

Ryszard Mirowski

Właściwości wapienia pińczowskiego wzmocnionego metodą "stabilnej krzemionki"

Ochrona Zabytków 34/3-4 (134-135), 172-180

1981

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.

THE ROLE OF SOCIAL MONUMENTS PROTECTORS IN THE PRESERVATION OF THE NATIONAL CULTURAL PROPERTY

The social protection of historic monuments in Poland dates back to the beginnings of the 19th century. In the early days this protection was executed through activities of sight-seeing, regional and scientific societies as well as thanks to initiatives of private persons. During the partition of Poland their activities had a clearly patriotic nature. An important role in the protection of Polish monuments was played by the Society of the Preservation of Historic Monuments, the Society of History and Monuments of Cracow, the Polish Tatra Society (the PTT) and the Polish Tourist Society (the PTK) which published, i.a., renowned magazines „Ziemia” (The Earth) and „Wiadomości Konserwatorskie” (Conservation News).

The PTK and PTT as well as the PTTK (which came to life after the fusion of the former two societies) contributed significantly to the rescue of numerous historic monuments and to the mobilization of the society and conservation services to more active work. The group of nearly 7,000 social monuments protectors has great attainments in this field to its credit. Their main objectives are: (1) to maintain the object under their protection in a proper condi-

tion, (2) to look after a proper management of the object, (3) to propagate its historic values. The endeavours of social monuments protectors concern mainly less known structures that are rather in a bad technical condition and that are extremely important to the protection of the landscape and cultural environment of the man as well as to the history of the nation. They can also perform some other tasks such as to prepare an inventory or a simplified register, to draw maps and plans as well as make photographic documentation. The PTTK commissions of monuments protection agree these activities with monuments conservators and cooperate with other social associations engaged in the protection of monuments including youth organizations. Social protectors carry out broad campaigns aimed at the propagation of monuments amongst millions of PTTK members. Authorities of this organization attach great importance to the undertaking of large actions on behalf of monuments protection, their popularization and preparation of its members and the entire society to the fulfillment of the tasks envisaged in the Law on the Protection of Monuments and Museums of February 15th, 1962.

RYSZARD MIROWSKI

WŁAŚCIWOŚCI WAPIENIA PIŃCZOWSKIEGO WZMOCNIONEGO METODĄ „STABILNEJ KRZEMIONKI”

Od pewnego czasu w środowisku konserwatorów dzieł sztuki reklamowana jest nowa metoda wzmocniania kamiennych obiektów zabytkowych tzw. stabilną krzemionką. Polega ona na wprowadzeniu do struktury kamienia szkła wodnego z dodatkiem specjalnych katalizatorów, które mają powodować tworzenie się w porach nierozpuszczalnej, krystalicznej krzemionki. Twórca powyższej metody, dr Z. Bąkowski, twierdzi, że potrafi wywołać i kontrolować przebieg tego procesu w strukturze kamienia i dzięki temu dowolnie wpływać na jego końcową wytrzymałość mechaniczną oraz odporność na starzenie.

Możliwość wprowadzenia do kamienia jego naturalnych składników (krzemionki) jest bardzo interesująca i pociągająca. Kierując się chęcią zastosowania w praktyce konserwatorskiej proponowanej metody, Zarząd PP PKZ spowodował wykonanie przez Laboratorium Naukowo-Badawcze Konserwacji Kamienia i Szkła w Toruniu odpowiednich prac badawczych. Ocenę przydatności metody postanowiono przeprowadzić na podstawie badań próbek wzmocnionych osobiście przez dra Z. Bąkowskiego według jego własnej metody. Próbki do badań przygotowane zostały przez Laboratorium w Toruniu w postaci sześcianów o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm. Jedna próbka miała wymiary $25 \times 25 \times 50$ cm. Próbki małe wycięte zostały z jednego bloku i ponumerowane kolejno z zaznaczeniem kierunku nawarstwienia. Wszystkie próbki zostały wysuszone i zważone. Materiałem badawczym był wapień pińczowski. Szczegóły technologiczne i receptury, według których dr Z. Bąkowski przygotowywał dostarczone mu próbki,

nie są znane, wiadomo jedynie, że proces odbywał się w dwóch etapach. Pierwszy etap obejmował nasycenie próbek i ich odsolenie, po czym przekazano je do badań. Zanim jednak pracownicy Laboratorium przystąpili do doświadczeń dr Z. Bąkowski zażądał ich zwrotu dla wykonania dalszego odsolenia. Próbki zostały oddane w celu wykonania drugiego etapu odsolenia; otrzymano je ponownie po kilku tygodniach.

W celu oceny właściwości wzmocnionego wapienia zbadano:

- zawartość (stężenie) substancji wzmacniających w wapieniu,
- zdolność kapilarnego podciągania wody przez próbki oraz ich nasiąkliwość,
- wytrzymałość mechaniczną wzmocnionego wapienia,
- wytrzymałość mechaniczną wapienia po odsoleniu,
- wpływ długotrwałego suszenia próbek na ich wytrzymałość mechaniczną,
- rozmieszczenie substancji wzmacniających w strukturze próbek,
- oznaczenie ilości soli rozpuszczalnych w wodzie,
- określenie zdolności tworzenia się wykwitów solnych na powierzchni próbek,
- odporność próbek na działanie zawartych w nich rozpuszczalnych w wodzie soli,
- mrozoodporność próbek oraz
- mikrostruktury krystaliczne występujące we wzmocnionym wapieniu (wykonane przez ITB).

1. Zawartość substancji wzmacniających w wapieniu

Oznaczenie wykonano obliczając w procentach przyrost masy próbek w wyniku wzmocnienia. Średnią zawartość substancji wzmacniających w badanych próbkach określono na 3,72%.

2. Zdolność kapilarnego podciągania wody przez próbki oraz ich nasiąkliwość

Początkowo próbowano określić szybkość nasycania kapilarnego przez zanurzenie próbek do głębokości 1 cm i obserwację czoła wznoszącej się wody. Sposób ten jednak nie powiódł się, ponieważ czoło wznoszącej się wody było niewidoczne.

Dalsze badania szybkości kapilarnego nasycania wodą wykonano przez pomiar przyrostu masy próbek zanurzonych do głębokości 1 cm. Badano w odstępach 1-godzinnych, a następnie co 1 dobę. Dla porównania wykonano analogiczne badania na próbkach kontrolnych wapienia pińczowskiego (niewzmacnianych).

Tabela 1. Zdolność kapilarnego podciągania wody przez próbki wapienia wzmocnionego i niewzmocnionego (wartości średnie z trzech próbek)

Table 1. Ability of Capillary Drawing-Up of Water Through Samples of Reinforced and Non-Reinforced Limestone (Mean Values from Three Samples)

Czas kapilarnego wznoszenia się wody	Próbki wzmocnione		Próbki niewzmocnione	
	nasiąkliwość %	stopień nasycenia %	nasiąkliwość %	stopień nasycenia %
1 godz.	7,23	53,91	16,01	89,69
2 „	9,98	74,42	16,10	90,20
3 „	11,27	84,04	16,11	90,25
4 „	11,80	87,99	16,11	90,25
5 „	12,10	90,23	16,14	90,42
24 „	12,90	96,20	16,46	92,21
2 doby	12,96	96,64	16,73	93,73
3 „	13,03	97,09	17,02	95,35
6 „	13,13	97,91	17,63	98,77
7 „	13,19	98,35	17,69	99,10
8 „	13,22	98,58	17,75	99,44
9 „	13,30	99,18	17,82	99,83
10 „	13,36	99,62	17,82	99,83
11 „	13,41	100,00	17,85	100,00

Jak wynika z tabeli 1, wzmocnione próbki wapienia nasycane na drodze kapilarnej miały o 24,9% niższą nasiąkliwość od niewzmocnionych (po 11 dobach), przy czym podciągały wodę znacznie wolniej. Duże różnice uwidoczniły się w okresie początkowym. W okresie pierwszej godziny próbki wzmocnione wchłonęły około 53,9%, a niewzmocnione 89,7%. Dopiero po 5 godzinach podciągania nastąpiło zrównanie stopnia nasycenia próbek. Powyższe przeprowadzone doświadczenie dowiodło, że wzmocnienie spowodowało zmniejszenie porowatości wapienia, nie nastąpiło jednak całkowite jego uszczelnienie. Dalsze badania zdolności kapilarnego podciągania wody przez wzmocnione próbki wykonano na próbkach przepołowionych. Zakładano, że na przekrojach będzie można łatwiej zaobserwować czoło wznoszącej się wody z uwagi na ewentualne mniejsze uszczelnienie porów. Doświadczenie potwierdziło to założenie — czoło wznoszącej się wody było widoczne. Badanie przeprowadzono na próbkach, na których przed oddaniem do wzmacniania określono zdolność kapilarnego wznoszenia się wody.

Tabela 2. Szybkość kapilarnego podciągania próbek przed wzmocnieniem i po wzmocnieniu przepołowionych

Table 2. Rate of Capillary Drawing-Up of Samples Prior to the Reinforcing and After the Reinforcing of Halved Samples

Wysokość kapilarnego wznoszenia się wody	Czas podciągania	
	przed wzmocnieniem	po wzmocnieniu
1	3 min. 32 sek.	2 min. 45 sek.
2	10 min. 30 sek.	9 min. 07 sek.
3	20 min. 25 sek.	21 min. 52 sek.
4	34 min. 00 sek.	39 min. 15 sek.
Nasiąkliwość po 24 godz. w %	15,05	13,03

Z danych zawartych w tabeli 2 wynika, że we wzmocnionych próbkach woda wznosi się nieco wolniej. Charakteryzują ją one także mniejszą nasiąkliwością.

Porównanie nasiąkliwości tych samych próbek przed i po wzmocnieniu pozwala stwierdzić, że została ona zmniejszona o około 14%. Biorąc powyższe wyniki pod uwagę można przypuszczać, że wolniejsze wznoszenie się wody w próbkach całych, jak też niemożność obserwacji na ich powierzchni wznoszącej się wody została spowodowana uszczelnieniem porów powierzchniowych kamienia.

3. Wytrzymałość mechaniczna wzmocnionego wapienia

Próbki wapienia o wymiarach 5×5×5 cm poddano ścisaniu w prasie hydraulicznej o nacisku do 30 ton. Dla porównania zgniatano także próbki niewzmocnione (kontrolne). Zbadano wytrzymałość próbek suchych oraz nasycanych wodą przez 48 godzin.

Tabela 3. Wytrzymałość na ściskanie (w kg/cm²) próbek wzmocnionych i kontrolnych

Table 3. Resistance to Pressing (in kg/cm²) of Reinforced and Control Samples

	Na sucho	Na mokro
Próbka niewzmocniona (kontrolna)	107,0	42,8
Próbki wzmocnione	228,0	177,0

Jak widać z tabeli 3, próbki kontrolne utraciły po nasyceniu wodą 60% swej wytrzymałości w stanie suchym. Nasycanie wodą próbek wzmacnianych spowodowało obniżenie ich wytrzymałości o 22,4%. W wyniku wzmacniania nastąpił duży wzrost wytrzymałości mechanicznej wapienia.

Próbki suche miały wytrzymałość większą o 113%, a mokre — o 313%. Nasycane wodą próbki wzmocnione miały także większą wytrzymałość o 65% od suchych próbek kontrolnych. Dla porównania wytrzymałości wapienia wzmocnionego metodą dra Z. Bąkowskiego z wytrzymałością wapienia wzmocnionego handlowymi roztworami szkła wodnego (bez jakichkolwiek dodatków) przeprowadzono doświadczenia polegające na prostym nasycaniu i suszeniu próbek.

Próbki wapienia pińczowskiego o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm wycięto z jednej płyty. Określono wytrzymałość na ściskanie (Rśc) próbek kontrolnych oraz wzmocnionych przez nasycenie roztworami szkła wodnego o różnych stężeniach. Nasycanie na drodze kapilarnego podciągania trwało 6 godzin, a przez następne 18 godzin próbki były całkowicie zanurzone. Po tym czasie wyjęto je z roztworu, osuszone powierzchnię wilgotną tkaniną i pozostawiono do wyschnięcia w temperaturze pokojowej na okres 30 dni. Stężenie szkła wodnego o module około 3 było następujące: 2,5; 5; 10; 20%.

Tabela 4. Wpływ stężenia roztworu handlowego szkła wodnego na wytrzymałość mechaniczną (Rśc) wapienia pińczowskiego

Table 4. Effect of the Concentration of the Solution of Commercial Water Glass on Mechanical Resistance of Pińczów Limestone

Stężenie szkła wodnego w %	0	2,5	5	10	20
Rśc w KG/cm ²	75,8	99,5	137,9	181,8	255,9
Wzrost wytrzymałości w %	—	31,3	81,9	139,8	237,6

Z tabeli 4 wynika, że uzyskano znaczny wzrost wytrzymałości próbek. Wytrzymałość mechaniczna zwiększyła się wraz ze wzrostem stężenia roztworów szkła wodnego. Uwzględniając różnicę wytrzymałości próbek kontrolnych, uzyskany wzrost wytrzymałości jest porównywalny z wytrzymałością próbek wzmocnionych metodą „stabilnej krzemionki”. Należy podkreślić, że w Laboratorium nasycano wapień jednokrotnie, podczas gdy dr Z. Bąkowski wprowadzał roztwór kilkakrotnie.

4. Wytrzymałość mechaniczna wapienia wzmocnionego metodą „stabilnej krzemionki” po odsoleniu

Ponieważ przypuszczano, że zawarte w próbkach sole rozpuszczalne w wodzie mogą mieć wpływ na wytrzymałość mechaniczną wapienia, próbki poddano odsoleniu. Odsalanie prowadzono w kąpeli, stosując wodę destylowaną o temp. 80°C. Wodę zmieniano początkowo codziennie, a następnie co kilka dni, w sumie 40 razy. Przebieg odsalania oceniano za pomocą pomiaru pH wody. Początkowo wysokoalkaliczny roztwór (pH = ponad 10) kąpeli doprowadzono w końcowej fazie odsalania do około pH = 7, które utrzymywało się przez 7 dni. Wytrzymałość na ściskanie (Rśc) (średnio z trzech próbek) wynosiła na sucho 180,6 kG/cm².

Próbki badane na mokro¹ charakteryzowały się średnią wytrzymałością (Rśc) wynoszącą 141,0 kG/cm².

Z porównania powyższych danych z tabelą 3 wynika, że odsolenie próbek zmniejszyło ich wytrzymałość mechaniczną o około 20%. Zjawisko to wystąpiło zarówno przy próbkach suchych jak i mokrych.

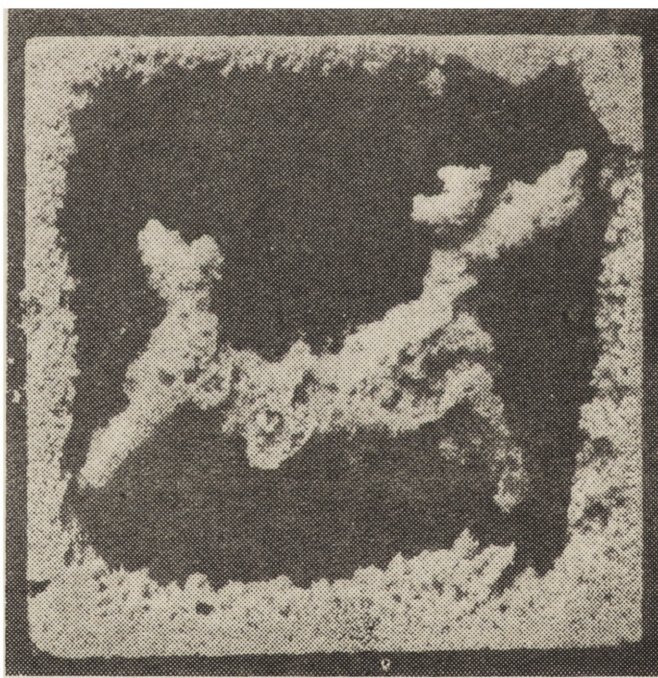
¹ Próbki po odsoleniu wysuszone całkowicie w temp. 105°C, a następnie ponownie nasycano wodą w czasie 48 godzin.

5. Wpływ długotrwałego suszenia próbek na ich wytrzymałość mechaniczną /Rśc/

Ponieważ szkło wodne ulega pod wpływem katalizatorów lub koagulatorów procesom, w wyniku których powstaje żel krzemionkowy, postanowiono zbadać wpływ odwodnienia tego żelu na wytrzymałość mechaniczną wapienia. Suszenie prowadzono w temp. 150°C. Kontrolę wytrzymałości mechanicznej badanych próbek wykonano po 2 tygodniach oraz 1, 2, 4, 6 i 12 miesiącach suszenia. W rezultacie nie zaobserwowano zmian (wzrostu ani spadku) wytrzymałości próbek. Świadczy to, że w zastosowanych warunkach nie następuje oczekiwane zjawisko odwodnienia żelu krzemionkowego.

6. Rozmieszczenie substancji wzmacniającej w strukturze próbek

Badanie miało na celu stwierdzenie, czy próbki zostały wzmocnione jednorodnie w całej swojej strukturze. Do badań użyto płytek wyciętych ze środka próbek o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm. Grubość ich wynosiła około 4 mm. Wytrawiano je przez 30 minut nadmiarem 5% HCl. Po zakończeniu wytrawiania pozostałość wysuszone na bibule i wykonano fotografię (il. 1).



1. Płytkę wyciętą ze wzmocnionej próbki wapienia po wytrawieniu w czasie 30 minut w HCl; widoczna kumulacja substancji wzmacniającej w strefie przypowierzchniowej i w postaci nieregularnych pasm wewnątrz próbki (wymiarów próbki 5×5 cm)

1. Plate cut from a reinforced sample of limestone after pickling in HCl for 30 minutes; visible cumulation of the reinforcing substance in the near surface zone and in the form of irregular bands inside the sample (size of the sample: 5×5 cm)

Na il. 1 widać, że substancja wzmacniająca nie jest równomiernie rozmieszczona w strukturze kamienia. Największe jej zagęszczenie występuje przy powierzchniach zewnętrznych na głębokości 1—5 mm. Zagęszczenia występują także w postaci nieregularnych pasm wewnątrz

próbek. Obserwacja procesu rozpuszczania pozwoliła na stwierdzenie, że substancja wzmacniająca istnieje również w pozostałych porach próbek; tzn. w strefach, które uległy całkowitemu rozkładowi, jednak w niewielkiej ilości, nie wystarczyła ona na zabezpieczenie tych miejsc przed rozkładającym wpływem HCl. Aby udokumentować to stwierdzenie, wytrawiano następne płytki krócej (tzn. przez 15 minut). Na il. 2 przedstawiono efekt wytrawiania z widocznymi zagęszczeniami przy powierzchni i w niektórych miejscach wewnątrz próbek.



2. Płytkę wyciętą z próbki wzmocnionego napięcia, po wytrawieniu w czasie 15 minut w HCl; widoczne zagęszczenia substancji wzmacniającej w próbce (wymiary próbki 5×5 cm)

2. Plate cut from a reinforced sample of limestone after pickling in HCl for 15 minutes; invisible thickening of the reinforcing substance in the sample (size of the sample: 5×5 cm)

Ponieważ przypuszczano, że oprócz krzemionki występuje w próbkach „wolne” szkło wodne, które pod wpływem kwasu ulega koagulacji i fałszuje obraz rozmieszczenia krzemionki w strukturze wapienia, postanowiono przed wytrawianiem kwasem usunąć z próbek wszystkie substancje rozpuszczalne w wodzie; odsolenie wykonano analogicznie, jak w p. 4.

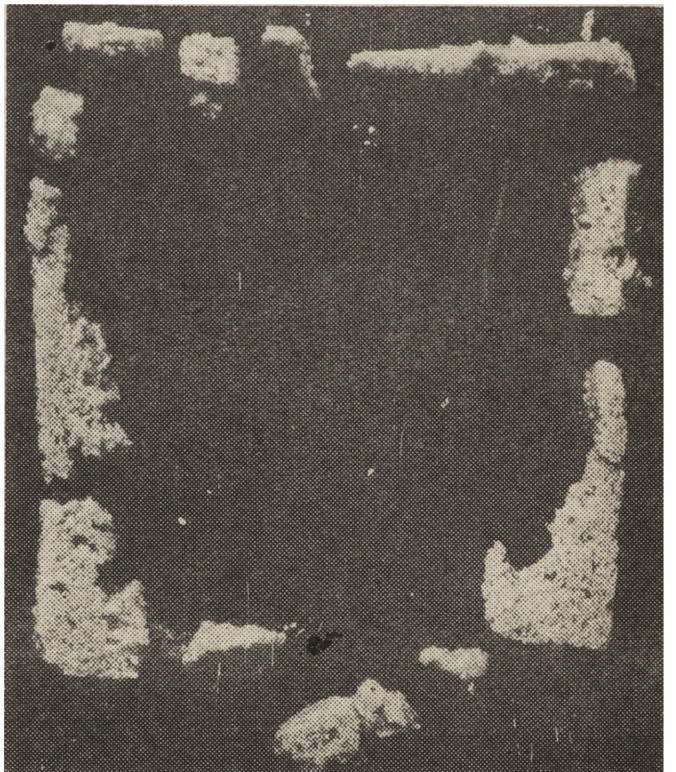
Z próbki odsolonej wycięto płytkę i wytrawiano ją w ciągu 15 minut. Uzyskany efekt przedstawia il. 3.

W wyniku wytrawiania nie stwierdzono obecności skupień substancji wzmacniającej wewnątrz próbki. Występuje ona wyłącznie w strefie przypowierzchniowej. Druga płytkę wyciętą z innej odsolonej próbki była wytrawiana przez 30 minut. W niej także nie stwierdzono obecności substancji wzmacniającej w strefie środkowej, która uległa rozpuszczeniu. Pozostała część, w formie cienkiej ramki, nie uległa całkowitemu rozpuszczeniu pod wpływem kwasu, ale była na tyle delikatna, że rozpadła się samoczynnie na nieduże fragmenty (il. 4).



3. Płytkę wyciętą ze wzmocnionej próbki wapienia, która była odsolona, a następnie wytrawiana w HCl w czasie 15 minut; widoczna kumulacja substancji wzmacniającej tylko w strefie przypowierzchniowej, wewnątrz próbek nie zaobserwowano efektów świadczących o obecności substancji wzmacniających (wymiary próbki 5×5 cm)

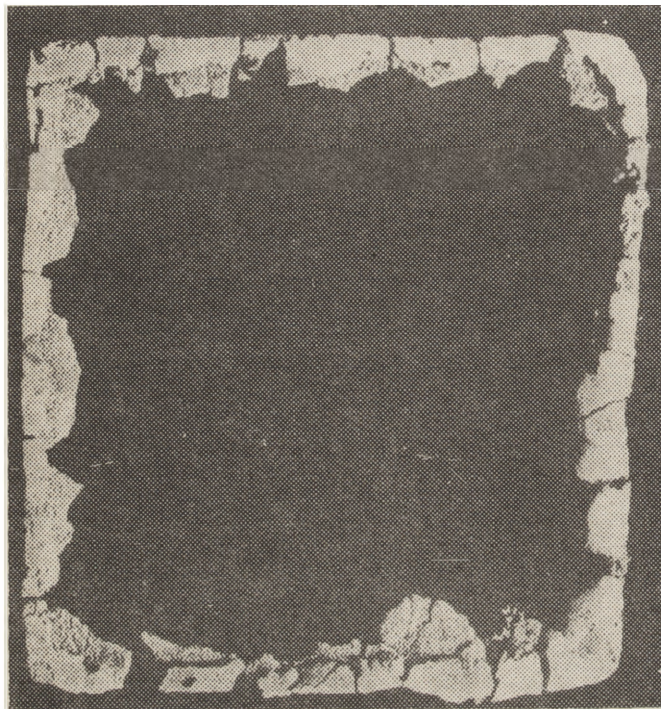
3. Plate cut from a reinforced sample of limestone which was desalted and then pickled in HCl for 15 minutes; visible cumulation of the reinforcing substance only in the near surface zone; no effects that would prove the presence of the reinforcing substances have been seen inside the sample (size of the sample: 5×5 cm)



4. Płytkę wyciętą z próbki wzmocnionego wapienia, po odsoleniu i wytrawieniu w ciągu 30 minut w HCl; w czasie wytrawiania próbka rozpadła się, nie stwierdzono obecności zagęszczeń substancji wzmacniających wewnątrz próbki (wymiary próbki 5×5 cm)

4. Plate cut from a reinforced sample of limestone after desalting and pickling in HCl for 30 minutes; during the pickling the sample got desintegrated; no thickening of reinforcing substances inside the sample has been noted (size of the sample: 5×5 cm)

Podobne badania rozmieszczenia substancji wzmacniającej w strukturze kamienia wykonano na próbce o wymiarach $25 \times 25 \times 50$ cm. Wycięto z niej płytkę o wymiarach $25 \times 25 \times 1$ cm, odsolono za pomocą kompresów z ligniny (kilkadziesiąt razy) i wytrawiono nadmiarem 5% kwasu solnego.



5. Pozostałość po wytrawieniu w kwasie solnym płyty wyciętej z dużego bloku (wymiary płyty $25 \times 25 \times 1$ cm); substancja nie rozłożona pod wpływem kwasu, zgrupowana jest przy zewnętrznych powierzchniach próbki

5. Residues of the plate cut from a large block after the pickling in hydrochloric acid (size of the plate: $25 \times 25 \times 1$ cm); the substance has not got decomposed under the effect of acid and is concentrated on outside surfaces of the sample

Jak wynika z il. 5, nastąpiło całkowite rozłożenie wapienia w środkowej części próbki. Części odporne na działanie HCl, świadczące o obecności substancji wzmacniającej znajdowały się wyłącznie w strefie przypowierzchniowej i utworzyły ramkę o zmiennej grubości. Z przeprowadzonych badań wynika, że próbki zostały wzmocnione w sposób niejednorodny. Najwięcej substancji wzmacniającej zostało skumulowanych w strefie przypowierzchniowej. W głębszych warstwach próbek występowało rozpuszczalne w wodzie, nieskoagulowane szkło wodne. Identyczne rezultaty uzyskuje się przy prostym nasycaniu wapienia handlowym szkłem wodnym nie zawierającym katalizatorów. Szukając potwierdzenia dla tezy o nierównomiernym rozmieszczeniu substancji wzmacniających w strukturze wapienia, wykonano badania wytrzymałości próbek na sucho i mokro, wyciętych z dużego bloku. W tym celu wycięto dwie płyty o wymiarach $25 \times 25 \times 5$ cm i podzielono je na próbki o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm zachowując takie rozmieszczenie próbek, jak przed rozcięciem płyt. Rozmieszczenie wytrzymałości na il. 6 i 7 odzwierciedla ich rozkład w płycie (po wycięciu z dużego bloku).

235	202	189	270
186	162	189	211
186	133	155	258
229	198	217	260

6. Wytrzymałość próbek suchych (kg/cm^2)

6. Strength of dry samples (kg/cm^2)

133	127	103	100
109	106	75	100
133	85	85	146
100	127	97	82

7. Wytrzymałość próbek po 48-godzinym nasycaniu wodą (kg/cm^2)

7. Strength of samples after 48-hour saturation with water (kg/cm^2)

Z uzyskanych rezultatów wynika, że największą wytrzymałość mają próbki wycięte z warstwy zewnętrznej, a szczególnie z naroży, wyraźnie mniejszą — próbki pochodzące ze środkowej części płyty. Wyniki te potwierdzają tezę o nierównomiernym wzmacnianiu wapienia. Największa kumulacja substancji wzmacniających wystąpiła w warstwach powierzchniowych, jednak większa wytrzymałość próbek wyciętych z partii zewnętrznych niż próbek kontrolnych świadczy także o występowaniu w nich wprowadzonych produktów (nieskoagulowane szkło wodne). Podobne wnioski można sformułować na podstawie badań próbek mokrych.

7. Oznaczanie ilości soli rozpuszczalnych w wodzie zawartych w próbkach

Badania² przeprowadzono na próbkach odsolonych przez dra Z. Bąkowskiego w pierwszym i drugim etapie oraz na niewzmocnionych (kontrolnych). Próbki sproszkowane w moździerzu i określono zawartość w nich części rozpuszczalnych w wodzie. Poniżej podano wartości średnie z czterech oznaczeń:

po pierwszym etapie odsalania	— 2,83%
po drugim etapie odsalania	— 2,45%
próbki niewzmocnione (kontrolne)	— 0,49%

Wykonano również oznaczenia zawartości rozpuszczalnych soli na podstawie ich ekstrakcji z próbek niezmi-

² Analizę ilościową i jakościową soli zawartych w badanych próbkach wykonała mgr Małgorzata Górzynska; w pracach brała również udział technik Hanna Żuchniewska.

lonych. Odsolenie próbek o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm przeprowadzono jak w p. 4. Zawartość soli określono na podstawie ubytku masy próbek po odsoleniu. Oznaczoną w ten sposób zawartość soli rozpuszczalnych określono na 1,63%.

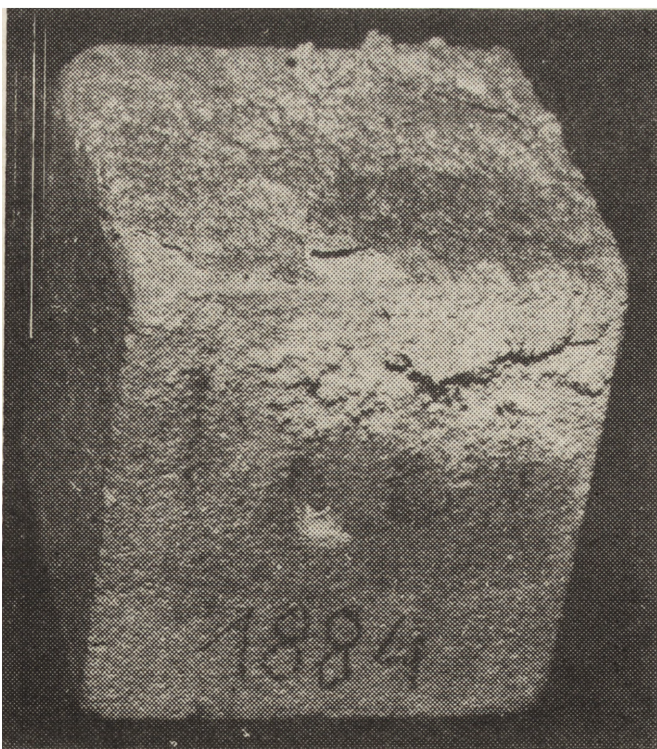
Jak wynika z powyższych danych, w próbkach występuje bardzo duża ilość substancji rozpuszczalnych w wodzie. Uwzględniając ich zawartość w próbkach kontrolnych możemy stwierdzić, że w wapieniu odsolonym w pierwszym i drugim etapie zawartość rozpuszczalnych w wodzie związków stanowi 53% ogólnej ilości substancji wzmacniających (punkt 1). W próbkach odsalanych wyłącznie w pierwszym etapie ilość ich wynosi 63%. Liczby powyższe potwierdzają przypuszczenie, że w próbkach kamienia występuje oprócz rozpuszczalnych soli nieskoagulowane szkło wodne oraz że próbki nie zostały odpowiednio odsolone. Mniejsze ilości soli rozpuszczalnych w wodzie, jakie stwierdzono estrahując je z próbek nierozproszkowanych, świadczą o trudności wyprowadzenia soli z kamienia metodą dyfuzyjną.

Analiza jakościowa znajdujących się w badanych próbkach soli rozpuszczalnych pozwoliła zidentyfikować następujące aniony:

SO_4^{-2} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{-2} . Podkreślić należy, że chlorki występowały w dużej ilości. Jedynym wykrytym kationem był jon sodowy.

8. Określenie zdolności tworzenia się wykwitów solnych na powierzchni próbek

Wzmocnione próbki umieszczono w szalkach Petriego z przeponą uszczelniającą, zapobiegającą odparowaniu wody z szalek. Do szalek nalewano wodę, która w tych

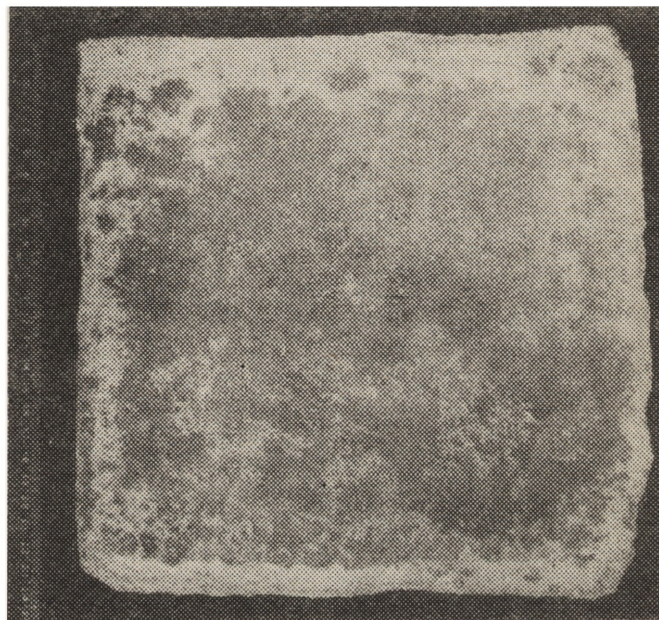


8. Wykwity solne na powierzchniach próbki wzmocnionego wapienia (wymiarzy próbki $5 \times 5 \times 5$ cm)

8. Salt efflorescences on surfaces of the sample of reinforced limestone (size of the sample: $5 \times 5 \times 5$ cm)

warunkach mogła odparowywać wyłącznie przez próbki. Po kilkakrotnym odparowaniu wody w górnych częściach próbek pojawiły się obfite osady wykrystalizowanych soli. Stan ten został zadokumentowany na il. 8.

Wykonano również analogiczne doświadczenie na wyciętej z dużego bloku ($25 \times 25 \times 50$ cm) płycie o grubości 1 cm. Próbkę nasycono kapilarnie wodą destylowaną przez dolną płaszczyznę i pozostawiono na płycie szklanej do całkowitego wyschnięcia. Próbka miała możliwość wysychania głównie przez górną powierzchnię, gdyż dolna przylegała bezpośrednio do szkła. Po wyschnięciu na górnej powierzchni próbki, w pobliżu jej brzegów pojawiły się wyraźne, puszyste wykwitki wykrystalizowanych soli (il. 9).



9. Wykwity solne na płycie wyciętej z dużego bloku wapienia, skupiają się one głównie w przypowierzchniowych strefach próbki

9. Salt efflorescences on the plate cut from a big of block of limestone, concentrated mainly on near-surface zones of the sample

Interesujący jest fakt, że wykwitki te powstały przeważnie w strefie przylegającej do zewnętrznych brzegów i pokrywały się ze strefą, w której stwierdzono nagromadzenie substancji wzmacniającej.

9. Odporność próbek na działanie zawartych w nich soli rozpuszczalnych w wodzie

Doświadczenie prowadzono w warunkach podobnych do opisanych w p. 8. Po 40 cyklach nasycania i suszenia pojawiły się wykwitki soli, które spowodowały złuszczenie się warstw powierzchniowych kamienia. Szczególnie duże zniszczenia powstały koło narożników i górnych krawędzi próbek. Stan próbek po zakończeniu prób przedstawia il. 10.

10. Mrozoodporność próbek

Zbadano wpływ cyklicznych zmian temperatury na wytrzymałość mechaniczną próbek o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm. Próbki nasycono wodą i poddano cyklem

zamrażania i odmrażania w warunkach -20°C w ciągu 18 godzin oraz $+20^{\circ}\text{C}$ w wodzie w ciągu 6 godzin. Wytrzymałość mechaniczną badano po 15, 30, 45 i 60 cyklach, po wysuszeniu w warunkach pokojowych.

W przeprowadzonym doświadczeniu nie stwierdzono wpływu zastosowanych warunków na wytrzymałość próbek. Prawdopodobnie zastosowano zbyt małą ilość cyklicznych zmian temperatury. Ze względu na ograniczoną liczbę próbek badań nie kontynuowano.



10. Uszkodzenie narożników i powierzchni pod wpływem soli zawartych w próbce (wymiary próbki $5 \times 5 \times 5$ cm)

10. Damage to the corners and surfaces under the effect of salts contained in the sample (size of the sample: $5 \times 5 \times 5$ cm)

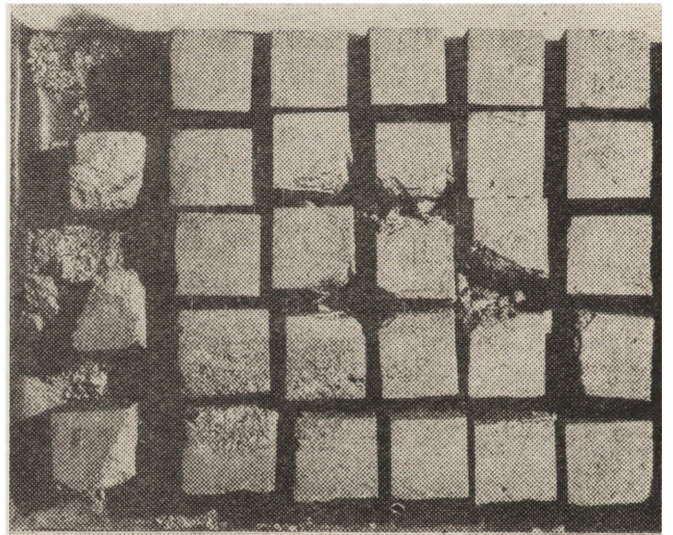
Oprócz powyższych doświadczeń wykonano również badania mrozoodporności próbek analogicznie wyciętych z „dużego” bloku, jak w wypadku badania wytrzymałości mechanicznej. Badania prowadzono łącznie z próbkami kontrolnymi z niewzmocnionego wapienia pińczowskiego. Zastosowano takie same warunki, jak podczas badań opisanych wyżej. Po 50 cyklach zamrażania i odmrażania zaobserwowano początek niszczenia się próbek kontrolnych, podczas gdy próbki wzmocnione nie wykazywały oznak zniszczeń. Stan próbek po 80 cyklach przedstawiono na il. 11a. Na ilustracji tej widać stopień zniszczenia próbek kontrolnych oraz pękanie i rozpadanie się wzmocnionych próbek znajdujących się w środkowej partii bloku. Próbki zewnętrzne charakteryzowały się najlepszym stanem zachowania. Stan zachowania próbek po 100 cyklach przedstawia il. 11b, na której widać dalsze zniszczenia próbek środkowych oraz całkowite zniszczenie kontrolnych. Z kolei stan zachowania po 120 cyklach dokumentuje il. 12: widoczny jest proszek po próbkach kontrolnych oraz całkowite zniszczenie próbek środkowych.

Najlepszym stanem zachowania charakteryzują się zewnętrzne powierzchnie próbek, a ich partie wewnętrzne uległy także zniszczeniu. Podobnie zachowują się próbki wapieni wzmocnione roztworami szkła wodnego handlowego bez katalizatorów.

11. Badania mikrostruktur krystalicznych występujących we wzmocnionym wapieniu

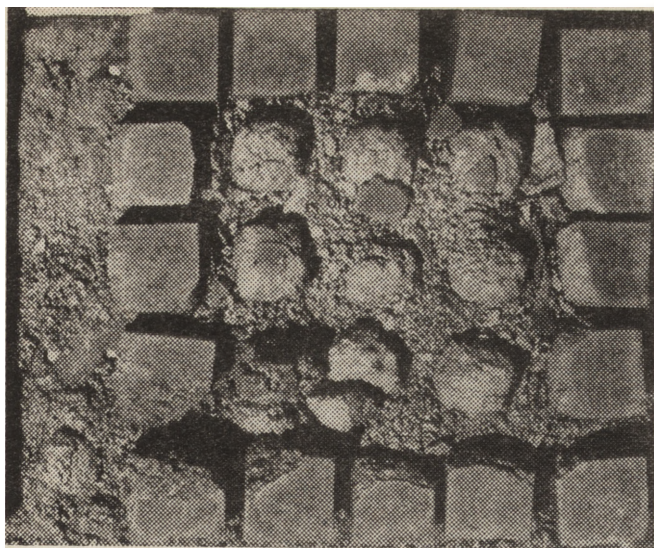
W celu określenia składu fazowego i mikrostruktury próbki poddano badaniom metodami spektrofotometrii w podczerwieni i mikroskopii elektronowej³. Na podsta-

³ Badania te wykonane zostały w 1977 r. przez pracowników Instytutu Techniki Budowlanej; zespołem kierowała mgr inż. J. Stebnicka-Kalicka, pod nadzorem naukowym doc. dr R. Krzywobłockiej-Laurow (maszynopis w aktach Laboratorium Naukowo-Badawczego Konserwacji Kamienia i Szkła PP PKZ w Toruniu).



11. Zniszczenie próbek wzmocnionych (z dużego bloku) i kontrolnych: a — po 80 cyklach zamrażania; b — po 100 cyklach zamrażania (wymiary próbek $5 \times 5 \times 5$ cm)

11. Damage to the reinforced samples (from a big block) and control ones: a — after 80 cycles of freezing; b — after 100 cycles of freezing (size of the samples $5 \times 5 \times 5$ cm)



12. Zniszczenie próbek (z dużego bloku) po 120 cyklach zamrażania; widoczne wyraźnie różnice w stanie zachowania próbek zewnętrznych i środkowych (wymiary próbek $5 \times 5 \times 5$ cm) (zdjęcia wykonał autor)

12. Destruction of the samples (from a big block) after 120 cycles of freezing, marked differences in the condition of external and middle samples (size of the samples: $5 \times 5 \times 5$ cm)

wie uzyskanych wyników stwierdzono, że największa ilość faz zawierających SiO_2 występowała na powierzchni próbki wzmocnionej przez dra Z. Bąkowskiego. We wnętrzu tej samej próbki występowała znacznie mniejsza ich ilość (p. 4 i tab. 1 badań ITB). W tej próbce oraz w próbce wzmocnionej przez Laboratorium szkłem wodnym z dodatkiem CaCl_2 stwierdzono także obecność bliżej niezidentyfikowanych krzemianów. Obecność krzemianów w próbkach wzmocnionych przez dra Z. Bąkowskiego może sugerować, że w trakcie wzmocniania zachodzą podobne procesy, jak w próbce wzmocnianej szkłem wodnym z dodatkiem CaCl_2 .

Wystąpienie różnej ilości faz zawierających SiO_2 na powierzchni i we wnętrzu próbki wzmocnionej przez dra Z. Bąkowskiego świadczy o niejednakowym, nierównomiernym ich rozmieszczeniu w strukturze próbki, co jest zgodne z rezultatami badań opisanych w p. 6. Ponieważ omawiane badania nie dały odpowiedzi na pytanie, jakie formy krystalicznej krzemionki zostały wytworzone w próbkach wzmocnionych „metodą stabilnej krzemionki”, uzupełniono je badaniami rentgenostrukturalnymi⁴. W wyniku tych badań w próbkach wzmocnionych metodą „stabilnej krzemionki” obok składnika bezpostaciowego stwierdzono niewielką ilość kwarcu i niezidentyfikowanej fazy krystalicznej, która charakteryzuje się refleksem $4,46 \text{ \AA}$. Niewielka ilość kwarcu może stanowić naturalny składnik wapienia pińczowskiego, gdyż jest on minerałem akcesorycznym dla złoża, zaś niezidentyfikowana forma krystaliczna mogła powstać w próbce w trakcie zabiegów wzmocniających.

⁴ Analiza rentgenostrukturalna dwóch próbek proszkowych wykonana została w 1978 r. przez zespół pracowników Instytutu Techniki Budowlanej pod kierunkiem mgr inż. J. Stebnickiej-Kalikowej, nadzór naukowy: doc. dr R. Krzywobłocka-Laurów (maszynopis w aktach Laboratorium Naukowo-Badawczego Konserwacji Kamienia i Szkła PP PKZ w Toruniu).

PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

Na podstawie przeprowadzonych badań próbek wapienia wzmocnionych i odsolonych przez dra Z. Bąkowskiego sformułowano następujące stwierdzenia:

- masa próbek wapienia wzrosła wskutek wzmocnienia średnio o 3,72%;
- szybkość kapilarnego wznoszenia się wody we wzmocnionych próbkach uległa zmniejszeniu, czego główną przyczyną było uszczelnienie porów powierzchniowych próbek;
- nasiąkliwość wodą wzmocnionych próbek wapienia uległa zmniejszeniu o około 25—30%;
- wytrzymałość mechaniczna wzmocnionych próbek wapienia wzrosła w stosunku do kontrolnych o 113% w stanie suchym i o 313% w stanie nasycenia wodą; podobne rezultaty można osiągnąć stosując szkło wodne bez dodatków (koagulatorów, katalizatorów);
- wzmocnione próbki wykazały po nasyceniu wodą zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej o około 22%, co świadczy o ich wodoodporności;
- po odsoleniu w kąpeli wodnej wytrzymałość mechaniczna próbek zmniejszyła się w stanie suchym i mokrym o 20%, co świadczy, że ekstrakcja nieskoagulowanego szkła wodnego wywiera znaczny wpływ na wytrzymałość wapienia;
- długotrwałe wygrzewanie próbek wzmocnionego wapienia nie spowodowało zmian ich wytrzymałości, co może świadczyć, że proces odwodnienia nie ma wpływu na procesy starzenia;
- rozmieszczenie substancji wzmacniających nie jest jednakowe w całej strukturze próbek, kumulują się one głównie w strefie przypowierzchniowej na głębokości $1+5$ mm w wypadku małych próbek i $1+3$ cm w dużej próbce; kumulacja w strefie przypowierzchniowej powoduje uszczelnienie porów powierzchniowych kamienia;
- nierównomierne rozmieszczenie substancji wzmacniającej w „dużej próbce” zostało potwierdzone również badaniem wytrzymałości mechanicznej próbek wyciętych z różnych części bloku kamiennego, próbki ze stref przypowierzchniowych i narożnych charakteryzowały się większą wytrzymałością niż pochodzące ze strefy środkowej; podobne rezultaty uzyskano przy badaniu próbek suchych i mokrych;
- zagęszczenie substancji wzmacniających w strefach powierzchniowych świadczy, że w nasyconych próbkach występuje zjawisko migracji substancji wzmacniających w trakcie wysychania kamienia; zjawisko to dominuje nad zjawiskiem koagulacji szkła wodnego;
- w próbkach występuje znaczna ilość soli rozpuszczalnych w wodzie (średnio 1,96%); stosunek części nierozpuszczalnych do rozpuszczalnych (47 : 53) w próbkach odsolonych w dwóch etapach wskazuje, że reakcja koagulacji szkła wodnego nie zaszła do końca;
- jakościowa analiza soli rozpuszczalnych w wodzie zawartych w próbkach wykazała, że są to siarczany, chlorki, azotany i węglany sodu;
- obecność w próbkach bardzo dużych ilości substancji rozpuszczalnych, które w dwóch etapach starał się usunąć dr Z. Bąkowski, świadczy, że migracja szkła wodnego i jego koagulacja w porach powierzchniowych powoduje ich uszczelnienie (potwierdzają ten wniosek trudności usunięcia soli na drodze kąpeli, zadawalające rezultaty uzyskano stosując gorącą wodę dopiero po 40-krotnej zmianie kąpeli; cały proces odsalania próbek o wymiarach $5 \times 5 \times 5$ cm trwał około 5 miesięcy);

— sole zawarte w próbkach zachowały zdolność do przemieszczania się i migracji, a w sprzyjających warunkach do krystalizacji w strefie przypowierzchniowej; — występujące w próbkach substancje rozpuszczalne działają niszcząco na kamień; nawilżane i suszone próbki zaczęły ulegać zniszczeniu po 40 cyklach testu; — próbki wapienia zamrożone w temp. -20°C i odmrażane w wodzie w temp. $+20^{\circ}\text{C}$ nie wykazały po 60 cyklach objawów zniszczenia, całkowicie zachowały wytrzymałość mechaniczną, co świadczyło o ich pełnej mrozoodporności. Było to wynikiem wysokiej wytrzymałości mechanicznej wzmocnionych próbek oraz ich powierzchniowego uszczelnienia, utrudniającego nasycanie wodą próbki. Odmienne rezultaty uzyskano zamrażając i odmrażając próbki wycięte z dużego bloku wapienia — próbki pochodzące ze strefy wewnętrznej bloku uległy całkowitemu zniszczeniu.

Na podstawie badań wykonanych w Instytucie Techniki Budowlanej stwierdzono, że substancje wzmacniające rozmieszczone są nierównomiernie w strukturze próbek oraz że składają się z bezpostaciowego SiO_2 , krzemianów i nie zidentyfikowanej fazy krystalicznej charakteryzującej się refleksem 4,46Å.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania wykazały jednoznacznie, że metoda opracowana przez dra Z. Bąkowskiego nie może być stosowana do konserwacji kamiennych obiektów zabytkowych.

Badane próbki miały te same zalety i wady, jak wypadki kamieni wzmacnianych szkłem wodnym. Do zalet należy zaliczyć bardzo duży wzrost wytrzymałości mechanicznej, dobrą odporność na działanie wody oraz mrozoodporność. Właściwości te uzyskują kamienie wskutek uszczelnienia ich warstw powierzchniowych. Uszczelnienie następuje przy użyciu stężonych roztworów lub wielo-

krotnego nasycania roztworami rozcieńczonymi. W wypadku próbek wzmocnionych przez dra Z. Bąkowskiego można na podstawie wzrostu masy próbek przyjąć, że były one nasycone roztworem o stężeniu ponad 25% lub zostały poddane nasyceniu wielokrotnemu roztworem rozcieńczonym. Natomiast z wad wynikających ze stosowania szkła wodnego wymienić należy:

- uszczelnienie porów powierzchniowych kamienia, co ogranicza swobodne przemieszczanie się wody (oddychanie) oraz jest przyczyną powstawania naprężeń ścinających w kamieniu;
- obecność bardzo dużych ilości i o wielkiej szkodliwości soli rozpuszczalnych w wodzie;
- niemożność usunięcia soli rozpuszczalnych w wodzie z obiektów zabytkowych.

Trzeba podkreślić, że nie stwierdzono wyraźnie w wapieniu obecności kwarcu lub innej krystalicznej odmiany krzemionki. Jest to jednak sprawa całkowicie drugorzędna, gdyż nawet w wypadku uzyskania wyniku pozytywnego, metoda z uwagi na wymienione wyżej wady nie może być stosowana do konserwacji obiektów zabytkowych. Wzmocnione szkłem wodnym obiekty, szczególnie występujące w warunkach zewnętrznych, skazane są na zagładę.

Na podkreślenie zasługuje także fakt, że identyczne rezultaty z otrzymanymi przez dra Z. Bąkowskiego można uzyskać nasycając wapien roztworami handlowego szkła wodnego bez koagulatorów. Jak wiadomo, substancja ta, zastosowana w połowie XIX w., była przyczyną całkowitego zniszczenia wielu cennych obiektów zabytkowych i jako skompromitowana nie może być stosowana w praktyce. Przykładem są m. in. ulegające zniszczeniu relikty architektury romańskiej w katedrze w Poznaniu, które były wzmocnione szkłem wodnym w roku 1955.

*mgr Ryszard Mirowski
Laboratorium Naukowo-Badawcze
Konserwacji Kamienia i Szkła
PP PKZ — Oddział w Toruniu*

PROPERTIES OF PIŃCZÓW LIMESTONE REINFORCED BY THE METHOD OF „STABLE SILICA”

For some time conservators have been propagating a new method of reinforcing historic stone objects by means of the so-called stable silica. According to the explanations of the author (Dr Bąkowski) the method consists in the saturation of the stone with water glass and with the addition of special catalysts which bring about a production of insoluble crystal silica in pores. This transformation exerts a major effect upon a mechanical strength and resistance to aging.

In order to evaluate the proposed method objectively the reinforced samples have been studied in detail.

During laboratory testings the following determinations have been made: the content of reinforcing substances and their distribution in the structure of samples, ability of capillary drawing-up of water and water absorption, mechanical strength, content of soluble salts in water and their ability to produce efflorescences and bring about a sample destruction.

Studies have been made to examine resistance to frost. Additionally, crystal microstructures in reinforced limestone have also been investigated.

The results of the studies made have shown:

— only a slight increase in the sample mass as a result of the reinforcing (3.7% rise),

- considerable sealing of surface pores,
- a lower water absorption (by 25—30%).

It should be pointed out that this kind of increased resistance might also be obtained by saturating the samples with water glass without catalysts. A slight effect of desalting and long drying-up upon a mechanical strength has also been noted. The examination of the distribution of a reinforcing substance in the structure of the samples has shown that it is uneven, mainly in the zone close to the surface. The content of soluble salts in water is considerable and came to 1.96 per cent. This quantity was made of sulphates, chlorides, nitrates and sodium carbonates. Of interest is the fact that the quantities were found out after a two-stage desalting done by the author of the proposed method. The studies made show that strengthening substances found in the examined samples consist of amorphous SiO_2 , silicates and an unidentified crystal phase with a reflex of 4,46Å.

On the basis of the studies carried out it may be stated that the method proposed has not shown the advantages ascribed to it and so cannot be employed in practice in the conservation of stone historic objects.