

Paweł Kopaczyński, Sławomir Skibiński

Oczyszczanie marmurowej rzeźby z nawarstwień gipsowych metodą elektrodializy membranowej

Ochrona Zabytków 47/1 (184), 55-58

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.

OCZYSZCZANIE MARMUROWEJ RZEŻBY Z NAWARSTWIENI GIPSOWYCH METODĄ ELEKTRODIALIZY MEMBRANOWEJ

Wstęp

Oczyszczanie kamiennych obiektów zabytkowych jest jednym z istotniejszych zabiegów konserwatorskich, niosących równocześnie wiele problemów. Nadrzedną zasadą postępowania podczas oczyszczania powinno być usunięcie wszelkich wtórnych zanieczyszczeń z powierzchni obiektu. To proste teoretyczne założenie jest często trudne do zrealizowania w praktyce. Wszystkie stosowane metody oczyszczania są mniej lub bardziej inwazyjne w stosunku do obiektu. Spowodowane jest to m.in. stanem zachowania kamienia, utrudnionym dostępem do wszystkich zabrudzonych miejsc (np. bardzo rozrzeźbionych powierzchni kamienia) i dużą twardością nawarstwień, często większą od wytrzymałości kamienia.

Problemy takie spotyka się najczęściej w przypadkach nawarstwień gipsowych na zabytkowych obiektach marmurowych. Powstają one w wyniku korozyjnego, agresywnego oddziaływania zanieczyszczonej atmosfery na kryształy węgla wapnia¹. Nawarstwienia te są powodem destrukcji kamienia, zatarcia pierwotnej formy, jak też zaburzenia wrażeń estetycznych odbieranych przy oglądaniu obiektu.

Proces tworzenia się nawarstwień gipsowych nie jest dokładnie znany. Generalnie jednak w obiektach marmurowych i z drobnokrystalicznych wapieni odpowiedzialnością za ich tworzenie się można obciążyć tzw. kwaśne deszcze, a w szczególności zawarte w nich roztwory kwasów siarkawego i siarkowego oraz kwasu węglowego. W wyniku oddziaływania roztworów tego ostatniego na powierzchni marmuru tworzą się roztwory kwaśnego węgla i węgla wapnia, przechodzące następnie w osad bezpostaciowego węgla wapnia. Zarówno same roztwory, jak bezpostaciowy osad wchodzi znacznie łatwiej od krystalicznego węgla wapnia (kalcytu) w reakcję z silnymi kwasami siarkawym i siarkowym, tworząc siarczan wapnia (gips). Roztwory tlenków siarki (kwasy) znajdujące się w dymach przemysłowych, oddziałują również bezpośrednio na kryształy kalcytu, często tworząc „kalafiorowate” nawarstwienia gipsu, uszczelniające powierzchnię obiektu.

Gips tworzący się na powierzchni obiektów nie jest, jak wiadomo, substancją jednorodną, gdyż

w trakcie jego powstawania na powierzchni kamienia osiadają również stałe zanieczyszczenia powietrza — pyły naturalne i przemysłowe, w dużych aglomeracjach miejsko-przemysłowych istotnym ich składnikiem są również spaliny motoryzacyjne. Stała migracja węgla wapnia z warstw głębszych do zewnętrznych i jego reakcja z kwasami siarkowymi powodują, że w składzie nawarstwień gips stanowi nawet 80 do 100%, jest więc podstawowym składnikiem i spoiwem nawarstwień².

Gips w nawarstwieńkach może tworzyć dwie różniące się między sobą struktury — krystaliczną i koagulacyjną. Pierwsza jest strukturą bezpośrednio zrastających się ze sobą kryształów, druga polega na przeplataniu się kryształów, które wytworzone zostały w wyniku nakładania się jednego na drugi³.

W wyniku wieloletnich badań i doświadczeń stwierdzono szkodliwe oddziaływanie nawarstwień oraz konieczność ich usuwania. Można sformułować następujące ogólne zasady, które powinny spełniać metody oczyszczania:

- łatwość i szybkość zastosowania, nie powodująca uszkodzenia oryginalnej powierzchni oraz głębszych warstw kamienia;
- brak ujemnego wpływu na własności kamienia oraz jego stan zachowania w późniejszym okresie;
- brak szkodliwego oddziaływania zastosowanych substancji i metod na zdrowie konserwatora i późniejszych użytkowników⁴.

Metody oczyszczania obiektów zabytkowych można podzielić na: mechaniczne, chemiczne i fizykochemiczne. Jest to podział ogólny, gdyż w praktyce stosowane są zazwyczaj metody mieszane.

Z mechanicznych metod usuwania nawarstwień gipsowych na wyróżnienie zasługują:

- mikropiaskowanie, które można polecić do usuwania nawarstwień z powierzchni płaskich, nierozrzeźbionych⁵;
- ultradźwiękowa, bardzo precyzyjna, ale czasochłonna i dlatego polecana do obiektów drobnych⁶.

Najczęściej stosowane metody fizykochemiczne obejmują różnego rodzaju natryski wodne, łączące działanie wody mechaniczne i chemiczne jako rozpuszczalnika. Są to takie techniki, jak: długotrwałe zraszanie, natrysk pod wysokim ciśnieniem oraz działanie parą wodną itp.⁷

1. W. Domaśłowski (red.), *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, Toruń 1993, s. 51.

2. Tamże, s. 63.

3. S. Skibiński, D. Kwiatkowski, *Usuwanie nawarstwień gipsowych z kamieni metodą elektrodializy membranowej* (w:) „Acta Universitatis Nicolai Copernici, Zabytkoznawstwo i Konserwatorstwo” 1993, XVIII, z. 227, s. 107.

4. W. Domaśłowski, op. cit., s. 118.

5. Tamże, s. 131; S. Skibiński, *Badania struktury i składu fazowego kamiennych obiektów zabytkowych w eksperymencie konserwatorskiej*

(w:) *Chemia w konserwacji zabytków*, „Informator PKZ” 1982, s. 160; M. F. Fry, *Exterior Cleaning by Microblasting Stone Industries* (w:) *Art & Archeology Technical Abstract*, V. 21, p. 910.

6. G. G. Amorozo, V. Fassina, *Stone Decay and Conservation*, „Mat., Sci. Monographs” 1983, 11, s. 275; J. Krauze, *Badania nad usuwaniem produktów korozji z powierzchni zabytkowych obiektów żelaznych*, „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków” seria B, T. LVII, Warszawa 1979, s. 30.

7. W. Domaśłowski, op. cit., s. 140.



1. Rzeźba „Wenus z Amorem” po wstępnym oczyszczeniu górnej części

1. *Venus and Cupid — the statue after an initial cleansing of the upper part*

W metodach chemicznych najczęściej używa się roztworów i past opartych na węglanach amonu i solach kwasu etylenodwuaminocteroocowego (wersenian dwusodowy lub EDTA)⁸. Ostatnio podjęto również próby zastosowania jonitów ziarnistych⁹.

Opis zabiegów konserwatorskich

Przedmiotem konserwacji była XIX-wieczna rzeźba przedstawiająca Wenus z Amorem, wykuta w białym kararyjskim marmurze¹⁰.

Rzeźba ta stała przez wiele lat na zewnątrz, poddana bezpośredniemu oddziaływaniu czynników atmosferycznych i zanieczyszczeń powietrza przemysłowej aglomeracji Wrocławia. Cała powierzchnia kamienia była silnie zabrudzona, a długotrwałe oddziaływanie wody opadowej spowodowało trwałą utratę

8. Tamże. s. 145.

9. T. Chwatal, *Systematische untersuchungen ueber Werksamkeit der neuen Reinigungspasten* (w:) *Restauratoren Blaetter Bundesdenkmalamt*, Wien 1973, s. 113.

10. Konserwację rzeźby Wenus z Amorem wykonano w ramach pracy dyplomowej w l. 1991-1992 w Zakładzie Konserwacji i Re-



2. Wypłukana, chropowata powierzchnia rzeźby
2. *The rinsed, rough surface of the statue*

poleru, nadając rzeźbie charakterystyczną chropowatość i porowatość. W występujących na obiekcie ciemnych nawarstwiach oprócz kurzu stwierdzono obecność gipsu, związków żelaza oraz wzrost mikroorganizmów.

Po wstępnym oczyszczeniu i dezynfekcji obiekt został umyty pod bieżącą wodą z użyciem szczoteczki i pędzli. Metoda ta okazała się niewystarczająca, a w pozostałych brunatnych nawarstwiach stwierdzono, po badaniach mikrokrytaloskopowych, obecność gipsu.

Ponieważ metody tradycyjne nie przyniosły zadowalających rezultatów, postanowiono zastosować, wypróbowaną jedynie laboratoryjnie na próbkach kamiennych, elektrodializę membranową.

Metoda elektrodializy stosowana wcześniej do odsalania wody oraz w separacji wartościowych składników ścieków przemysłowych, została ostatnio zastosowana również do odsalania kamiennych obiektów zabytkowych¹¹. Opiera się ona na wykorzystaniu różnicy iloczynów rozpuszczalności poszczególnych związków, osiadłych w porach, szczelinach i na powierzchni kamienia.

Założono skuteczność tej metody do usuwania nawarstwień gipsowych w obiektach zabytkowych,

stauracji Elementów i Detali Architektonicznych Wydziału Sztuk Pięknych UMK w Toruniu, pod opieką mgr Małgorzaty Mathes i mgr Marii Rudy.

11. S. Skibiński, *Odsalanie kamiennych obiektów zabytkowych metodą elektrodializy membranowej*, „Biblioteka Muzealnictwa i Ochrony Zabytków” seria B, T. LXXVII, 1985.

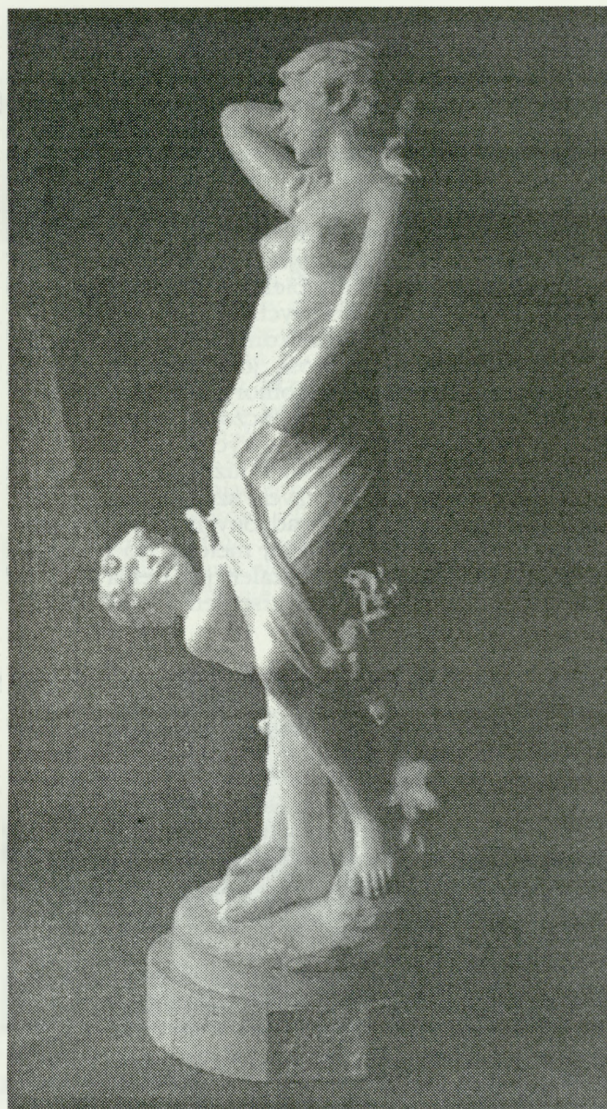


3. Zabrudzona powierzchnia rzeźby po oczyszczeniu bieżącą wodą i szczoteczkami
3. The soiled surface of the statue after being cleaned with running water and brushes

opierając się na niższej rozpuszczalności kalcytu, głównego składnika marmuru, od gipsu dwuwodnego oraz znacznie niższej od gipsu półwodnego. Tak więc w wypadku zastosowania elektrodializy gips będzie rozpuszczać się przed węglanem wapnia. Efekt ten powinien być dodatkowo wzmacniany przez obecność wspólnego kationu (wapń).

Pomyślne badania laboratoryjne elektrodializy, o których wspomniano, pozwoliły stwierdzić, że spełnia ona sformułowane wcześniej wymagania stawiane przez konserwatorów technice usuwania nawarstwień. Jako odpowiedni do potrzeb uznano pięciokomorowy elektrodializer, składający się z komory odsalania, dwóch komór kumulacyjnych i dwóch komór elektrodowych, stosowany wcześniej do odsalania kamienia¹².

Do oczyszczania obiektu zestawiono układ przedstawiony na ilustracji 1, składający się z zespołów: anodowego (anoda, membrana kationowymienna, membrana anionowymienna) i katodowego (membrana kationowymienna, membrana anionowymienna i katoda). Komory elektrodowe i kumulacyjne wykonane są ze szkła organicznego, zaś obie elektrody z grafitu. Membrany kationowymiennie — KESD-2 i anionowymiennie — AESD-2 wyproduk-



4. Rzeźba po konserwacji (wszystkie fot. P. Kopaczyński)
4. The statue after conservation (all photos: P. Kopaczyński)

wała firma GALENA z Wrocławia na podstawie licencji Politechniki Wrocławskiej.

Obiekt umieszczano w naczyniu wypełnionym wodą destylowaną, do którego wprowadzano zespoły elektrodowe, tak aby powstał następujący układ liniowy: zespół anodowy — obiekt — zespół katodowy. Woda destylowana znajdowała się też w zewnętrznych komorach nieelektrodowych obu zespołów. W komorach elektrodowych umieszczono 0,1n roztwór NaCl. Przepływ roztworów oraz jonów również przedstawiono na ilustracji 1. Przed umieszczeniem obiektu w naczyniu na jego dno wprowadzono gryś marmurowy i na 48 godzin poddano działaniu stałego pola elektrycznego o różnicy potencjałów 20 V.

Proces oczyszczania prowadzono w identycznych warunkach prądowych. W układzie następowało rozpuszczanie nawarstwień gipsowych i transport

12. S. Skibiński, D. Kwiatkowski, op. cit., s. 105.

kationów wapniowych przez membranę kationoselektywną do zewnętrznej komory zespołu katodowego, a jonów siarczanowych przez membranę anionoselektywną do zewnętrznej komory zespołu anodowego. Roztwór solanki w komorach elektrodowych odnawiano w celu usunięcia z nich produktów elektrolizy. Przez zewnętrzne komory obu zespołów elektrodowych przepuszczano w sposób ciągły wodę destylowaną, usuwając gromadzące się tam jony. Gry marmurowy na dnie naczynia służył jako bufor zapobiegający rozprowadzaniu obiektu po całkowitym usunięciu nawarstwień gipsowych.

W czasie oczyszczania kontrolowano pH wody w naczyniu oraz obecność jonów siarczanowych w wycieku z zewnętrznej komory zespołu anodowego. Proces uznawano za zakończony po stwierdzeniu nieobecności jonów siarczanowych. Po zakończeniu zabiegu obiekt oczyszczano z luźnych nawarstwień pod bieżącą wodą, przy użyciu szczoteczek i pędzli.

Na podstawie przeprowadzonych zabiegów można stwierdzić skuteczność tej metody do usuwania nawarstwień gipsowych. Jej zaletą jest pełna kontrola rozprowadzania gipsu z nawarstwień i równoczesne

odsolenie obiektu, towarzyszące usuwaniu nawarstwień. Można ją uznać za bardzo delikatną i zupełnie nieinwazyjną, a w szczególności nie narażającą zdegradowanego kamienia na uszkodzenie.

Wnioski

Prezentowany przykład konserwacji marmurowej rzeźby pokazuje, że metoda elektrodializy membranowej jest godna polecenia wobec niewielkich i szczególnie cennych obiektów zabytkowych, poddawanych konserwacji w pracowni. Ich ograniczona wielkość pozwala na umieszczenie w całości w naczyniu przy pełnym zanurzeniu.

Zastosowanie tej metody wymaga co prawda specjalistycznego oprzyrządowania, a pojedynczy zabieg jest czasochłonny, ale możliwość pełnej kontroli i nieinwazyjność całkowicie rekompensują te ograniczenia.

Doświadczenia zdobyte przy odsalaniu kamienia oraz usuwaniu nawarstwień techniką elektrodializy powołają na próby zastosowań metod membranowych do innych zadań konserwatorskich.

The Removal of Plaster from a Marble Statue with the Membrane Electrodialysis Method

This study presents a new and original method of cleaning the surface of marble statues from plaster and impurities. The task was performed with the technique of electro-dialysis, employing ionselective membranes.

The statue was placed in a chamber filled with distilled water; the bottom of the chamber was covered with marble chips. The electrode chambers contained 0.1 M NaCl. The

cleansing process which lasted uninterruptedly for 14 days, was carried out with a difference of potential amounting to 20 V. The pH level in the chamber was controlled; the same holds true for the presence of sulfate ions in the leakage from the outer chamber of the anode complex.

All layers of plaster were completely removed from the surface of the object in question.