

**Janusz Lehmann, Alina
Jarmontowicz, Róża
Krzywobłocka-Laurów**

**Wpływ zastosowanego stabilizatora
chemicznego na strukturę gipsowych
spoin murów zabytkowych**

Studia Lednickie 4, 407-420

1996

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.

DZIAŁ B

JANUSZ LEHMANN
Muzeum Pierwszych Piastów na Lednicy
ALINA JARMONTOWICZ
Towarzystwo Opieki nad Zabytkami
RÓŻA KRZYWOBŁOCKA-LAURÓW
Instytut Techniki Budowlanej

WPŁYW ZASTOSOWANEGO STABILIZATORA CHEMICZNEGO NA STRUKTURĘ GIPSOWYCH SPOIN MURÓW ZABYTKOWYCH

1. WSTĘP

Istnieje potrzeba wzmocnienia powierzchni elementów gipsowych. W obiektach zabytkowych jest to szczególnie ważne. Przeprowadzono badania laboratoryjne nad zmianami struktury gipsu towarzyszącymi stabilizacji chemicznej. Jako stabilizatora użyto preparat „BC” uzyskany laboratoryjnie z wodorotlenku baru, cementu portlandzkiego i odpowiedniego katalizatora. Celem badania było ustalenie zmiany struktury powierzchni gipsowej pod wpływem zastosowanej stabilizacji.

2. METODY BADAŃ

Strukturę powierzchni gipsowej badano na próbkach przed i po stabilizacji w skaningowym mikroskopie elektronowym typu JSM-35C, produkcji f-my JEOL.

Gipsową próbkę wzorcową przeznaczoną do tych badań stanowił stwardniały zaczyn gipsowy. Został on wykonany z gipsu budowlanego „Doliny Nidy”, stosunek wody do gipsu w zaczynie wynosił 0,63% wagowo. Uformowane z zaczynu belecзки o wymiarach 4 × 4 × 16 cm wysuszono do stałej masy w temperaturze 40°C i pocięto na płytki o grubości 1 cm. Część płytek poddano działaniu stabilizatora „BC” przez nasycanie, a część z nich stanowiła próbki wzorcowe. Na próbkach wzorcowych i stabilizowanych oznaczano szybkość wnikania kropli wody.

Skład fazowy badanych materiałów oznaczano za pomocą analizy rentgenograficznej. Próbki do badań składu fazowego były uśrednione i rozdrabniane do grubości ziarn poniżej 0,063 mm. Analizy rentgenograficzne wykonano w aparacie TUR M-62 z goniometrem HZG-4. Warunki pomiaru były następujące:



Rys. 1. Zespół pałacowy wraz z kaplicą na Ostrowie Lednickim

Rodzaj promieniowania i filtru — CuK_α
Napięcie i natężenie prądu lampy rtg — 40 kV; 20 mA
Rodzaj licznika — BDS-7
Szybkość przesuwu papieru — 1cm/min.
Szybkość obrotu licznika — 0,5 i 2°/min.
Szerokość szczelin — 1,09/10,0/1,09/8,65/0,22 mm
Czułość — 1800 i 6000 imp./min.
Wzmocnienia — 4 + 24
Stała czasowa — 10 s
Kompensacja — 0 i 10%

Uzyskane dyfraktogramy analizowano w opraciu o wzorce JCPDS — Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Na dyfraktogramach analizowano również refleksy występujące w kointydencji, oznaczenie — k.

Strukturę próbek badano prowadząc obserwację w skaningowym mikroskopie elektronowym typu JSM 35 C, produkcji japońskiej. Do analiz mikroskopowych przygotowano preparaty w postaci odłupków ze świeżych przełamów próbek, które pokryto warstwą przewodzącego metalu (Au) w urządzeniu „Fine coat”. Analizy mikroskopowe prowadzono przy zmiennych powiększeniach obrazu od 100 do 1000x.

3. DANE O MATERIAŁACH BUDOWALNYCH ZASTOSOWANYCH W BUDOWLI NA LEDNICZY USTALONE NA PODSTAWIE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ

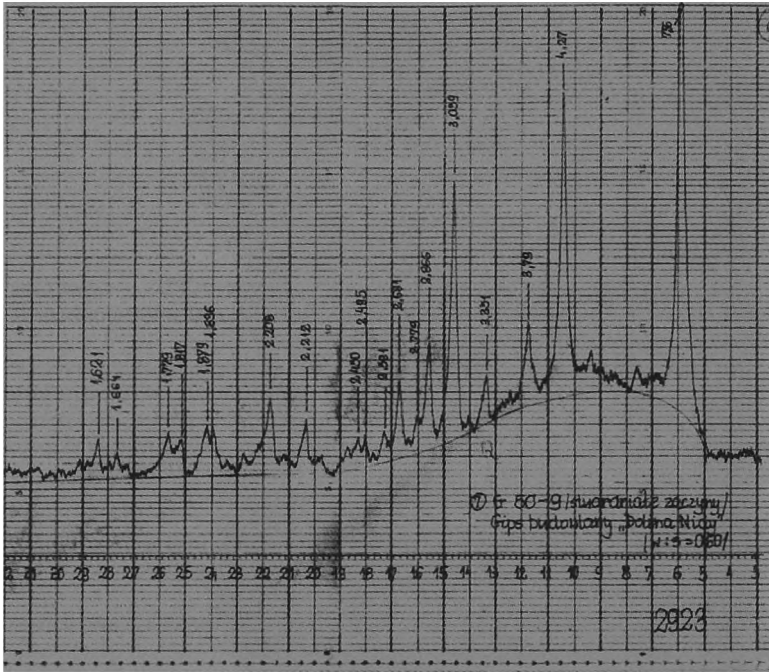
Mury budowli zbudowane są z łomów i okrzesków oraz niewielkich ciosów kamieni narzutowych.

W niektórych miejscach u nasady muru, zwłaszcza od strony południowej, zachowały się fragmenty wyprawy sztukatorskiej lica zewnętrznego muru.

Kamienie w murze łączone są różnym materiałem. Pierwotny materiał ma białe zabarwienie. W niektórych miejscach, między kamieniami, blisko lica muru, materiał jest zwarty i twardy, w innych, na powierzchni spoin i u nasady muru, rozpada się na proszek. Miejscami obserwuje się wykwyty. Głęboko, wewnątrz muru i w miejscu zawalenia się muru rotundy, od strony północnej i wewnątrz, we wnęce sondażowej, materiał jest małospoisty. Materiał użyty do łączenia kamieni w murze jest słaby, porowaty i ma słabą przyczepność do kamienia, stanowi wypełnienie przestrzeni między kamieniami. Na górne partie murów, w trakcie prac konserwatorskich (2), nałożono dwukrotnie warstwy kamieni łączonych zaprawą. Pierwszy raz kamienie wiązano za pomocą wapienną, drugi raz cementową. Tworzy ona na murach twardą pokrywę.

W wyniku dotychczasowych badań petrograficznych kamieni murów, oznaczono 18 rodzajów skał pochodzących z miejscowych gładów narzutowych. Głównie są to piaskowce kwarcytowe, kwarcyty i piaskowce, które stanowią 58% materiału kamiennego. Udział innych skał, przede wszystkim gnejsów i granitoidów wynosi 31%. W ilości ok. 11% występują: martwica wapienna, wapień, pegmatyty, gabro, porfir, dioryt, aplit, sjenit, bazalt, zlepieniec i granitognejs. Materiał ten nie stwarza problemów techniczno-konserwatorskich.

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu lat wykonano badania laboratoryjne, przede wszy-



Rys. 2. Dyfraktogram zaczynu gipsu budowlanego, przy szybkości obrotu licznika $2^\circ/\text{min}$. i kompensacji 0%

stkim analizy chemiczne materiału stosowanego do łączenia kamienia i wyprawy murów. Uzyskane wyniki analiz wykazują, że materiał ten zawiera siarczan wapnia w ilości od 60 do 90%, węglan wapnia od 10 do 40%, a poza tym niewielkie ilości krzemianów, glinokrzemianów, krzemionki, węglanów potasu i sodu. Badania cech fizycznych tego materiału ujawniły małą wytrzymałość, dużą nasiąkliwość i słabą adhezję do kamienia (2).

4. SKŁAD FAZOWY I STRUKTURA GIPSOWYCH MATERIAŁÓW WZORCOWYCH

4.1. Próbkę wzorcowego materiału gipsowego

Materiał pobrany z obiektu zabytkowego może być bardzo zmieniony pod względem mikrostruktury i składu fazowego w porównaniu do stanu wyjściowego. Przy ocenie zakresu tych zmian niezbędne jest korzystanie z odpowiednich wzorców materiału pierwotnego. W przypadku zaczynów i zapraw gipsowych wzorcem takim po-

winien być w odniesieniu do spoiwa — gips budowlany, a dla zaczynu — niemodyfikowany, stwardniały zaczyn tego spoiwa. Z tego względu wykonano badanie próbek krajowego gipsu budowlanego „Dolina Nidy” i stwardniałego, normowego zaczynu tego spoiwa. Próbki gipsu budowlanego do analizy składu były uśredniane metodą mieszania i kwartowania. Zaczyn gipsowy badano po 28 dniach twardnienia w warunkach laboratoryjnych (wilgotność względna powietrza poniżej 60%).

4.2. Skład fazowy

4.2.1. Gips budowlany „Dolina Nidy”

Wyniki badań analizy rentgenograficznej gipsu budowlanego, wykonanej przy zróżnicowanej szybkości obrotu licznika i zróżnicowanej kompensacji, podano w tabelicy 1. W zależności od przyjętych warunków pomiaru w próbce stwierdzono obecność: bassanitu, i faz stanowiących domieszki takie jak: anhydryt i kwarc. Należy zaznaczyć, że w gipsie budowlanym ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) mogą występować jeszcze inne domieszki w postaci kalcytu, minerałów ilastych i gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Tabela 1

Wyniki analizy rentgenograficznej gipsu budowlanego „Dolina Nidy”
przy zróżnicowanej szybkości obrotu licznika i kompensacji

L.p.	Składnik, nr wzorca według JCPDS	Wybrane refleksy diagnostyczne i ich charakterystyka według wzorca JCPDS		Intensywność refleksów w próbce, jednostki umowne, przy różnej szybkości obrotu licznika, stopnie na minute i kompensacji, %		
		d/A	I/I ₁	10 ^{0,5}	10 ^{2,0}	0 ^{2,0}
1	Bassanit (24-1067)	6,01	100	vvs	vvs	95
		3,48	90	vvsk	vsk	60
		3,00	100	vvs	vs	108
		2,804	100	vvs	vs	62
		2,709	30	50	35	10
		2,343	20	35	25	-
		2,279	10	35	-	-
		2,136	20	105	35	23
		1,910	30	55	35	-
		1,852	100	vvs	150	45
		1,736	36	40	20	-
		1,696	70	105	55	20
		1,666	40	75	40	14
		1,478	30	50	-	-
2	Anhydryt (6-0226)	3,490	100	vvsk	vvsk	-
		2,849	35	30	-	-
		2,328	20	35	-	-
		2,183	8	35	-	-
		1,869	16	30	-	-
		1,749	12	40	-	-
3	Kwarc (5-0490)	3,343	100	60	-	-

4.2.2. Stwardniały, normowy zaczyn gipsowy

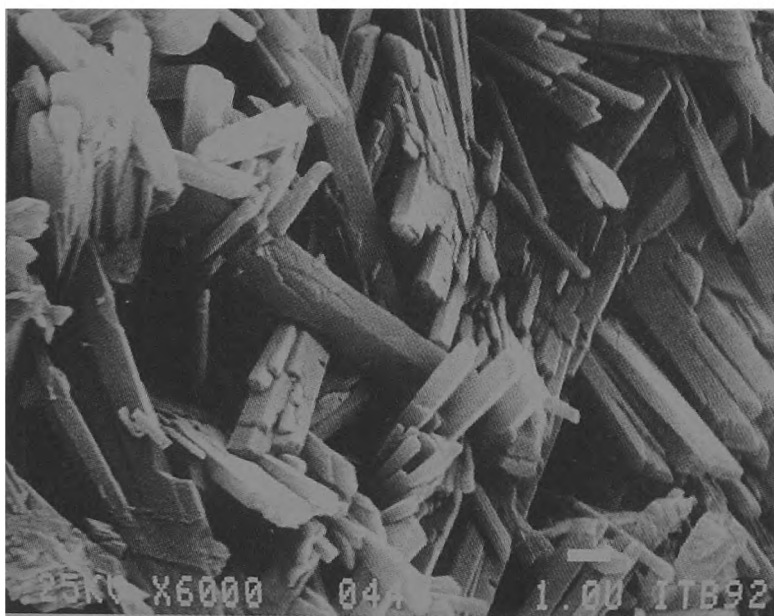
Wyniki badań stwardniałego, normowego zaczynu gipsowego „Dolina Nidy” (w:g=0,60) wykonane przy szybkości obrotu licznika równej 2°/min. i zróżnicowanej kompensacji podano w tablicy 2.

W wyniku przeprowadzonej analizy, w badanym zaczynie gipsowym, stwierdzono obecność gipsu i kwarcu. Przy pomiarach, w których obrót licznika wynosił 2°/min., a kompensacja 10%, intensywności bezwzględne refleksów na rentgenogramie próbki były bardzo bardzo silne (vvs), co jest przydatne w analizie jakościowej. Przy pomiarze, w którym szybkość obrotu licznika wynosiła 2°/min. i kompensacja 0%, jedynie najsilniejszy refleks gipsu ($d=7,56\text{Å}$, $I/I_1=100$) miał intensywność bardzo silną (vs).

Pozostałe refleksy natomiast miały intensywności dające się przedstawić w postaci liczbowej, rys. 1. Ocenę ilościowej zawartości składników w próbce można dokonać jedynie na podstawie wartości liczbowych intensywności odpowiednich refleksów.

Tablica 2
Wyniki analizy rentgenograficznej stwardniałego zaczynu gipsu budowlanego „Dolina Nidy” przy zróżnicowanej kompensacji

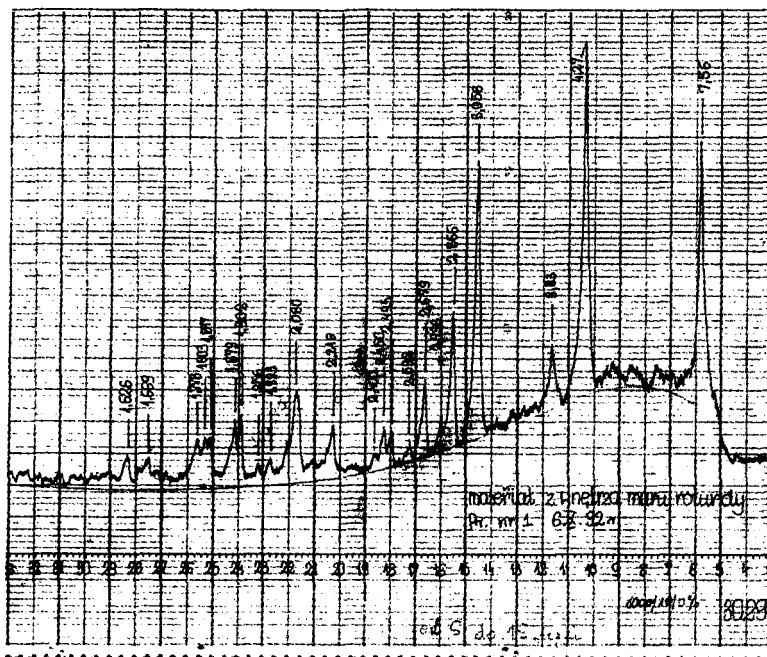
Lp.	Składnik, nr wzorca według JCPDS	Wybrane refleksy diagnostyczne i ich charakterystyka według wzorca JCPDS		Intensywność refleksów w próbce, jednostki umowne, przy szybkości obrotu licznika 2,0°/min. i różnej kompensacji, %	
		d/Å	I/I ₁	10	0
1	Gips (6-0046)	7,56	100	vvs	vs
		4,27	50	vvsk	120k
		3,79	20	vs	30
		3,059	55	vs	100
		2,867	25	vs	40
		2,786	6	40	15
		2,679	28	95	30
		2,591	4	40	10
		2,495	6	35	13
		2,450	4	40	12k
		2,216	6	50	20
		2,080	10	85	30
		2,073	8		
		1,953	2	2	-
		1,898	16	50	18
		1,879	10	60	20
		1,812	10	60k	15k
1,778	10	55	17		
1,664	4	25	10		
1,621	6	40	15		
2	Kwarc (5-04900)	4,260	35	vvsk	120k
		3,343	100	10	20
		1,817	17	60k	15



Rys. 3. Normowy zaczyn gipsowy, SEM, powiększenie 6000×

4.3. Struktura materiału wzorcowego

Normowy zaczyn gipsowy przechowywany w warunkach powietrzno-suchych charakteryzuje się stosunkowo dużą porowatością. Pory powietrzne mają przeważnie kształt zaokrąglony. Wielkość ich mieści się w granicach od 20 – 1500 μm . dominują pory o średnicy 20 – 40 μm . Pokrój kryształów gipsu może być bardzo zróżnicowany, możliwe są kryształy słupkowe, igłowe, płytkowe oraz w postaci tak zwanych „jaskółczych ogonów”. Kryształy gipsu w zaczynie normowym przeważnie mają pokrój słupkowy, często tworzą one skupiska składające się z kilku kryształów. Wielkość największych kryształów gipsu, ustalona na podstawie pomiaru 50 kryształów, osiąga 20 – 30 μm długości i 3 – 4 μm szerokości. Średnia szerokość kryształów gipsu wynosi ok. 1,5 μm , a długość około 12 μm . Około 50% liczby kryształów gipsu w zaczynie laboratoryjnym ma długość mieszczącą się w granicach 11 – 12 μm . Charakterystyczną mikrostrukturę normowego zaczynu gipsowego obrazuje rys. 3.



Rys. 4. Dyfraktogram materiału pobranego z palatium na Ostrowie Lednickim, przy szybkości obrotu licznika 2°/min. i kompensacji 0%

5. SKŁAD I STRUKTURA MATERIAŁU ZABYTKOWEGO

5.1. Próbkę materiału pobranego z pierwszej budowli zespołu zabytkowego na Lednicy

Do badań pobrano materiał z posadzki i ze spoiny w murze. Z posadzki pobrano odłupkę niezwiertalonego materiału, w miejscu od strony płn. baptysterium, około 0,8 m nad gruntem. Materiał pochodzący ze spoiny odkuto z muru zachodniego, około 0,5 m nad gruntem, w odległości 5,5 m od narożnika pld.-zach. Materiał ten był kruchy i rozsypujący się.

5.2. Skład materiału

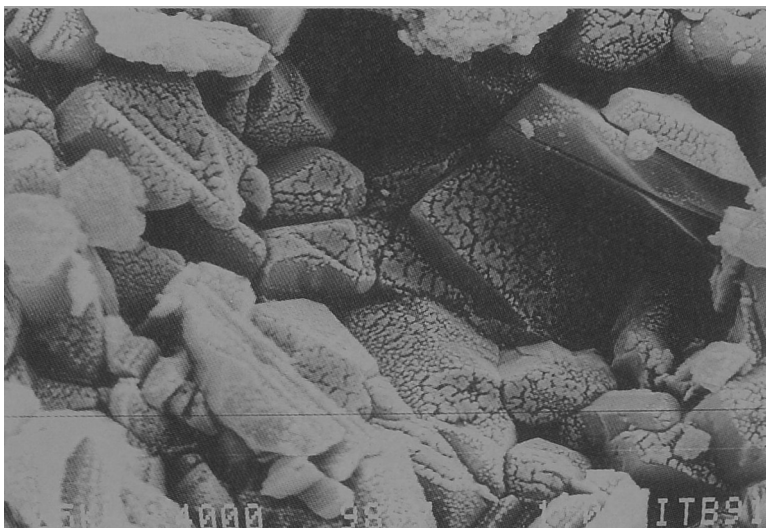
Wyniki badań składu próbki materiału pobranego z posadzki w baptysterium zestawiono w tabelicy 3. W próbce analizowanej przy szybkości obrotu licznika 0,5°/min. i kompensacji 10% stwierdzono obecność: gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydrytu, kwarcu



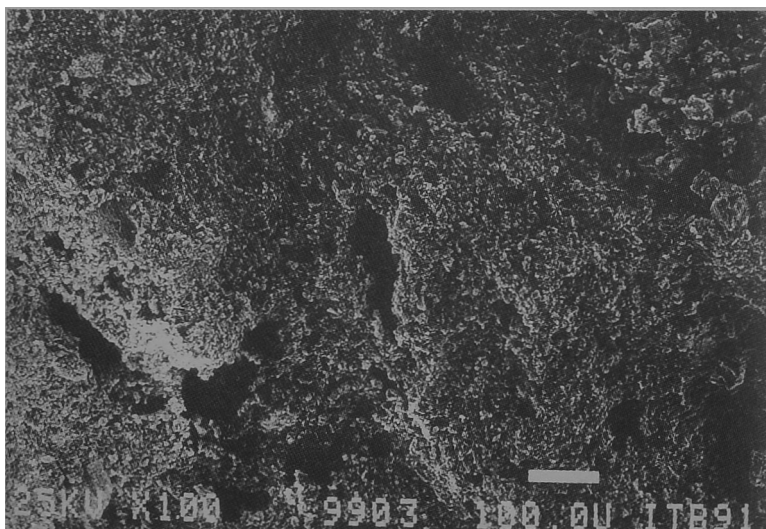
Rys. 5. Posadzka, SEM, powiększenie 100x



Rys. 6. Posadzka, krystalizacja gipsu w porze, SEM, powiększenie 1000x



Rys. 7. Posadzka, Krystalizacja gipsu w porze. SEM powiększenie 4000x



Rys. 8. Spoina muru, SEM, powiększenie 100x

i kalcytu. Przy szybkości obrotu licznika 2°/min. i kompensacji 0%, rys. 4, z uwagi na znacznie słabszą intensywność refleksów w porównaniu z poprzednim zapisem, możliwe było zidentyfikowanie gipsu ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i kwarcu. Wykonane badania składu próbki materiału pobranego ze spoin w murze wykazywały identyczny skład jakościowy z próbką pobraną z posadzki.

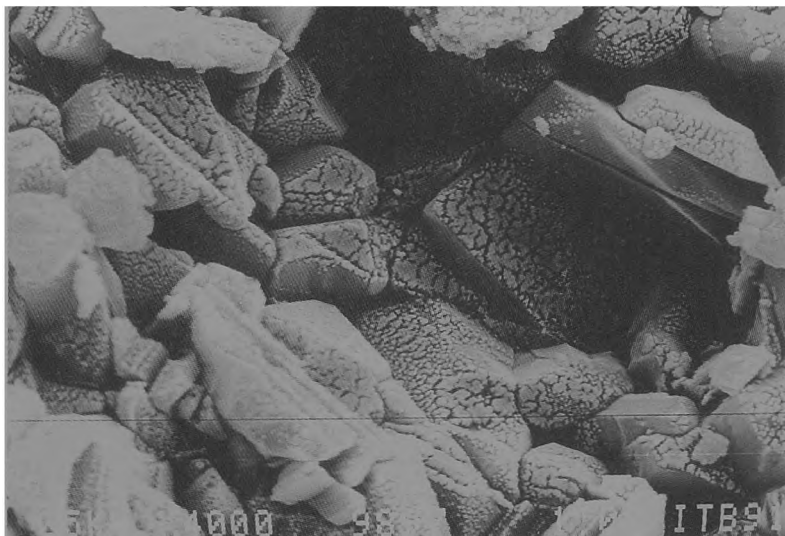
Tablica 3
Wyniki analizy rentgenograficznej materiału pobranego z posadzki pod baptysterium przy zróżnicowanej szybkości obrotu licznika i kompensacji

L.p.	Składnik, nr wzorca według JCPDS	Wybrane refleksy diagnostyczne i ich charakterystyka według wzorca JCPDS		Intensywność refleksów w próbce, jednostki umowne, przy różnej szybkości obrotu licznika, w stopniach na minutę i kompensacji, %	
		d,Å/	I/I ₁	10 ^{0,5}	0 ^{2,0}
1	Gips (6-0046)	7,56	100	vvs	180
		4,27	50	vvsk	90
		3,79	20	vs	35
		3,059	55	vvs	90
		2,867	25	vs	35
		2,786	6	60	12
		2,679	28	165	25
		2,495	6	70	-
		2,216	6	105	15
		2,073	8	145k	20k
		1,898	16	100	15
		1,879	10	80	10
		1,812	10	105k	15
1,778	10	80	15		
2	Anhydryt (6-226)	3,490	100	55	-
		2,849	35	40	-
		2,328	20	20	-
3	Kwarc (5-0490)	4,260	35	vvsk	90k
		3,343	100	30	15
		2,458	12	59k	-
		1,817	17	105k	15k
4	Kalcyt (5-586)	3,86	12	45	-
		3,035	100	25k	-
		2,285	18	20	-
		2,095	18	145k	-

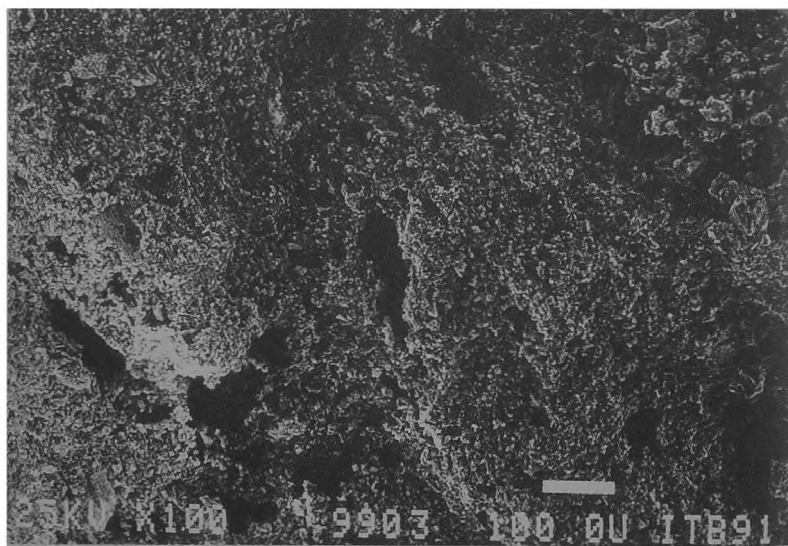
5.3. Struktura materiału

Próbka materiału pobranego z posadzki jest silnie porowata.

Pory o nieregularnych kształtach, często owalnych, rys. 5. We wnętrzu porów widoczna jest krystalizacja. Mikrostruktura próbki jest wyraźnie krystaliczna, dominujące wymiary ziarn - zawierają się w granicach od 5 do 10 μm, w porach są znacznie większe, rys. 6. Powierzchnia kryształów jest wyraźnie zmieniona, pokryta drobnymi utworami, rys. 7.



Rys. 9. Spoina muru, zanik krystalicznych postaci gipsu, SEM, powiększenie 1000×



Rys. 10. Spoina muru, ubytki i przemiany powierzchniowe kryształów gipsu, SEM, powiększenie 4000×

Próbka materiału pobrana ze spoin muru jest również bardzo porowata, rys. 8. W porównaniu z próbką z posadzki więcej jest porów o kształtach bardzo wydłużonych. Charakterystyczny dla tej próbki jest zanik krystalicznych postaci gipsu, rys. 9. Zachowane większe kryształy gipsu ujawniają duże ubytki na skutek rozpuszczenia i wyraźnie zmienione powierzchnie ścian, rys. 10.

6. PORÓWNAWCZA OCENA STRUKTURY MATERIAŁU ZABYTKOWEGO

Przeprowadzone badania materiału zabytkowego pozwoliły ustalić, że jego skład fazowy jest prawie jednakowy ze składem współczesnego zaczynu gipsowego. Struktura natomiast materiału zabytkowego wyraźnie różni się od struktury współczesnego zaczynu gipsowego i jest zróżnicowana w obiekcie, w zależności od miejsca pobrania. W współczesnym zaczynie normowym kryształy gipsu mają bardzo zróżnicowany pokrój i wielkość. W zaczynie normowym występują kryształy o pokroju słupków, igieł lub tzw. „jaskółczych ogonów”. Dominują kryształy o pokroju słupkowym. Najmniejsze kryształy gipsu osiągają długość 20–30 μm i szerokość 3–4 μm . Około połowa kryształów gipsu w zaczynie normowym ma długość mieszczącą się w granicach 11–20 μm . W materiale zabytkowym natomiast kryształy gipsu mają formę głównie krótkich słupków, a nawet tworzą strukturę ziarnistą. Innych form charakterystycznych dla gipsu w tym materiale nie zaobserwowano. Może to sugerować fakt, że był on wykonywany przy użyciu mniejszej ilości wody dodawanej do spoiwa wyjściowego w porównaniu ze współczesnym zaczynem normowym o stosunku wyjściowym wody do spoiwa równym 0,6.

W materiale zabytkowym wymiary kryształów gipsu różnią się także od wielkości kryształów w współczesnym zaczynie normowym. W materiale zabytkowym długość kryształów gipsu przeważnie wynosi poniżej 5 μm . W materiale tym nie tylko kryształy gipsu drobniejsze są niż w zaczynie współczesnym, ale są one znacznie zmienione. Widoczne są wyraźne spękania poszczególnych ścian kryształów gipsu oraz obecne są w nich drobne, bezpostaciowe utwory. Są to najprawdopodobniej objawy wpływu procesów niszczących zachodzących w strukturze gipsowej w miarę upływu czasu. Stałe działanie wilgoci i wody, prowadzą z jednej strony do częściowego rozpuszczenia się gipsu i ponownej jego krystalizacji, a z drugiej strony do mikrospeknięć poszczególnych ścian kryształów gipsu.

Poznane objawy niszczenia materiału gipsowego w zabytku kierunkują dalsze prace badawcze.

LITERATURA

1. Skoczyłaś J.: Lednicki Park Krajobrazowy. (w:) II Konferencja Zoologiczna, Poznań 25–26.09.1992, s. 56
2. Materiały archiwalne w Muzeum Pierwszych Piastów na Lednicy

EINFLUß DES VERWENDETEN CHEMISCHEN STABILISATORS AUF DIE STRUKTUR DER GIPSFUGEN IN ALTERTÜMLICHEN MAUERN

Zusammenfassung

Es wurde eine chemische Befestigung des Gipsmaterials verwendet. Es wird geplant, solch ein Verfahren für Gipsfugen in altertümlichen Mauern zu verwenden.

Die in Laborbedingungen vorbereiteten Proben wurden vor und nach dem verwendeten Stabilisierungsverfahren analysiert. Es wurde eine Vergleichsanalyse der Probenstrukturänderungen unter dem Einfluß des verwendeten Verfahrens durchgeführt. Die stabilisierten Proben kennzeichnete eine deutliche Abdichtung der Oberflächenschicht des Materials. Diese Abdichtung erfolgte durch die Kristallisierung der aus Bestandteilen des Stabilisators neuentstandenen Gebilden, die sich in Poren des Gipsmaterials und auf dessen Oberfläche ablagerten.

ABBILDUNGEN

- Abb. 1. Palastkomplex mit Kapelle in Ostrów Lednicki, Zustand vom 1972, Ansicht von oben
Abb. 2. Diffraktogramm der Baugipsbrühe, bei der Umdrehungsgeschwindigkeit des Zählers 2°/min und Kompensation 0%
Abb. 3. Normengipsbrühe, SEM, Vergr. 6000×
Abb. 4. Diffraktogramm des aus Palatium in Ostrów Lednicki entnommenen Materials, der Umdrehungsgeschwindigkeit des Zählers 2°/min und Kompensation 0%
Abb. 5. Fußboden, SEM, Vergr. 100×
Abb. 6. Fußboden, Gipskristallisierung in der Pore, SEM, Vergr. 1000×
Abb. 7. Fußboden, Gipskristallisierung in der Pore, SEM, Vergr. 4000×
Abb. 8. Mauerfuge, SEM, Vergr. 100×
Abb. 9. Mauerfuge, Schwund der kristallischen Gipsformen, SEM, Vergr. 1000×
Abb. 10. Mauerfuge, Verluste und Oberflächenänderungen in Gipskristallen, SEM, Vergr. 4000×