

Mariola Marszałek

Mineralogiczno-petrograficzne metody badań podatności na niszczenie zabytkowej architektury kamiennej

Ochrona Zabytków 47/3-4 (186-187), 281-288

1994

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.

Mariola Marszałek

MINERALOGICZNO-PETROGRAFICZNE METODY BADAŃ PODATNOŚCI NA NISZCZENIE ZABYTKOWEJ ARCHITEKTURY KAMIENNEJ

W ostatnich dwudziestu latach nastąpił istotny rozwój badań nad przyczynami niszczenia kamiennych zabytków. Wszelkie badania nie spełniają jednak dostatecznie swej funkcji, jeśli nie zostaną wykorzystane w odpowiednich zabiegach profilaktycznych i konserwatorskich. Wielu konserwatorów uważa sprawy konserwacji kamienia za najbardziej złożone i trudne¹.

Niszczeniu kamiennych zabytków mogą sprzyjać zarówno czynniki zewnętrzne (klimatyczne i mikro-klimatyczne, antropogeniczne, tj. zanieczyszczenia powietrza, i biogeniczne), jak i wewnętrzne, związane z rodzajem użytego kamienia; jego strukturą, teksturą i składem mineralnym. O tym, jak istotny wpływ na niszczenie kamienia mają czynniki zewnętrzne nie trzeba nikogo przekonywać. Wystarczy obserwować obiekty zlokalizowane w obszarach o różnym zanieczyszczeniu powietrza. Niestety, bardzo dobrym przykładem jest Kraków. Zanieczyszczenia powietrza wspomagane niekorzystnymi warunkami klimatycznymi odgrywają tutaj decydującą rolę w procesie przyspieszenia niszczenia kamiennych zabytków^{2,3}.

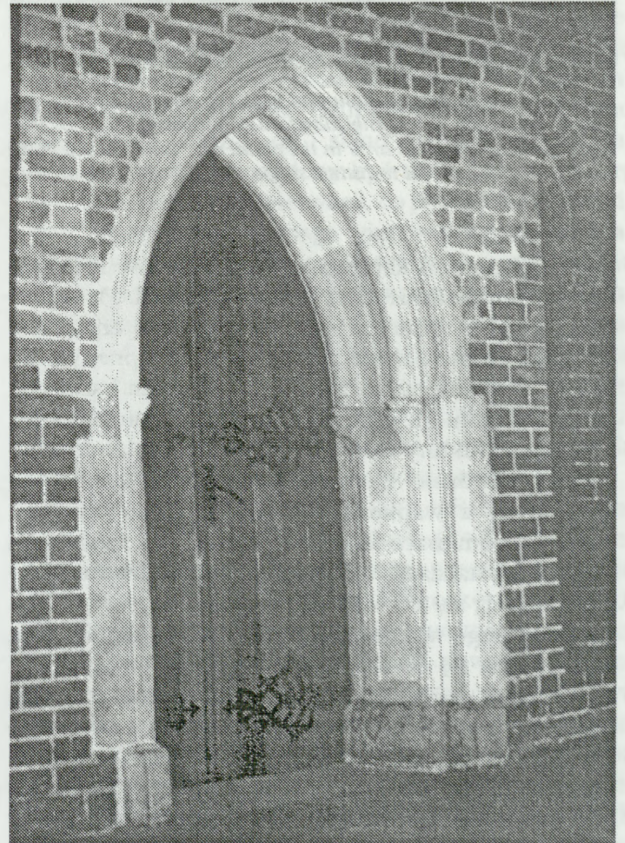
Działalność człowieka w tej dziedzinie, jak przyznają sami konserwatorzy, objawia się dodatkowo w niewłaściwym doborze kamienia, błędach w jego obróbce, nieodpowiednich zabiegach konserwatorskich itp. Powszechnie wiadomo, że szybkość naturalnego wietrzenia dla różnego rodzaju kamieni jest różna. Według Anona⁴ dla granitów i marmurów wynosi 0,02-0,05 cm/100 lat, dla drobnoporowych skał jak wapień 0,1-0,3 cm/100 lat, a dla piaskowców 0,3-1,0 cm/100 lat. Można jednak zaobserwować znaczne zróżnicowanie zniszczeń elementów wykonanych z tego samego rodzaju kamienia, mimo narażenia na te same czynniki klimatyczne, mikroklimatyczne i antropogeniczne. Za przykład niech posłuży Kraków i stosowane w jego budowlach od wczesnego średnio-wiecza wapień pińczowski i piaskowce karpackie.

Rozróżnia się trzy odmiany wapieni pińczowskich:

1. W. Ślesiński, *Konserwacja zabytków sztuki*, T. 2, Warszawa 1990.
2. A. Manecki, M. Chodkiewicz, S. Konopacki, *Wyniki mineralogicznych badań zakresu i przyczyn niszczenia kamiennych elementów zabytkowych budynków Krakowa*, „Zeszyty Naukowe AGH” nr 868, seria Sozologia i Sozotechnika z. 17, 1982.
3. M. Marszałek, *Mineralogiczno-chemiczna charakterystyka zni-*

drobnoziarnistą, średnioziarnistą i gruboziarnistą. Ich skład chemiczny jest właściwie mało zmienny. Świeżo wydobyty z kamieniołomu jest łatwy w obróbce, z czasem twardnieje, utrwalać wyrzeźbione w nim kształty. Najbardziej cenionymi odmianami wapienia pińczowskiego były odmiany drobnoziarniste⁵.

Z wapienia pińczowskiego wykonano m.in. portal



1. Portal nad wejściem do kapitułarza w krużgankach klasztoru dominikanów w Krakowie.

1. Portal over the entrance to the chapter house in the gallery of the Dominican monastery in Kraków

szczeń kamiennych elementów zabytkowych budynków Krakowa, „Zeszyty Naukowe” AGH nr 1440, seria Sozologia i Sozotechnika z. 35, 1992.

4. Anon, *Natural weathering rate of historical monuments*, „European Cultural Heritage. Newsletter on Research” 1, 3, 1987.

5. S. Kozłowski, *Surowce skalne Polski*, Warszawa 1986.



2. Element lewego łuku portalu nad wejściem do kapitułarza o zatartych kształtach. Krużganki klasztoru dominikanów w Krakowie.
2. An element of the left arch in the portal over the entrance to the chapter house, with an indistinct shape. Gallery of the Dominican monastery in Kraków

nad wejściem do kapitułarza (XIII wiek) w krużgankach dominikańskiej bazyliki św. Trójcy (il. 1). W portalu wyraźnie zaznacza się zróżnicowanie zniszczeń; od fragmentów dobrze zachowanych na prawym łuku, do wyraźnie zniszczonych, o zatartych kształtach na lewym łuku (il. 2, 3). Badania składu mineralnego, tekstury i struktury wapienia pozwoliły wyjaśnić przyczynę tych różnic. Elementy bardziej zniszczone wykonane są z wapienia pińczowskiego o znacznie większej domieszce kwarcu i skaleni oraz mniejszym stopniu krystalizacji. Według klasyfikacji Czerwińskiego⁶ zaliczają się do wapieni słabo piaszczystych. Wapień z którego wykonano dobrze zachowany element łuku zalicza się do wapieni czystych.

Elementy te różnią się także znacznie strukturą przestrzeni porowej, a zwłaszcza udziałem porów typu „ink bottle”, o przewężonych wejściach (rys. 1). Element bardziej zniszczony charakteryzuje znacznie większy udział porów tego typu niż element dobrze zachowany. Zgodnie z sugestiami W. D. Robertsona⁷, ich obecność może także stanowić czynnik sprzyjający szybszemu niszczeniu tej części portalu.

Badania R. Kozłowskiego i J. Magiera⁸ na różnych odmianach wapienia pińczowskiego, potwierdziły



3. Element prawego łuku portalu nad wejściem do kapitułarza znacznie lepiej zachowany. Krużganki klasztoru dominikanów w Krakowie.
3. An element of the right arch in the portal over the entrance to the chapter house, much better preserved. Gallery of the Dominican monastery in Kraków

różny stopień zniszczenia wapienia w zależności od jego struktury i tekstury. Stwierdzono wyraźną korelację stopnia zniszczenia z uziarnieniem i porowatością, związaną także z zawartością wtórnego gipsu. Według tych autorów w odmianach średnioziarnistych zawartość gipsu jest niewielka, natomiast w drobnoziarnistych znaczna. Powodem tego są:

1. różnice w wielkości makroporów; powstający wtórny gips jest usuwany z gruboporowych odmian średnioziarnistych, przez łatwo migrującą w nim wodę pochodzenia opadowego, akumuluje się natomiast w małych porach odmian drobnoziarnistych. Gromadzenie się produktów korozji i ich krystalizacja w porach jest w tym przypadku głównym czynnikiem rozsadzającym kamień;

2. różny stopień zrekrystalizowania wapienia, co wpływa na szybkość reakcji węglanu z roztworami agresywnymi penetrującymi kamień i jest główną przyczyną różnic w naturalnej zwięzłości kamienia.

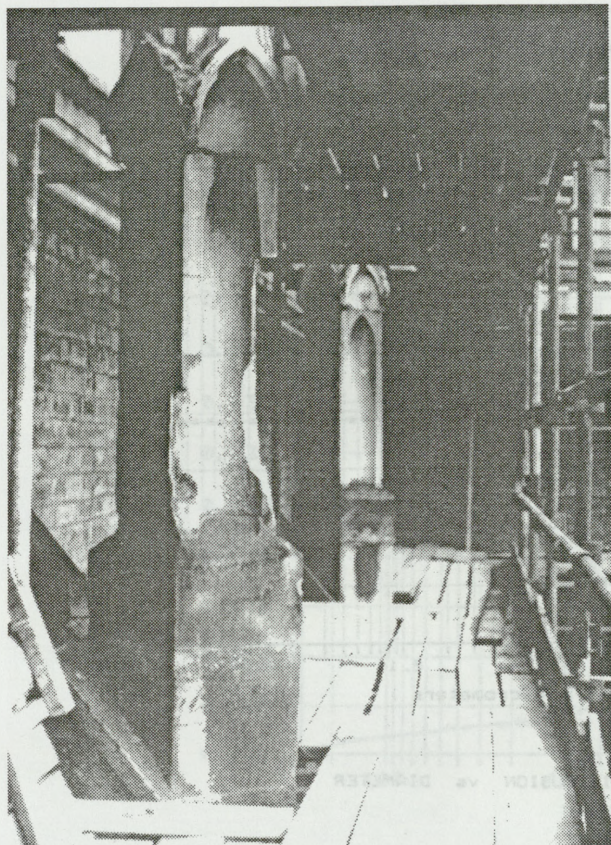
Drugim, powszechnie stosowanym materiałem budowlanym w Krakowie były piaskowce karpackie. Ogólnie nie są one zróżnicowane jakościowo, zaznacza się w nich natomiast zmienność w ilości poszczególnych składników w obrębie poziomów,

6. W. Ryka, A. Maliszewska, *Słownik petrograficzny*, Warszawa 1991.

7. W. D. Robertson, *A three dimensional description of the pore structure in limestone* (w:) Vth International Congress on Deterio-

ration and Conservation of Stone, Toruń 1985.

8. R. Kozłowski, J. Magiera, *Niszczenie wapieni dębnickich i pińczowskich w zabytkach Krakowa*, (w:) Przewodnik LX Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, Kraków 1989.



4. Sukiennice — zniszczone, piaskowcowe bazy pinakli od strony północno-zachodniej. Baza z lewej strony była znacznie gorzej zachowana niż z prawej.

a nawet odstonięć i ławic. Właściwości piaskowców, ich tekstura, struktura oraz rodzaj spoiwa wykazują duże zróżnicowanie^{9,10}.

Wśród różnych rodzajów piaskowców, wykorzystanych przy budowie krakowskich Sukiennic¹¹ są także piaskowce karpackie. Ograniczę się do przykładu dwóch baz pinakli różniących się znacznie stanem zachowania (il. 4). Jak się okazało w trakcie badań mineralogiczno-petrograficznych, bazy te wykonano z karpackich piaskowców istebniańskich. W ich składzie mineralnym stwierdzono bowiem obecność ostrokrawędzistych ziarn kwarcu, skaleni — głównie ortoklazu o daleko posuniętej serycytyzacji i kaolinityzacji oraz okruchów skalnych. W mniejszych ilościach występowały miki, plagioklasy i glaukonit, a jako minerały akcesoryczne piryt i syderyt. Spoiwo w tych piaskowcach było typu kontaktowego, miej-

scami typu matrix, które stanowiły głównie minerały ilaste, występowało także charakterystyczne miejscowe wzbogacenie w żelazo w formie amorficznej. Według klasyfikacji Pettijohna-Potera-Sievera¹² zaliczono je do arenitów subarkozowych.

Piaskowce, z których wykonano omawiane bazy różnią się strukturą przestrzeni porowej. W próbce pochodzącej z bazy pinakla źle zachowanej średnice porów zmieniają się w zakresie 20 μm — 0,03 μm , średnio 0,61 μm , a dla próbki pochodzącej z bazy dobrze zachowanej od 200 μm — 8 μm , średnio 25,48 μm (rys. 2). Może to wskazywać, że podobnie jak w wypadku wapieni pińczowskich duże pory ułatwiają usuwanie produktów korozji, uniemożliwiając ich krystalizację w porach i tym samym rozsadzanie kamienia. Wobec braku innych różnic strukturalnych, teksturalnych i w składzie mineralnym, może to tłumaczyć lepsze zachowanie jednej z baz.

Tak więc badania dostarczające informacji o rodzaju kamienia, jego strukturze, teksturze, składzie mineralnym i porowatości pozwalają wyjaśnić różnice w zniszczeniach elementów wykonanych z tego samego rodzaju kamienia. Uzupełnione o analizę stanu zachowania, rodzaj soli i skład nalotów na elementach zabytkowych powinny być także pomocne przy wyborze sposobu konserwacji, co podkreśla W. Ślesiński¹³. Konserwacja wymaga więc współpracy przedstawicieli wielu dyscyplin naukowych i współdziałania z laboratoriami produkującymi materiały konserwujące. Wydaje się, że niezbędnym elementem nowoczesnych zabiegów profilaktycznych, konserwatorskich a także uzupełniania ubytków i rekonstrukcji stają się, w zależności od rodzaju zabiegu, badania mineralogiczno-petrograficzne, chemiczne a także badania niektórych właściwości powierzchniowych.

Mycie i usuwanie nawarstwień, odsalanie i hydrofobizacja, a także impregnowanie powinny poprzedzać badania składu mineralnego przede wszystkim metodami mikroskopowymi (mikroskop optyczny), określające rodzaj kamienia, jego strukturę i teksturę. Dodatkowo dla określenia składu nawarstwień, rodzaju soli zawartej w kamieniu pomocne mogą być badania rentgenowskiej analizy fazowej, poszerzone w miarę potrzeby o spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni. Analiza spektroskopowa w podczerwieni pozwala także zbadać skład brudzących powierzchnię substancji organicznych, a tym samym ułatwia dobór odpowiedniego środka czyszczącego. Ze względu na niewielką ilość materiału badawczego

9. M. Kamieński, C. Peszat, J. Rutkowski, *Zmienność petrograficzna piaskowców karpackich i zagadnienia ich klasyfikacji*, „Roczniki Polskiego Towarzystwa Geologicznego” t. 37 1967.

10. M. Kita-Badak, *O możliwości wykorzystania piaskowców istebniańskich rejonu Dobrzyń*, „Kwartalnik Geologiczny”, nr 7, 1963.

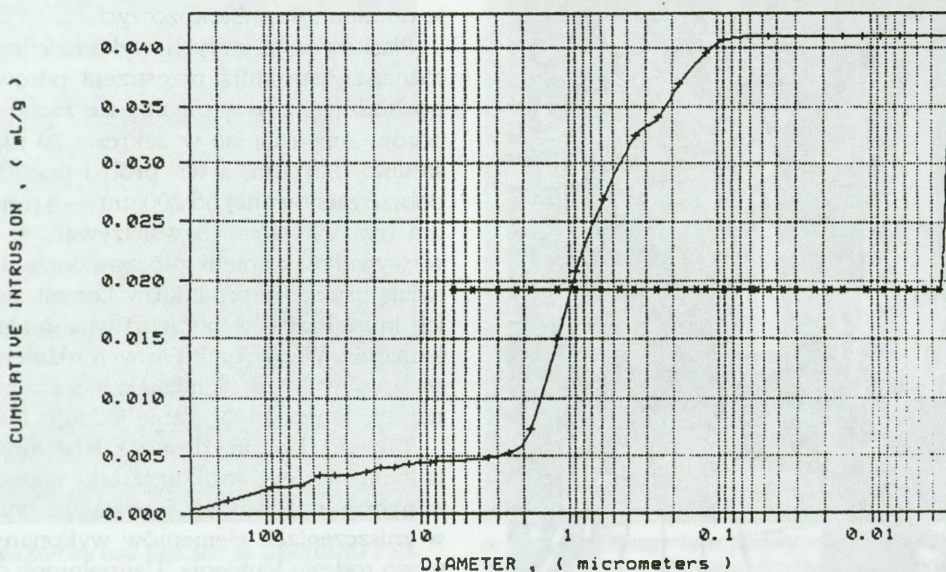
11. M. Marszałek, *Niszczenie piaskowców i wapieni na przykładzie*

Sukiennic (2): Problemy Ekologiczne Krakowa z. 17: Zniszczenia zabytków architektury Krakowa spowodowane zanieczyszczeniami atmosfery, 1994.

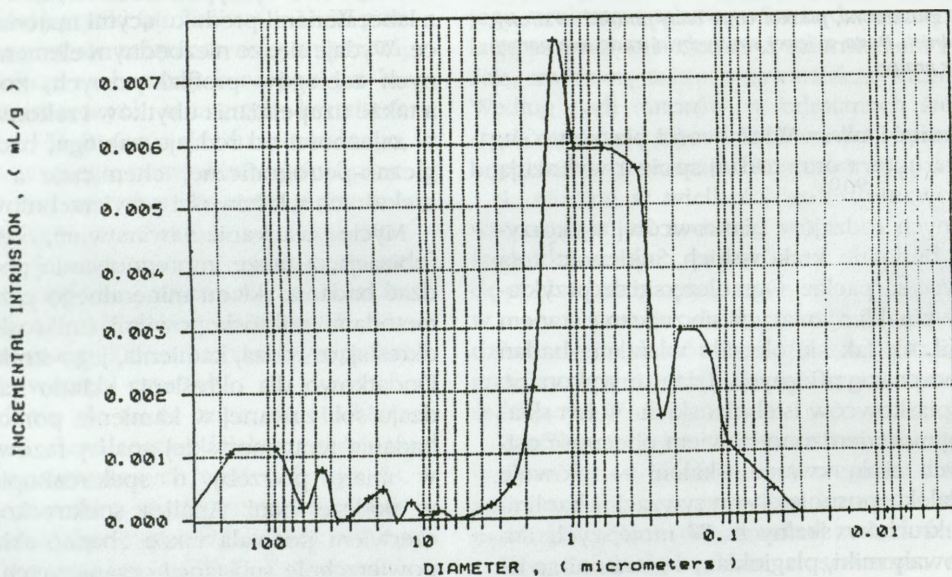
12. W. Ryka, A. Maliszewska, op. cit.

13. W. Ślesiński, op. cit.

CUMULATIVE INTRUSION vs DIAMETER



INCREMENTAL INTRUSION vs DIAMETER

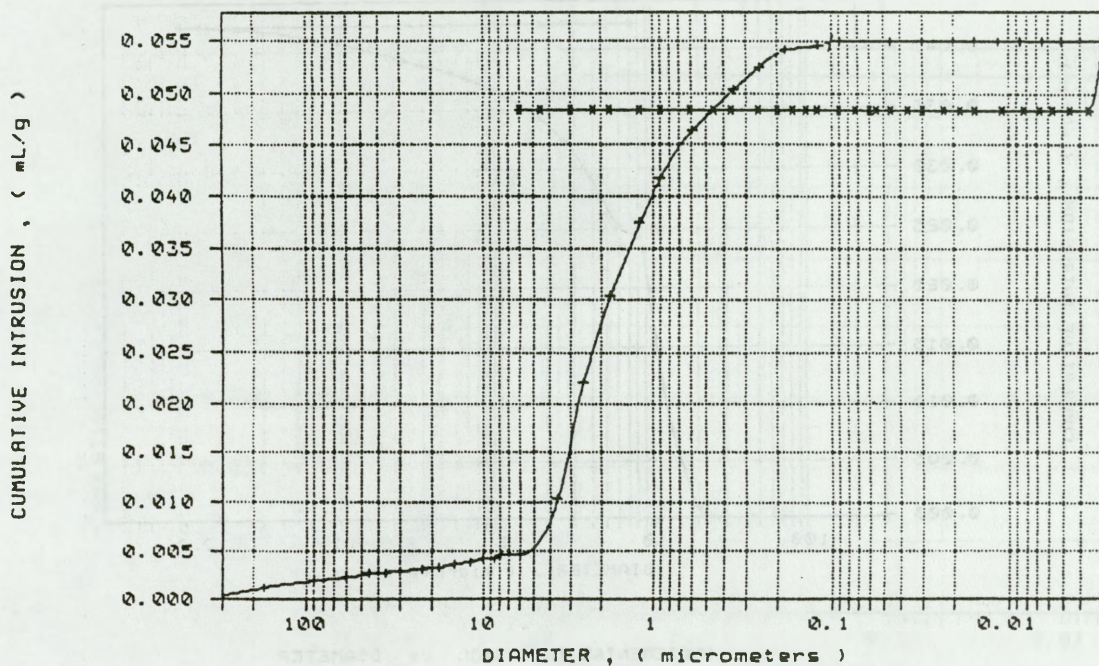


a)

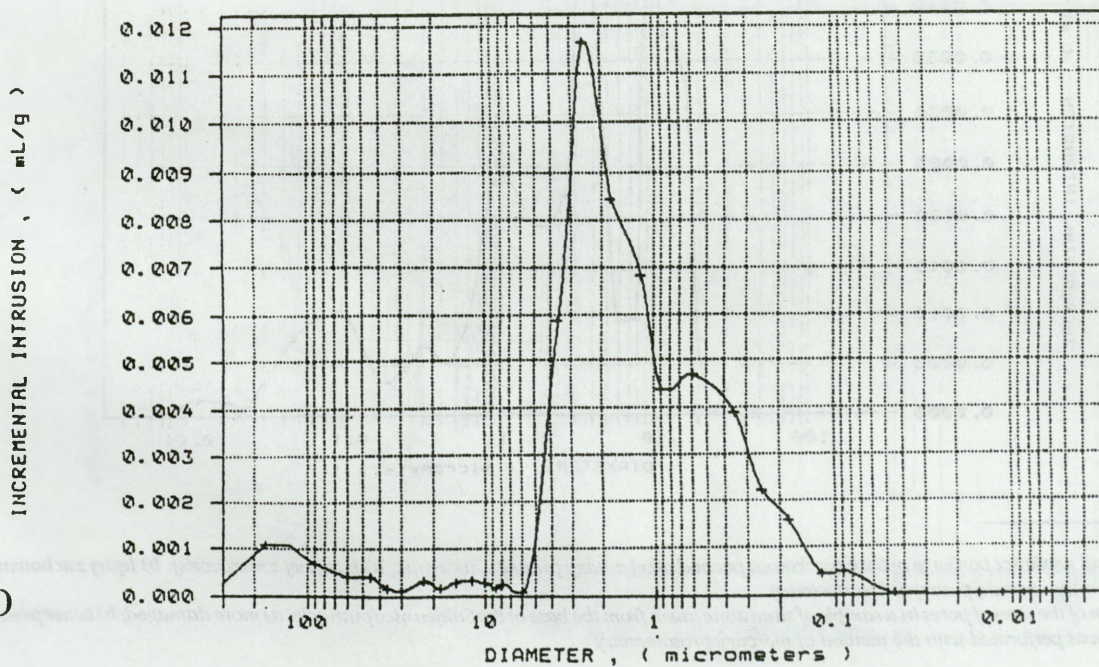
Rys. 1. Rozkład wielkości porów w próbce wapienia pińczowskiego pochodzącej z elementu portalu kapitulacza: a) o zatartych kształtach, b) dobrze zachowanego. O obecności porów typu „ink bottle” świadczy kształt krzywej przy zmniejszającym się ciśnieniu rtęci. Analizę wykonano metodą porozymetrii rtęciowej

1. Distribution of the sizes of pores in a sample of Pińczow limestone taken from an element of the chapter house portal: a) indistinct shape; b) well-preserved shape. The presence of „ink bottle” pores is testified by the shape of the curve during the reduction of the pressure of mercury. The analysis was performed with the method of mercury porosimetry

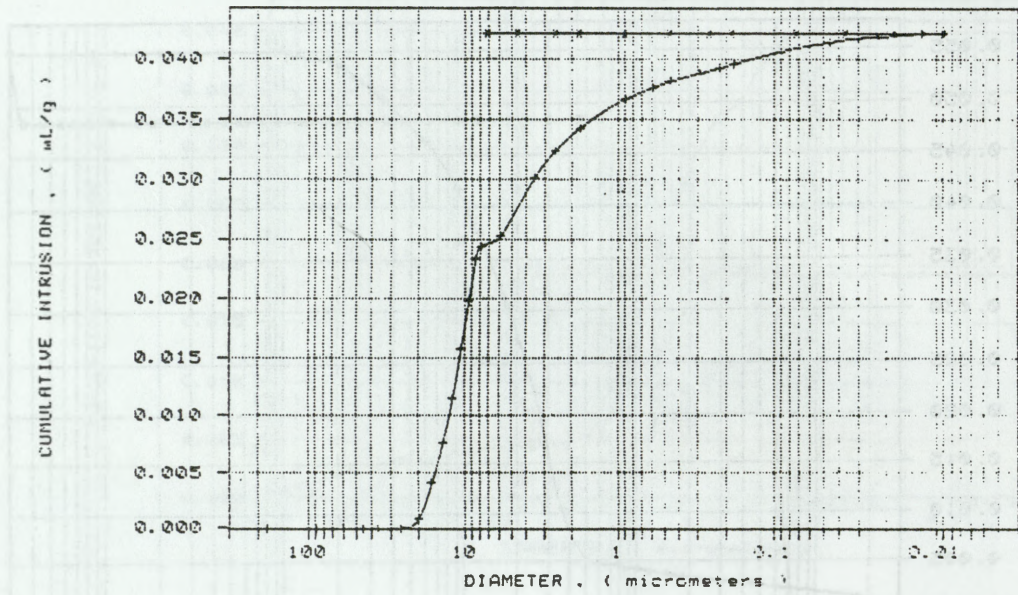
CUMULATIVE INTRUSION vs DIAMETER



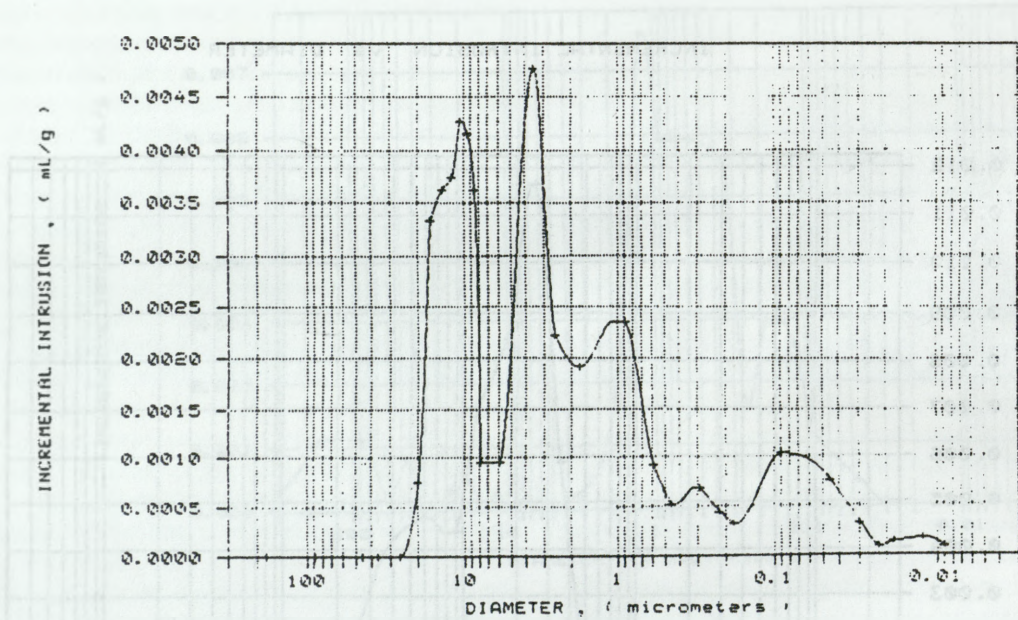
INCREMENTAL INTRUSION vs DIAMETER



b)



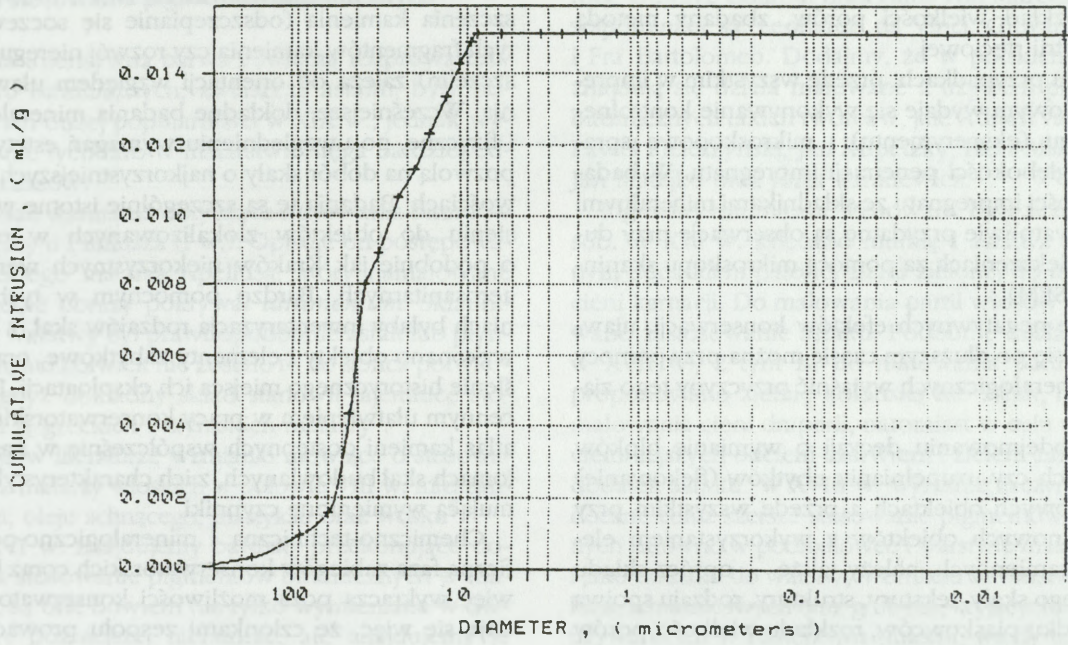
INCREMENTAL INTRUSION vs DIAMETER



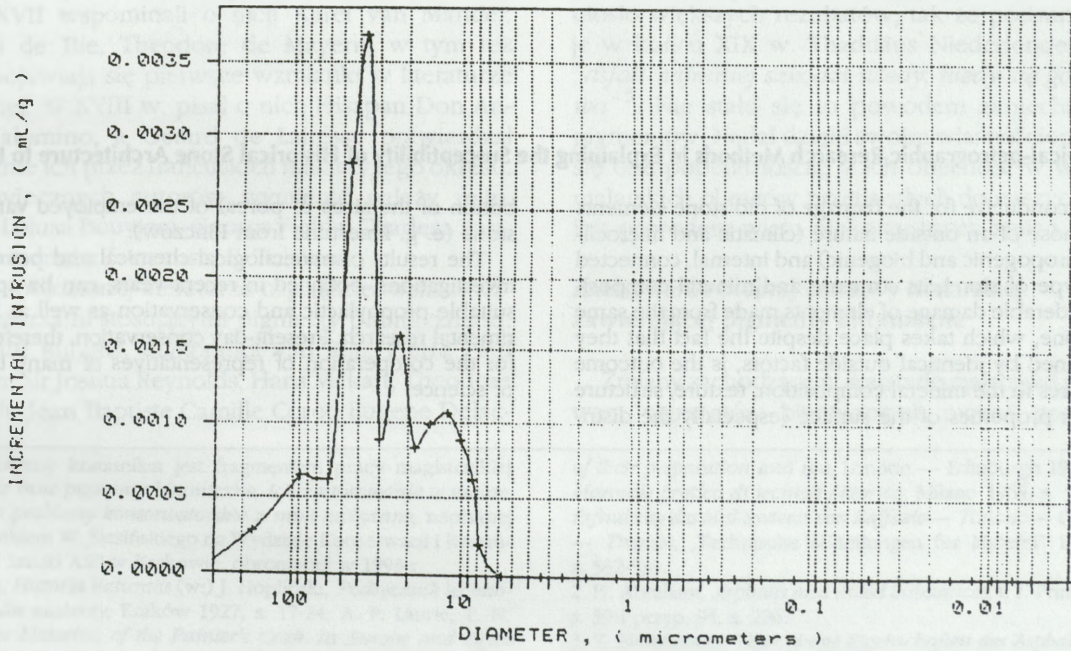
a)

Rys. 2. Rozkład wielkości porów w próbce piaskowca pochodzącej z bazy pinakla Sukiennic: a) bardziej zniszczonej, b) lepiej zachowanej. Analizę wykonano metodą porozymetrii rtęciowej
 2. Distribution of the sizes of pores in a sample of sandstone taken from the base of the Sukiennice pinnacle: a) more damaged; b) better preserved. The analysis was performed with the method of mercury porosimetry

CUMULATIVE INTRUSION vs DIAMETER



INCREMENTAL INTRUSION vs DIAMETER



b)

pomocne w ich dokładniejszej identyfikacji mogą być badania składu fazowego części nierozpuszczalnej pyłów atmosferycznych. Metody klasycznej analizy chemicznej pozwalają określić ilość soli zawartych w kamieniu. Ważnym czynnikiem wpływającym na wybór sposobu konserwacji jest porowatość, a szczególnie rozkład wielkości porów, zbadany metodą porozometrii rtęciowej.

W wielu przypadkach, przede wszystkim w impregnacji, celowym wydaje się wykonywanie kontrolnego zabiegu (eksperymentu) i mikroskopowe sprawdzenie głębokości penetracji impregnatu. W badaniu spójności impregnatu ze składnikami mineralnymi skały niewątpliwie przydatne są obserwacje przy dużych powiększeniach za pomocą mikroskopu skaningowego (SEM).

W razie negatywnych efektów konserwacji, ujawniających się po dłuższym czasie można przy pomocy badań mineralogicznych wyjaśnić przyczyny tego zjawiska.

Przy podejmowaniu decyzji o wymianie bloków kamiennych czy uzupełnianiu ubytków (flekowanie) w zabytkowych obiektach a przede wszystkim przy budowie nowych obiektów z wykorzystaniem elementów kamiennych, należy także — oprócz składu mineralnego skały, tekstury, struktury, rodzaju spoiwa w przypadku piaskowców, rozkładu wielkości porów — brać pod uwagę obecność porów typu „ink bottle”, mających duży wpływ na podatność kamienia na

wietrzenie. Przy wyborze skały do flekowania należy zwracać uwagę na różnice litologiczne w obrębie wybranego materiału¹⁴. Elementy wycięte z bloków kamiennych nie wykazujących struktur sedymentacyjnych są znacznie bardziej odporne na niszczenie od elementów wykazujących te struktury. Sposób niszczenia kamienia (odszczepianie się soczewkowatych fragmentów kamienia czy rozwój nieregularnych szczelin) zależą od orientacji względem uławicowania. Wcześniejsze, dokładne badania mineralogiczne i fizyczne, po uwzględnieniu wymagań estetycznych pozwolą na dobór skały o najkorzystniejszych właściwościach. Badania te są szczególnie istotne w odniesieniu do obiektów zlokalizowanych w rejonach o podobnie jak Kraków niekorzystnych warunkach aerosanitarnych. Bardzo pomocnym w tych badaniach byłaby inwentaryzacja rodzajów skał, z których wykonano obiekty i elementy zabytkowe, oraz określenie historycznego miejsca ich eksploatacji. Drugim, cennym ułatwieniem w pracy konserwatorskiej byłby atlas kamieni dostępnych współcześnie w kamieniołomach skał budowlanych, z ich charakterystyką obejmującą wymienione czynniki.

Chemiczno-techniczna i mineralogiczno-petrograficzna faza zabiegów konserwatorskich coraz bardziej więc wykracza poza możliwości konserwatora. Wydaje się więc, że członkami zespołu prowadzącego prace konserwatorskie powinny być także osoby przygotowane w tym zakresie.

14. J. Magiera, J. Weber, R. Kozłowski, *Wietrzenie kawernowe piaskowców karpackich w zabytkach krakowskich* (w:) *Krajowa Kon-*

ferencja: Geologiczne Aspekty Ochrony Środowiska, Kraków 1991.

Mineralogical-petrographic Research Methods in Explaining the Susceptibility of Historical Stone Architecture to Damage

Factors conducive for the damage of old stone elements are both those of an outside nature (climatic and microclimatic, anthropogenic and biogenic) and internal, connected with the type of stone, its structure and mineral composition. Considerable damage of elements made from the same type of stone, which takes place despite the fact that they are threatened by identical outside factors, is the outcome of differences in the mineral composition, texture, structure and certain properties of the surface (especially the distri-

bution of the sizes of pores) of the employed varieties of stone (e. g. limestone from Pińczów).

The results of mineralogical-chemical and petrographic investigations, obtained in recent years, can be applied in suitable prophylactic and conservation as well as in experimental research. Present-day conservation, therefore, calls for the co-operation of representatives of many branches of science.