

# Analizy fizykochemiczne ceramicznych płytek ściennych z Pałacu Herbsta w Łodzi

DR HAB. INŻ. HENRYK STOKSIK, PROF. NADZW.

AKADEMII SZTUK PIĘKNYCH WE WROCŁAWIU, WYDZIAŁ CERAMIKI I SZKŁA  
KATEDRA KONSERWACJI I RESTAURACJI CERAMIKI I SZKŁA

Pałac fabrykancki należący do łódzkiego przemysłowca Edwarda Herbsta wybudowany został w latach 1875-1876 według projektu Hilarego Majewskiego. W skład rezydencji wchodziła dwukondygnacyjna willa w stylu włoskiego neorenesansu nakryta czterospadowym dachem z belwederem, nawiązująca do wzorów palladiańskich, zbudowana na planie prostokąta zbliżonego do kwadratu oraz budynki przędzalni i tkalni, oddział mechaniczny, gazownia, osiedle robotnicze domów mieszkalnych, budynek straży pożarnej, szkoła szpital dziecięcy oraz folwark. Obecnie mieści się tam muzeum XIX-wiecznych wnętrz pałacowych, w skład których wchodzi: Muzeum Rezydencja Księża Młyn oraz oddział Muzeum Sztuki, w których prezentowane są wnętrza pałacowe przemysłowców łódzkich z przełomu XIX/XX wieku. Tuż obok willi stoi należąca do kompleksu przędzalnia – jedna z największych, jakie powstały w XIX wieku na terenie Europy oraz powozownia, w której mieści się obecnie Galeria Sztuki Dawnej [1].

Remont konserwatorski pomieszczeń w Pałacu Herbsta obejmował między innymi budynek obecnego oddziału Muzeum Sztuki, w którym mieści się pokój kąpielowy wyłożony płytkami ceramicznymi produkcji zakładów Villeroy & Boch pochodzącymi z przełomu XIX/XX wieku (fot. 1.). W pokoju tym destrukcji uległy ścienne płytki ceramiczne cokołowe, reliefowe i pokryte kalkomanią.



Fot. 1. Pokój kąpielowy w budynku obecnego oddziału Muzeum Sztuki

## SŁOWA KLUCZOWE

ceramiczne płytki ścienne, analizy fizykochemiczne mas i szkliw, Pałac Herbsta w Łodzi

## KEYWORDS

ceramic wall tiles, physical - chemical analyses of the bodies and glazes, Herbst's Palace in Łódź

## Henryk Stosik



Profesor nadzwyczajny na Wydziale Ceramiki i Szkła, kierownik Katedry Konserwacji i Restauracji Ceramiki i Szkła. Specjalizuje się w ceramice archeologicznej i współczesnej, jest rzeczoznawcą mykologii budowlanej, autorem

licznych publikacji, wniosków racjonalizatorskich, projektów i realizacji.

[hst@asp.wroc.pl](mailto:hst@asp.wroc.pl)

## STRESZCZENIE

Przedmiotem badań były ścienne płytki ceramiczne wyprodukowane przez zakłady Villeroy & Boch z przełomu XIX/XX wieku. Posłużyły one do wyłożenia ścian pokoju kąpielowego w Pałacu Herbsta, stanowiącego obecnie pomieszczenie oddziału Muzeum Sztuki. Wykonano analizy makroskopowe, mikroskopowe oraz fizykochemiczne (XRD, ICP-OES) masy ceramicznej i szkliw. Wyniki badań zastosowano do zrekonstruowania płytek o tej samej kolorystyce, których użyto do konserwacji i restauracji zabytkowego pokoju kąpielowego.

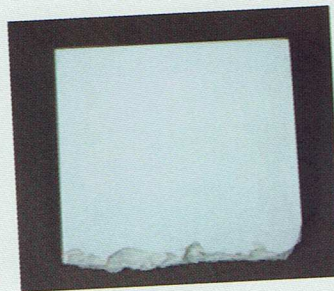
## SUMMARY

**Physical - chemical analyses of the wall tiles from Herbst Palace in Łódź for the purpose of their reconstruction**

The wall ceramic tiles manufactured by Villeroy & Boch plants from the turn of nineteenth / twentieth century have been studied. The walls of the bathroom in the Herbst Palace being currently a room of the Museum of Art were covered by them. The macroscopic, microscopic and physical - chemical analyses (XRD, ICP-OES) of the body and glazes were made. The results of those analyses were used to reconstruct the tiles with the same colour which had been used to conservation and restoration of the historic bathroom.



Fot. 2. Spodnia powierzchnia płytki ceramicznej z dobrze czytelną nazwą producenta „Mosaikfabrik Mettlach”



Fot. 3. Uszkodzona strona licowa płytki pokrytej białym szkliwem



Fot. 4. Uszkodzona strona licowa płytki pokrytej szkliwem o barwie błękitu pruskiego



Fot. 5. Dwubarwne płytki ceramiczne zdobione reliefem wypukłym w oryginalnym układzie kompozycyjnym



Fot. 6. Płytki ceramiczne zdobione naszkliwną kalką ceramiczną w oryginalnym układzie kompozycyjnym

### Materiał do badań

Do badań wybrano cztery rodzaje płytek ceramicznych firmy Villeroy & Boch znanych jako „Mettlacher Platten” o wymiarach 145x145x20 mm (fot. 2-6)<sup>1</sup>. Były to płytki bez reliefu pokryte szkliwem białym (fot. 3) i szkliwem o barwie błękitu pruskiego (fot. 4), dwubarwne płytki reliefowe w tych samych kolorach (fot. 5) oraz bezreliefowe płytki zdobione naszkliwną kalką ceramiczną (fot. 6).

### Badania i metody

Wstępny etap badań stanowiła tradycyjna analiza makroskopowa, obejmująca wszystkie opisane wyżej rodzaje płytek. Badanie makroskopowe płytek jednobarwnych wykazały częściowe ubytki szkliwa białego i barwionego w kolorze błękitu pruskiego w ilości około 10% jego powierzchni. Ponadto na szkliwie białym, jak i błękitnym, stwierdzono występowanie drobnej siatki spękań, powodujących wnikanie w głąb czerepu wody oraz zanieczyszczeń (fot. 3, 4). Stwierdzono także, że szkliwo na tych rodzajach płytek jest położone cienką równomierną warstwą dobrze przylegającą do podłoża czerepu, przy czym w przypadku szkliwa o barwie błękitu pruskiego widoczne jest nierównomierne rozproszczenie barwnika (fot. 3). Z kolei płytki zdobione reliefem wypukłym oraz pokryte kalkomanią wykazywały jedynie uszkodzenia mechaniczne na skutek niewłaściwego użytkowania pomieszczenia.

W celu poznania składu mineralogicznego masy ceramicznej użytej do wykonania płytek ceramicznych wykonano badania mikroskopowe w świetle odbitym i przechodzącym. Badania mikroskopowe w świetle odbitym przeprowadzono przy użyciu mikroskopu stereoskopowego firmy NIKON SMZ - 1000. Analizy obrazu mikroskopowego, przeniesionego na monitor za pośrednictwem kamery cyfrowej NIKON DN -100, dokonano za pomocą programu Lucia Net. Obserwowany preparat dokumentowano barwnymi mikrofotografiami przy powiększeniu 45x.

Analiza mikroskopowa w świetle odbitym wykazała, że masa ceramiczna składa się z drobnych ziaren kwarcu z wtrąceniami białych ziaren kalcytu, którym sporadycznie towarzyszą duże ziarna kwarcu. Obserwacje mikroskopowe ujawniły ponadto podłużne spękanie

czerepu, przechodzące przez całą szerokość badanej próbki (fot. 7).

Analizę mikroskopową w świetle przechodzącym preparatu pobranego z płytki ceramicznej, wykonano przy użyciu mikroskopu mineralogicznego firmy NIKON ECLIPSE E - 200. Obserwowany preparat dokumentowano barwną mikrofotografią przy powiększeniu 20x.

Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym wykazała, że masa ceramiczna składa się z dwóch frakcji ziarnowych: frakcji średniej o rozmiarach ziaren od 0,1-1,0 mm, w ilości stanowiącej około 2% objętości czerepu. W skład frakcji średniej wchodzi szkielek ziarnowy zawierający owalne ziarna kwarcu oraz skały krzemionkowe. Frakcja drobna o rozmiarach ziaren 0,05-0,1 mm stanowiła około 20% objętości czerepu. Dominującym składnikiem drobnej frakcji ziarnowej jest ostrokrawędzisty kwarc, stanowiący zarazem zanieczyszczenie tła mulitowego. Sporadycznie występuje również skałki potasowy oraz kalcyt. Badanie w świetle przechodzącym wykazało słabo widoczne rozmieszczenie drobnej frakcji domieszki oraz brak kierunkowego ułożenia ziaren. Ponadto analiza wana próbki cechowała małą porowatość masy ceramicznej. Barwa preparatu w świetle przechodzącym była ciemnozielona z lekkim odcieniem zielonym (fot. 8). W celu dokładniejszej identyfikacji faz mineralnych występujących w badanej masie ceramicznej zastosowano dodatkowo rentgenowską analizę dyfrakcyjną. Badanie<sup>2</sup> wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Siemens typ D-5005, używając lampy Co z filtrem Fe w zakresie 2 $\theta$  – od 4 do 75°.

W analizowanym czerepie płytki ceramicznej zidentyfikowano następujące fazy mineralne: kwarc, opal, mullit, kalcyt (rys. 1).



Fot. 7. Mikrostruktura masy ceramicznej z widocznymi ziarnami kwarcu oraz podłużnym spękaniem, pow. 45x (fot. H. Stoksik)

1. Płytki ceramiczne do badań dostarczyła firma Restauro sp. z o.o. z Torunia.  
2. Badanie wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego.

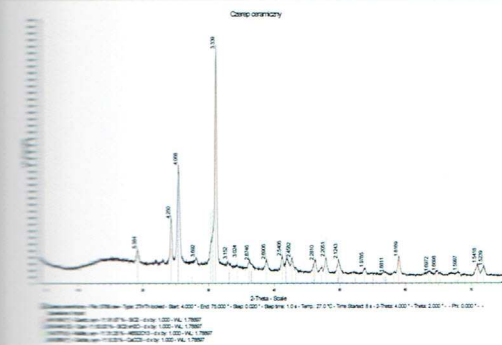


Fig. 1. Dyfraktogram czerepu ceramicznego

Analiza rentgenograficzna wykazała, że płytkę wykonano z masy ceramicznej, zawierającej w swoim składzie oprócz surowców ilastych także surowce schudzające w postaci kwarcu. Wykryty w czasie analizy mullit świadczy o wypaleniu płytek ceramicznych powyżej 1000°C.

W celu określenia procentowej zawartości podstawowych pierwiastków wchodzących w skład masy ceramicznej, z której zostały wykonane płytki ceramiczne, wykonano analizy chemiczne w celu oznaczenia: Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Ti, a następnie rezultaty przeliczono na tlenki. Analizy pierwiastków wykonano spektrometrem plazmowym ICP – OES sterowanym komputerem współdziałającym z systemem analitycznym Varian Vista MPX<sup>3</sup>. Wyniki analiz są średnią arytmetyczną trzech wykonanych pomiarów analitycznych (tab. 1).

Wyniki analizy składu chemicznego masy ceramicznej przedstawione w tabeli 1 wykazały, że do jej produkcji wykorzystano surowiec ilasty z małą zawartością topników (3,86%). Niska zawartość tlenku wapnia (0,54%) wskazuje na brak margla w surowcu ilastym. Wysoka zawartość tlenku krzemu świadczy o zastosowaniu kwarcu w charakterze podstawowej domieszki schudzającej masę ceramiczną. Duża zawartość tlenku glinu wskazuje na wysoką ogniotrwałość masy ceramicznej. Stosunkowo nieduża zawartość tlenków barwiących, reprezentowanych przez Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> (0,85%), wpłynęła na białą barwę czerepu po wypaleniu w atmosferze utleniającej.

Jakościowa i ilościowa analiza składu chemicznego szkliwa, wykonana również przy użyciu spektrometru plazmowego ICP-OES, polegała na przeglądzie emitowanego widma mającego na celu sprawdzenia obecności około 50 pierwiastków. Wykonana analiza dla szkliwa białego, wykazała, że głównymi pierwiastkami wchodzącymi w skład szkliwa są: Si, Al, K, Ca, Na, Mg, Ba, Fe, Ti, a ponadto dla szkliwa o kolorze błękitu pruskiego Co i Cu.

Przeliczając skład chemiczny szkliwa białego na wzór Segera, stwierdzono, że badane szkliwo jest szklivem średnio topliwym skaleniuowo-wapniowym na temperaturę wypalania około 1100°C. Kolor biały szkliwa pochodzi od zróżnicowanego procentowego udziału związków wapnia, baru i tytanu, a barwa błękitu pruskiego od związków barwiących kobaltu, miedzi i żelaza.

K <sub>2</sub> O	0,25-0,28	MgO	0,06-0,07	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
CaO	0,38-0,42	CuO	0,25-0,03	SiO <sub>2</sub>	2,3-2,5
Na <sub>2</sub> O	0,22-0,27	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,25-0,28	TiO <sub>2</sub>	0,01
BaO	0,01-0,015	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12-0,015		

W celu zbadania właściwości fizycznych szklivionych płytek ceramicznych wykonano oznaczenie nasiąkliwości wodnej, wyrażone w procentach wagowych. Pobrane do badań płytki ceramiczne wysuszone do stałej masy w temperaturze 110°C, a następnie gotowano

Tabela 1. Wyniki analizy składu chemicznego masy ceramicznej badanych płytek

Skład chemiczny [%]	Badana masa ceramiczna użyta do produkcji płytek
SiO <sub>2</sub>	76,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,86
CaO	0,54
MgO	0,22
K <sub>2</sub> O	1,69
Na <sub>2</sub> O	0,56
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44
TiO <sub>2</sub>	0,41

płytek wynosiła około 1100°C.

### Podsumowanie

1. Analiza makroskopowa badanych szklivionych płytek ceramicznych wykazała liczne ubytki zarówno czerepu ceramicznego, jak również powierzchni szklivionej. Ze dopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej czerepu i szkliwa doprowadziło do wystąpienia pęknięć włoskowatych szkliwa białego i błękitnego. Zanieczyszczenia w postaci kurzu, wody i brudu wnikając w głąb szkliwa uwidoczniły siatkę spękań. W szkliwie o barwie błękitu pruskiego widać ponadto nierównomierny rozkład związków barwiących.
2. Badania mikroskopowe w świetle odbitym i przechodzącym czerepu ceramicznego wykazały występowanie przede wszystkim kwarcu o zróżnicowanej frakcji ziarnowej. Sporadycznie występuje skałek potasowy oraz kalcyt. Ponadto analiza mikroskopowa w świetle odbitym pokazała pęknięcie czerepu ceramicznego przebiegające przez całą szerokość próbki. Świadczyć to może o rozwarstwieniu masy ceramicznej.
3. Rentgenowska analiza dyfraktometryczna potwierdziła wyniki badań mikroskopowych identyfikując kwarc i kalcyt, a ponadto ujawniła występowanie mullitu i szkła krzemionkowego pod postacią opalu. Wykrycie mullitu w badanej próbce wskazuje na proces wypalania płytek ceramicznych powyżej 1000°C.
4. Analiza chemiczna składu masy ceramicznej wykazała, że do produkcji płytek ceramicznych użyto białego wypalającego się surowców ilastych schudzonych piaskiem kwarcowym oraz skaleniem potasowym. Mała zawartość procentowa topników, a duża zawartość SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wskazuje na jej stosunkowo wysoką temperaturę spiekania. Niska procentowa zawartość tlenków barwiących Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i TiO<sub>2</sub> wskazuje na barwę białą czerepu ceramicznego po wypaleniu w atmosferze utleniającej.
5. Analiza chemiczna jakościowa i ilościowa szkliv wykazała, że szkliwo białe użyte do pokrycia płytek ceramicznych było szklivem średnio topliwym skaleniuowo-wapniowym. Biały kolor jest skutkiem udziału procentowego związków wapnia, baru i tytanu. Barwa błękitu pruskiego szkliwa pochodzi od zróżnicowanego procentowego udziału związków kobaltu, miedzi i żelaza.
6. Nasiąkliwość wodna badanych płytek ceramicznych ujawniła dużą chłonność czerepów, obniżając ich parametry wytrzymałościowe (fot. 3-4, spękane płytki ceramiczne).
7. Uzyskane wyniki badań wykorzystano w celu rekonstrukcji masy ceramicznej oraz szkliv kolorowych do odtworzenia płytek ściennych w pokoju kąpielowym w Pałacu Herbsta w Łodzi.

### LITERATURA

- [1] Stefański K.: *Łódzkie wille* [w:] „Renowacje i zabytki”, 2010 nr 2, s. 114-125
- [2] Rusiecki A., Raabe J.: *Pracownia technologiczna ceramiki*, Warszawa 1982, wyd. II

3. Badanie wykonano w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.