

Metody badań struktury zabytkowych zapraw budowlanych.

Część I – Analiza makroskopowa, mikroskopia w świetle przechodzącym i mikroskopia skaningowa

Beata Klimek

*Katedra Konserwacji Zabytków, Wydział Budownictwa i Architektury,
Politechnika Lubelska, e-mail: b.klimek@pollub.pl*

Streszczenie: Dawne zaprawy budowlane różnią się znacznie od obecnie stosowanych, w wielu przypadkach posiadają bardzo dobre właściwości fizyko-chemiczne. Z tego względu metody przygotowania tych zapraw są wciąż dla współczesnej technologii interesujące. W przekazach archiwalnych brak dokładnych wskazań technologicznych, a próby odtworzenia starych składów sprawiają niekiedy duże trudności. Określone metody postępowania w badaniach zabytkowych zapraw ułatwiają analizę porównawczą, a także umożliwiają odtworzenie dawnych składów do celów konserwacji zabytków i technologii materiałów budowlanych. Metody stosowane w badaniach petrograficznych umożliwiają identyfikację składu mineralnego zapraw. Wyniki analiz mikroskopowych połączone z badaniami fazowymi z wykorzystaniem metod (XRD i DTA) ułatwiają określenie grup typologicznych zapraw charakterystycznych dla poszczególnych faz budowy oraz identyfikują nawarstwienia pochodzące z późniejszych ingerencji restauratorskich [1, 2, 3, 4]. W badaniach petrograficznych do najczęściej stosowanych metod badawczych należą obserwacje makroskopowe i mikroskopowe próbek, analizy szlifów cienkich w świetle białym jednokrotnie lub dwukrotnie spolaryzowanym oraz badania instrumentalne SEM- EDS i XRD, DTA [2, 3, 4, 9, 10].

Słowa kluczowe: badania zapraw, badania makroskopowe, mikroskopia w świetle przechodzącym, mikroskopia skaningowa.

1. Analiza makroskopowa

Analiza makroskopowa jest pierwszym etapem diagnostycznym, którego zadaniem jest określenie cech wizualnych okiem nieuzbrojonym lub przy użyciu soczewki powiększającej. Analiza makroskopowa stanowi wstępny etap badań. Umożliwia klasyfikację zapraw na podstawie cech rozpoznawalnych okiem nieuzbrojonym oraz lupą o niewielkim powiększeniu.

Badania makroskopowe obejmują obserwację okiem nieuzbrojonym i lupą binokularową o powiększeniu do około 100x. W pierwszej fazie obserwacji poddawana jest całość próbek, a następnie fragmenty ze szczególnym zwróceniem uwagi na świeże przełamy. Określa się liczbę warstw, ich grubość, wzajemną przyczepność, barwę, zwięzłość, wielkość i rozmieszczenie porów, szczelin, rys. Oznacza się

twardość w/g pięciostopniowej skali: bardzo twarda, twarda, dość twarda, niezbyt twarda krucha

W obserwacjach makroskopowych wiele ważnych cech charakterystycznych danego tworzywa pozostaje, nierozpoznanych zwłaszcza, gdy składniki mają małe rozmiary.

2. Analiza mikroskopowa

Analizy mikroskopowe prowadzone przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego (mineralogicznego), umożliwiają jakościowe i ilościowe oznaczenie składników tworzywa i określenie ich wzajemnych stosunków ilościowych i jakościowych [6]. Identyfikację wykonuje się w świetle przechodzącym, spolaryzowanym.

Ilościowe metody analizy mikroskopowej pozwalają na oznaczenie poszczególnych składników mineralnych z dokładnością do 1% zawartości. Dokładność taka jest w dostatecznym stopniu wystarczająca dla dobrej charakterystyki danej zaprawy. Materiały można analizować przy użyciu mikroskopu z użyciem dwóch rodzajów preparatów mikroskopowych: preparatów proszkowych, płytek cienkich (szlifach mikroskopowych) [2].

Płytki cienkie przygotowuje się poprzez szlifowanie kawałka próbki na wirującej tarczy posypanej proszkiem ściernym. Po przyklejeniu przy pomocy balsamu kanadyjskiego do szkiełka podstawowego i zeszlifowaniu płytki do grubości 30-50 mikronów preparat utrwała się pokrywając płytkę cienką balsamem i szkiełkiem nakrywkowym [2]. Płytką cienką jest preparatem pozwalającym rozpoznać poszczególne składniki, lecz także prześledzić wielkość i stan zachowania ziaren (strukturę) oraz sposób rozmieszczenia poszczególnych składników i stopień wypełnienia nimi przestrzeni (teksturę).

Określenie tych trzech czynników: struktury, tekstury i składu – pozwala na dokładną charakterystykę tworzywa, a tym samym umożliwia prowadzenie ścisłych studiów porównawczych [1,14].

Oznaczenia mikroskopowe obejmują:

- analizę jakościową,
- analizę ilościową,
- rejestrację mikrofotograficzną.

2.1. Analiza jakościowa

Mikroskopowe obserwacje próbek o nienaruszonej strukturze (płytki cienkie) dają sposobność uzyskania charakterystyki jakościowej i ilościowej badanego materiału, a tym samym stanowią pomoc przy określeniu technologii stosowanej do wykonania starych zapraw. Zmienne mogą być stosunki ilościowe między wypełniaczem, a substancją wiążącą, jak również różny może być charakter wypełniacza (skład, wielkość, stopień obtoczenia) i spoiwa (kontaktowe, kontaktowo-porowe, bazalne). Przy ustalaniu tych cech pomocne są zasady przyjęte w petrografii.

W pierwszym etapie obserwacji, przy jednym polaryzatorze, rozróżnia się składniki nieprzezroczyste (np. węgiel drzewny, zendra kowalska) i przezroczyste (np. piasek kwarcowy, kalcyt), a wśród tych ostatnich, przy dwóch skrzyżowanych polaryzatorach, także rozróżnia się fazy izotropowe i anizotropowe. Na podstawie

zebranych informacji możliwe jest określenie składu wypełniacza, zwykle reprezentującego naturalne kruszywa mineralne.

Obok kruszyw, obserwacje mikroskopowe niektórych zapraw pozwalają na zidentyfikowanie dodatków materiałów sztucznych, zarówno nieorganicznych, np. kruszona ceramika, szlaka hutnicza, zendra kowalska i organicznych, np. węgiel drzewny, włókna organiczne (sierść, słoma itp.).

Występowanie zróżnicowania jakościowego lub granulometrycznego wypełniacza w obrębie pojedynczej próbki czy szeregu próbek, może stanowić istotne przesłanki, na których podstawie możliwe jest wyróżnienie etapów powstawania obiektu oraz stwierdzenie ingerencji konserwatorskich.

Za pomocą metod mikroskopowych z reguły możliwe jest określenie charakteru mineralogicznego spoiwa. Odmienne cechy optyczne gipsu oraz kalcytu, podstawowych składników spoiw historycznych zapraw, sprawiają, że odróżnienie ich nie stwarza trudności [2, 3, 4, 5, 6].

Zaprawy jako mieszaniny ziaren mineralnych (piasku) np. z wapnem gaszonym mogą wykazywać pewne zróżnicowania. Z jednej strony różny może być stosunek ilości użytego piasku do ilości wapna, z drugiej zaś odmienny jest charakter ziaren oraz stopień rozwoju powstających kryształów węglanu wapna. W badaniach mikroskopowych zapraw zwraca się uwagę na wielkość ziaren, podając szacunkowo ich maksymalne, minimalne i najczęściej spotykane wymiary największych średnic. Dane można podać mierząc największe średnice 200 ziaren [1,14].

Struktura określa wielkość poszczególnych składników, stopień rozwoju ziaren i ich kształt. Dla zapraw korzysta się z kryteriów struktur stosowanych dla skał osadowych. Biorąc pod uwagę wielkość ziaren wyróżnia się struktury :

- psefitową (ziarna o średnicy większej od 2 mm),
- psamitową (2 mm do 0,02 mm),
- pelitową (ziarna poniżej 0,02 mm).

Drugą cechą, na którą zwraca się uwagę, jest stopień obtoczenia (zaokrąglenia) ziaren, w tym przypadku można podać liczbę przybliżoną lub drogą dokładniejszej analizy liczbę po zmierzeniu (przynajmniej 200 ziaren) [1,14]. Wyróżniamy cztery stopnie obtoczenia:

- bardzo dobry stopień obtoczenia – reprezentują ziarna okrągłe, owalne nie wykazujące żadnych ostrych załamania na ich powierzchni,
- dobry – ziarna zaokrąglone, lecz wykazują załamania powierzchni, zaokrąglone mają tylko naroża,
- słabo obtoczone – wykazują liczne załamania powierzchni, zaokrąglone mają tylko naroża,
- ostrokrawędziste – ziarna mają ostre, niezaokrąglone krawędzie.

Wielkość ziaren ustala się na podstawie pomiaru, przy pomocy okularu z podziałką mikrometryczną. Mając na uwadze różnorodność piasków w zależności od struktury, środowiska sedymentacji i składu mineralnego [8, 9], dokładna jego analiza może stanowić jedną z zasadniczych cech w analizie porównanej zapraw w obrębie obiektu lub zespołu zabytkowego. Mając to na uwadze, przy analizie piasku wyodrębnia się grupy:

- składników głównych – przeważających ilościowo i decydujących dla klasyfikacji piasku,
- składników pobocznych – mniej licznych, o wyraźnym wpływie na klasyfikację,
- składników akcesorycznych – które występują sporadycznie, w niewielkiej ilości i nie mają znaczenia dla podstawowej klasyfikacji piasku.

W trakcie badań zwraca się także uwagę na możliwość występowania innego, poza piaskiem wypełniacza, którego obecność mogłaby wywierać wpływ na technologię zapraw.

Dotychczasowe badania, dowiodły, że w dawnych zaprawach (przede wszystkim wapiennych) znajdowano również wypełniacz węglanowy, wypaloną glinę, pokruszony materiał ceramiczny, substancje organiczne np.: słomę, cięte włókna lnu, konopi, sierść, fragmenty węgla drzewnego. Dodatki te stosowano w celu uzyskania zapraw o odpowiednich własnościach [3,4,14].

Z powyższych względów analiza wypełniacza powinna obejmować również oznaczenie rodzaju:

- dodatków organicznych,
- dodatków ceramicznych,
- innych dodatków (okruszy węglanów, wypalona glina, itp.).

W przypadku stwierdzenia obecności wypełniacza węglanowego wydziela się w nim, na podstawie cech mikroskopowych (kształtu, wielkości okruszków, stosunku do spoiwa i pozostałych składników zaprawy, właściwości optycznych) :

- okruszy skał węglanowych, najczęściej obtoczone, o wyraźnych konturach, wielkością zbliżone do pozostałych składników piasku, stanowiące naturalną domieszkę piasku pełniące rolę wypełniacza,
- ostrokrawędziste, o wyraźnych konturach, różnej lub równej wielkości, okruschy pokruszonej skały węglanowej, dodanej do zaprawy w celu ulepszenia jej właściwości,
- okruschy o nieregularnych, często o owalnych zarysach, o zmiennej w obrębie fragmentu dwójłomności zatartych konturach utrudniających ich jednoznaczne wydzielenie spośród otaczającego spoiwa, zwykle wielkością przewyższające kilkakrotnie pozostałe składniki wypełniacza. Są to fragmenty niecałkowicie wypalonego kamienia wapiennego, który uległ rozdrobnieniu w czasie przygotowania zaprawy.

Spoiwo (lepiszczce). Ziarna zaprawy spojone są lepiszczem, które w przypadku zapraw wapiennych było pierwotnie o wapnem gaszonym. W miarę starzenia się zaprawy wodorotlenek wapnia przechodzi w węglan wapnia. Stopień rozwoju kryształów węglanu wapnia w zaprawach jest różny. Wydaje się być zasadą, że w zaprawach starszych mikrokryształy węglanu wapnia są większe od występujących w zaprawach młodszych. Inny może być stosunek spoiwa do ilości spojonych ziaren. W pewnych przypadkach występuje go niewiele (spoiwo porowe lub kontaktowe), w innych zaś ziarna otoczone są ze wszystkich stron spoiwem („pływają” w spoiwie) – spoiwo bazalne.

Rozmieszczenie ziaren (tekstura) w zaprawach jest zazwyczaj bezładna (chaotyczna), a stopień wypełnienia przestrzeni przez ziarna jest pełny (tekstura zbita) lub niepełny (tekstura porowata).

Analiza mikroskopowa jakościowa spoiw obejmuje, określenie:

- składu jakościowego
- stopnia krystalizacji spoiwa [1, 14]:
 - skrytokrystaliczne – w których nawet przy największych powiększeniach nie można było odróżnić poszczególnych ziaren,
 - mikrokrytaliczne – w których kryształy osiągają wielkość kilku tysięcznych mm.
- typu (charakteru) spoiwa :
 - kontaktowe (wiążące) – którego udział ilościowy w zaprawie jest niewielki; jest ono zaledwie widoczne między ziarnami wypełniacza,
 - kontaktowo- porowe – występujące w niewielkiej ilości między ziarnami i wypełnia wolne przestrzenie (pory),
 - bazalne (podstawowe) – o charakterze tła: ziarna wypełniacza otoczone ze wszystkich stron, nie stykają się ze sobą.
- charakteru reakcji zachodzących między spoiwem a składnikami wypełniacza.

2.2. Analiza ilościowa

Dla pełnej charakterystyki zapraw, ustalenia zmiennych w różnych zaprawach ilości spoiwa i wypełniacza, wykonuje się mikrometryczną analizę płytek cienkich opartą na zasadzie Rossivala i Delesse'a; wg której stosunki liniowe ziaren odpowiadają, w przybliżeniu, ich stosunkom objętościowym.

Po zmierzeniu około 300 ziaren, sumuje się wymiary ziaren różnych składników, a następnie przelicza się je na procenty objętościowe.

Analizę ilościową zapraw można wykonać przy użyciu stolika integracyjnego „Eltinor”, urządzenie to umożliwia automatyczne sumowanie wymiarów ziaren 8 składników w automatycznie przesuwany preparacie. Wyniki analizy ilościowej stanowią podstawę do obliczenia stosunku spoiwa do wypełniacza a tym samym do odtworzenia przybliżonego, wyjściowego składu zaprawy[2,14].

3. Mikroskopia elektronowa

Skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) jest wykorzystywany do badania mikrostruktury próbek pobranych obiektów zabytkowych. Użyteczność mikroskopu wynika z możliwości osiągnięcia maksymalnego powiększenia rzędu 300 000x [10,11,12]. Próbką do badań w mikroskopie elektronowym wymaga uprzedniej obróbki. Ograniczona jest wielkość preparatu, która nie powinna przekraczać wymiarów $\varnothing = 10$ mm i grubość $h = 3$ mm. Próbkę o takiej wielkości umieszcza się na specjalnym stoliku preparatowym, przyklejając ją odpowiednim klejem. Następnie do brzegów przyklejana jest taśma przewodząca, która umożliwia lepsze przewodzenie ładunku elektrycznego z badanej próbki do stolika preparatowego. W przypadku materiałów charakteryzujących się dużą opornością, gdzie utrudnione jest lub niemożliwe szybkie odprowadzenie ładunku z badanej powierzchni, aby polepszyć warunki przewodzenia napyła się (w wysokiej próżni) na powierzchnię preparatu cienką warstwę węgla lub złota.

Elektronowa mikroskopia skaningowa umożliwia uzyskanie informacji o degradacji zapraw. Prowadzona analiza ułatwia obserwację mikropęknięć, zmian

porowatości ułatwia identyfikację grzybów, pleśni, bakterii, itp. Daje możliwość określenia wielkości i formy minerałów obecnych w zaprawach, umożliwia poznanie i rejestrację tekstury warstw polichromii i nawarstwień.

Mikroskop skaningowy może współpracować ze spektrometrem dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS -Energy-Dispersive X-Ray Energy Spectrometer) [2, 13]. Zintegrowanie elektronowej mikroskopii skaningowej ze spektroskopią dyspersji energii pozwala na wykonanie analiz składu pierwiastkowego z rozdzielczością przestrzenną ok. 1 μ m. Rozpoznanie składu pierwiastkowego dokonuje się na podstawie indywidualnego promieniowania rentgenowskiego emitowanego z atomów próbki bombardowanej elektronami z kolumny mikroskopu.

Strumień elektronów bombardujących może być kierowany na wybrany punkt lub wybrany fragment powierzchni próbki. Pozwala to na przeprowadzenie analiz punktowych, liniowych lub powierzchniowych.

Analiza powierzchniowa „mapping” ułatwia umiejscowienie stref, w których znajdują się określone pierwiastki, analiza liniowa wskazuje ich lokalny rozkład. Analizy te dają informacje jakościowe i ilościowe o rozłożeniu poszczególnych pierwiastków, zaś analiza punktowa umożliwia ich ilościowe oznaczenie w wybranych mikroobszarach.

Technika SEM-EDS ułatwia wykonanie badań nieniszczących składu chemicznego poszczególnych warstw obecnych na przekrojach poprzecznych próbek zapraw. Do badań w mikroskopie elektronowym pobiera się fragmenty ze środka świeżego przetłamu próbki [2].

Opis wybranego fragmentu powinien zawierać następujące informacje:

- morfologię składników spoiwa, wielkość pojedynczych elementów lub skupisk oraz opis wzajemnych połączeń,
- jakość i rozprzestrzenienie porów powietrznych,
- charakterystykę opisową wzajemnych kontaktów między kruszywem a spoiwem.

4. Podsumowanie

Metoda mikroskopii polaryzacyjnej, która w odróżnieniu od innych metod określenia proporcje spoiwo - wypełniacz podaje precyzyjne dane na temat proporcji występowania określonych wypełniaczy. Taka informacja może między innymi pomóc w odtworzeniu zaprawy do uzupełnień mających zastosowanie w pracach konserwatorskich. Inne metody badań stosowane dla zabytkowych zapraw np. rozpuszczania spoiwa węglanowego w kwasach, separacji danej drobnoziarnistej frakcji – jako spoiwa – na sitach separacyjnych nie dają tak dokładnych informacji.

Badania mikroskopowe stanowią narzędzie służące podstawowemu opisowi historycznych zapraw. Ze względu na skomplikowany skład i znaczną zmienność stosowanych wypełniaczy i zróżnicowanie spoiwa, metody mikroskopii polaryzacyjnej stanowią niezastąpione źródło szerokiego zbioru informacji. Wiadomości te uzupełnione o dane pochodzące z badań przeprowadzonych metodami instrumentalnymi takimi jak np. XRD, DTA/TGA pozwalają na uzyskanie szczegółowej charakterystyki badanego materiału.

Literatura

- [1] Oberc A., *Mikroskopowe badania petrograficzne tworzyw architektonicznych*, Kraków 1972.
- [2] Rogóż J., *Zastosowanie technik nieniszczących w badaniach konserwatorskich malowideł ściennych*, Rozprawa habilitacyjna. UMK Toruń 2009.
- [3] Bartz W., Rogóż J., Rogal R., Cupa A., Szroeder P., *Characterization of historical lime plasters by combined non-destructive and destructive tests: The case of the sgraffito in Bożnów (SW Poland)*, *Construction and Building Materials* 30 (2012) 439-446.
- [4] Bartz W., Filar T., *Mineralogical characterization of rendering mortars from decorative details of a baroque building in Kozuchów (SW Poland)*, *Materials Characterization* 61 (2010) 105-115.
- [5] Rampazzi L., Rizzo B., Colombo C., Conti C., Realini M., Bartolucci U., Colombini M.P., Spiriti A., Facchin L., *The stuccoes of St. Lorenzo in Laino (Como, Italy): the materials and the techniques employed by the 'Magistri Comacini'*, *Analytica Chimica Acta* 630 (2008) 91-100.
- [6] Elsen J., *Microscopy of historic mortars-a review*, *Cement and Concrete Research* 36 (2006) 1416-1424.
- [7] Rampazzi L., Rizzo B., Colombo C., Conti C., Realini M., Bartolucci U., Colombini M.P., Spiriti A., Facchin L., *The stucco technique of the Magistri Comacini: the case study of Santa Maria dei Ghirli in Campione D'italia (Como, Italy)*, *Archaeometry* 630 (2012) 91-100.
- [8] Rampazzi L., Rizzo B., Colombo C., Conti C., Realini M., Bartolucci U., Colombini M.P., Spiriti A., Facchin L., *The stucco decorations from St.Lorenzo in Laino (Como, Italy): The materials and the techniques employed by the Magistri Comacini*, *Analytica Chimica Acta* 630 (2008) 91-100.
- [9] Nardini I., Zendri E., Biscontin G., Riato S., *Composition and technology of historical stuccoes coming from Grimani Palace in Venice (Italy)*, *Journal of Cultural Heritage* 8 (2007) 61-64.
- [10] Montana G., Ronca F., *The 'recipe' of the stucco sculptures of Giacomo Serpotta*, *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002) 133-44.
- [11] Galván-Ruiz M., Velázquez-Castillo R., Pérez-Lara M.A., Arjona J., Baños L., Rodríguez-García M.E., *„Chemical and physical characterization of stuccos from a Mexican colonial building: el Museo del Calendario of Queretaro*, *Archaeometry* 51 (2009) 701-714.
- [12] Sansonetti A., Striova J., Biondelli D., Castellucci E.M., *Colored grounds of gilt stucco surfaces as analyzed by a combined microscopic, spectroscopic and elemental analytical approach*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 397 (2010) 2667-76.
- [13] Szummer A. (red.), *Podstawy ilościowej mikroanalizy rentgenowskiej*, WNT, Warszawa 1994, s. 61-68.
- [14] Krzywobłocka R., *Mikroskopowe metody badania materiałów budowlanych*, ITB Warszawa 1966.

**The method of research and structure analysis
of the historic mortar.
Part I – the macroscopic and microscopic - in visible
light and electron microscopy**

Beata Klimek

*Department of Historic Buildings Preservation, Faculty of Civil Engineering and Architecture,
Lublin University of Technology, e-mail: b.klimek@pollub.pl*

Abstract: The former construction mortar differ significantly from the currently used. In many cases the historic mortar have very good physical-chemical properties. Therefore, the method of preparation of these mortars are still interesting for modern technology. But there is no precise guidance in archival technology. Therefore, attempting to re-create the old recipes make it sometimes very difficult. Set of methods in the study of historic mortars allow comparative analysis, as well as the reproduction of ancient recipes for modern conservation and technology of construction materials.

Keywords: study of mortar, macroscopic, microscopic examination in visible light and electron microscopy