2000.





15. Epitafium z nagrobka rodziny Gregoire z Cmentarza Powązkowskiego w Warszawie wykonane z wapienia zbitego Bolechowice — wyraźnie widoczne zmiany estetyczne na licu płyty wywołane procesem wietrzenia powłoki zabezpieczającej z kombinacji mikrowosku i Silaku M-11. Fot. W. Procyk

15. Epitaph from the tombstone of the Gregoire family in the Powązki cemetery in Warsaw, made of limestone from Bolechowice, visible aesthetic changes on the face of the slab caused by the weathering of the proof coating made of a combination of microwax and Silak M-11. Photo: W. Procyk

dentów ASP w Warszawie<sup>19</sup>. Dobrym przykładem do analiz porównawczych jest epitafium z powązkowskiego pomnika nagrobego rodziny Gregoire (il. 15). Woskowe warstwy ochronne o przybliżonym składzie zostały nałożone na powierzchnię płyty z wapienia zbitego — bolechowickiego, pozbawioną produktów erozji kalcytu i zabezpieczoną preparatem krzemooorganicznym. Przekształcenia estetyczne, które obserwujemy na licu, są wynikiem degradacji zabezpieczenia z kombinacji silaku M-11 i mikrowosku po dwunastu latach eksponowania<sup>20</sup>.

19. Por. W. Procyk, *Powtórka z konserwacji. Problem trwałości zabiegów a profilaktyka*, „Ochrona Zabytków” 2000, nr 3, s. 234–251.  
20. *Dokumentacja prac konserwatorskich nagrobka J. B. Gregoire’a z Cmentarza Powązkowskiego w Warszawie*, Warszawa 1989, mpis w Archiwum Społecznego Komitetu Opieki nad Starymi Powązkami (dalej: Arch. SKONSP), Warszawa, ul. Piękna 44a.

W toku powyższych rozważań warto przypomnieć najistotniejsze spostrzeżenia i wnioski. Zmienna grubość błony zabezpieczającej została uwarunkowana gęstością pędzla i wynika z zawirowań nadmiaru substancji w reliefie inskrypcji, wahając się od 120 do 60  $\mu\text{m}$  (0,12–0,06 mm). W obserwacji SEM dostrzegamy, że w cieńszych partiach wykształcają się ogniska erozji, a w nich zachodzi przemiana węglanów w trwałe formy siarczanowe. Punktowo zogniskowane procesy niszczenia prowadzą do tworzenia się trwałych zmian barwy i wżerów o znaczących głębokościach, dochodzących nawet do 110  $\mu\text{m}$  (0,11 mm). Powyższe badania wykazały zależność tempa wylugowania warstwy ochronnej od grubości powłoki i uwidatniły relację tych elementów z mechanizmem opadów atmosferycznych pogłębiających zmiany erozyjne. Istotny wpływ na taki stan rzeczy miały metody nakładania roztworu oraz cechy zabezpieczenia. Lepszą trwałość wykazują powłoki ochronne z mieszaniny roztworów wosków mikrokryształicznych i monomerów krzemooorganicznych lub nakładanie tych komponentów w oddzielnych warstwach<sup>21</sup>.

Proces degradacji właściwości optycznych i mechanicznych żywic akrylowych — obserwowany głównie na przykładzie Paraloidu B-72 — polega na zmatowieniu, znacznej utracie wodoodporności i pęcznieniu warstwy zabezpieczającej oraz na żółknięciu i absorpcji zanieczyszczeń. Przeobrażenia podobne do opisanych powyżej obserwujemy na powierzchniach marmurów tej samej formacji izolowanych roztworami kopolimerów metakrylanu metylu w rozpuszczalnikach organicznych. Zainteresowania skupiono na przykładach marmurów królewskich zabezpieczonych grubą i cienką powłoką żywicy Paraloid B-72, opierając się na badaniu powązkowskich pomników rodziny Łubieńskich i Sonnenbergów.

W obserwacji makroskopowej ścian pomnika Łubieńskich z wapienia Szewce obserwujemy zmiany cienkiej powłoki nawiązujące do omówionych przy okazji marmurów krystalicznych<sup>22</sup>. Na skutek nierównomiernego rozprzodzenia roztworu żywicy tempo erozji przebiega dwutorowo: na powierzchni kształtują się smugi, lokalnie zachowujące efekty poprzedniej konserwacji po kilkunastu latach eksponowania<sup>23</sup>, pozostałe pola wykazują brak błony zabezpieczającej i ulegają zmianom linearnym. W badaniach mikroanalizy powłoka ta wykazuje charakterystyczne cechy rozpulchnienia, odpajając się ulegając perforacji. Proces wylugowania jest podobny jak w marmurach krystalicznych i prowadzi do tworzenia się wżerów o znacznych głębokościach, połączonych z dalszą degradacją.

21. P. Niemcewicz, *Zabezpieczenie powierzchni wapienia dębnickiego przed działaniem czynników niszczących*, „Ochrona Zabytków” 1996, nr 1, s. 26.

22. W. Procyk, op. cit.

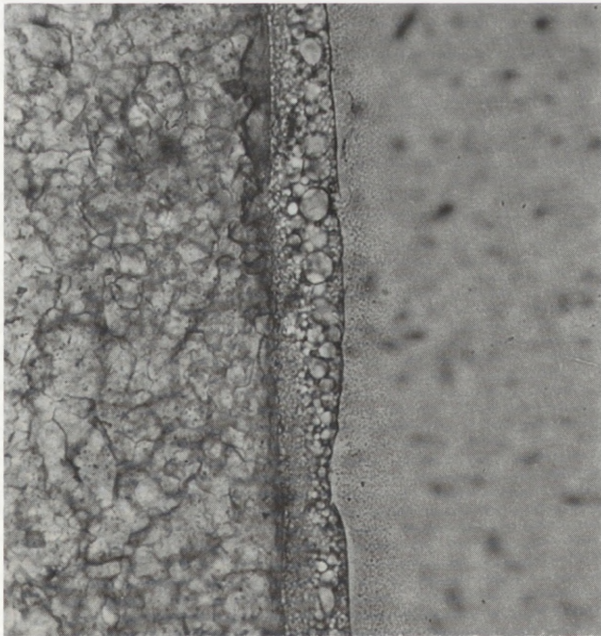
23. *Dokumentacja merytoryczna pomnika nagrobego J. Łubieńskiego*, Arch. SKONSP.





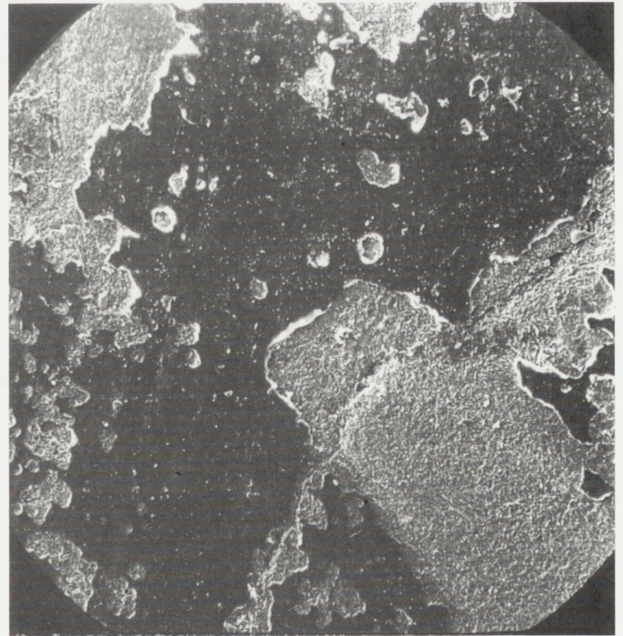
16a. Cmentarz Powązkowski w Warszawie — nagrobek rodziny Sonnenbergów z marmuru: białego karraryjskiego (część górna) i czerwonego Muchry (część dolna). Fot. W. Procyk

16a. The Powązki cemetery in Warsaw — tombstone of the Sonnenberg family made of white Carrara (upper part) and red Muchry marble (lower part). Photo: W. Procyk



16b. Zmiany erozyjne powłoki B-72 obserwowane pod mikroskopem optycznym po podaniu kontrastu Epovac, próba S6 — szlif cienki, nagrobek Sonnenbergów, powiększenie 160 x. Fot. R. Kopczyński

16b. Weathering changes of the B-71 coating observed with an optic microscope after the addition of the Epovac contrast, sample S6 — thin microsections, the Sonnenberg tombstone, enlargement 160 x. Photo: R. Kopczyński



16c. (SEM). Zmiany estetyczne na powierzchni wywołane procesem zluszczenia powłoki zabezpieczającej z żywicy Paraloid B-72, próba S1, powiększenie 40 x. Fot. R. Kopczyński

16c. (SEM). Aesthetic changes on the surface caused by the flaking of the proof coating made of Paraloid B-72 resin, sample S1, enlargement 40 x. Photo: R. Kopczyński



Analiza grubej, zwietrzałej powłoki z roztworu tej samej żywicy na ścianach pomnika Sonnenbergów<sup>24</sup> z marmuru Muchry (il. 16a) wykazała, że charakter nosił te same cechy. Grubość powłoki, mimo podobnej metody rozprowadzania, nie ograniczyła tempa przemian, jak w przypadku zabezpieczeń mikrokrystalicznych. Przebieg destrukcji jest wynikiem złuszczenia się grubej warstwy zabezpieczenia liczącej ok. 140–250 µm (0,14–0,25 mm) wokół ognisk jej perforacji (il. 16c). W miejscach zerwania błony erozja pochłania coraz bardziej rozległe pola. W szlifach petrograficznych badanych przy użyciu kontrastu Epovac powłoka żywicy B-72 wykazuje wyraźne cechy nawarstwienia. Lokalnie przylega do podłoża, a jej warstwy wierzchnie są elastyczne i posiadają gąbczastą strukturę (il. 16b).

Na podstawie powyższej analizy należy przyjąć, że zabezpieczenia z roztworów żywicy B-72 na powierzchni marmurów królewskich, oprócz omówionych wcześniej zmian podstawowych, szybko ulegają perforacji prowadzącej do ich złuszczenia. Zjawisko to implikuje zmiany zakresu erozji kalcytu, przyspiesza tempo wylugowań i prowadzi do deformacji strukturalnych w strefie podpowierzchniowej.

Powyższa analiza zabezpieczeń stosowanych do konserwacji zabytkowych pomników z marmurów królewskich pozwoliła zdefiniować pozytywne i nega-

tywne cechy niektórych preparatów. Znikoma chłonność kamienia oraz właściwości stosowanych środków chemicznych powodują powierzchniowy charakter zabezpieczeń. Ograniczenia wynikają ze znacznej lepkości roztworów i konwencjonalnych metod nakładania.

Na zakończenie warto wspomnieć, że najmniejszą trwałość spośród stosowanych konserwantów wykazały powłoki ochronne z roztworów wosków naturalnych i ich mieszanin. Stosowane bez modyfikacji jeszcze w początkach lat osiemdziesiątych XX w. w warunkach zewnętrznych w ogóle się nie sprawdziły. Właściwości cieszącego się dużą popularnością kopolimeru metakrylanu etylu (Paraloid B-72) jako warstwy ochronnej, po długoletniej ekspozycji wykazały negatywne cechy powłoki o charakterze typowego nawarstwienia, mimo znaczącej światłotrwałości tego preparatu<sup>25</sup>.

Przy obecnym poziomie badań lepiej pod względem estetycznym i wytrzymałościowym prezentują się zabezpieczenia z roztworów wosków mikrokrystalicznych modyfikowanych woskami polietylenowymi (Polywax 2000, USA) lub olejami perfluorowinyłowymi (Akeogard-Syremont, Włochy<sup>26</sup>). Te ostatnie użyte zewnętrznie przez grupę włoskich chemików pod kierunkiem F. Piacentiego<sup>27</sup>, wykazały większą trwałość. Próby znalezienia najbardziej odpowiedniej metody i właściwego konsolidanta do zabezpieczenia szczególnych uroków skał tej formacji są kontynuowane.

24. Dokumentacja konserwatorska nagrobka E. Sonnenberg z Cmentarza Powązkowskiego, Warszawa 1987, Arch. SKONSP.

25. H. W. Richard, s. 105.

26. P. Niemcewicz, op. cit., s. 26.

27. F. Piacenti, M. Camaiti, T. Brocchi i A. Scala, *New Developments in Perfluorinated Protective Agents for Stone*, Florence 1988; tyżże, *Protection of Stone by Perfluoropolyethers*, (w:) 7<sup>th</sup> International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Portugal, June 15–18 1992.

## Royal Marbles — Research and Conservation Methods

The author presents issues connected with research concerning effective methods of securing monuments made of diagenetic limestone, known as "royal marble". The threat to ferruginous limestone in the conditions of lengthy internal and external exposition is obvious. An unhampered penetration of condensation or rainfall moisture into the interior of the limestone leads to a loosening of the endogenous cohesion of the rock along the borderline of phases, and to permanent damage. Conservation problems are the outcome of processes of weathering and the dymorphic nature of inner construction. It becomes necessary to render the disintegrated structure whole. This process is accomplished in two stages by means of consolidation and defragmentation, i. e. the integration of the reinforced details into the original

form. The selection of the reinforcing impregnants depends on the possibility of using individual features of mineral patency.

Proofing with synthetic resin solutions used at present in conservation contains the risk of closing the natural dilatancy system of the stone. An analysis of the effectiveness of the proofing applied for the conservation of monuments made of royal marble made it possible to define the positive and negative features of certain preparations. The slight absorbing capacity of the rock and the properties of the used chemical preparations are the reason why the proofing is limited to the surface. These restraints are the outcome of the considerable viscosity of the solutions and the conventional methods of application.