

**ANALIZA CHEMICZNO-TECHNOLOGICZNA  
SKŁADU ZAPRAW SPOINUJĄCYCH  
PRÓBEK POBRANYCH  
Z MURÓW ZEWNĘTRZNYCH  
ELEWACJI WSCHODNIEJ ZAMKU  
W BĘDZINIE**

**METODYKA BADAŃ**

*Analizę chemiczno-technologiczną składu zapraw* wykonano metodą opracowaną w Laboratorium Chemii Konserwatorskiej Wydziału Konserwacji i Restauracji Dzieł Sztuki ASP w Krakowie w oparciu o zalecenia DIMOS (ICCRUM, Italia), polską normę branżową PN-EN 196 – 2: 1996 oraz standard ASTM C1324.

Badania prowadzono następująco:

Na wstępie próbki rozdrobniono i wysuszono do stałej masy w temperaturze 378 K (105° C). Próbki zważone w ilości około 2,0 g nawilżono wodą destylowaną i roztwarzano w 6M HCl w temperaturze pokojowej a następnie oczyszczano nierozpuszczalną pozostałość z nadmiaru kwasu metodą dekantacji i kilkukrotnego przepłukiwania wodą destylowaną (w roztworze sprawdzono obecność  $\text{CaSO}_4$  i jonów  $\text{Mg}^{+2}$ ). W dalszej kolejności rozdzielono nierozpuszczalną pozostałość na gruboziarnistą frakcję wypełniacza (kruszywa) od zawiesiny (wskazującej na hydrauliczność zaprawy). Po wysuszeniu obydwu frakcji do stałej masy obliczono % wagowy skład zaprawy: kruszywa i zawiesiny z danych eksperymentalnych oraz spoiwa jako różnicy pomiędzy ich sumą a masą początkową całej próbki.

Reasumując badania przyjmuje się, że próbka zaprawy jest reprezentatywna dla całości obiektu i należy do spoiw zawierających spoiwo wapienne lub wapienno-cementowe, w których składniki wiążące (gips, substancje ilaste - glinki, dolomit) mogą występować domieszkowo.

Spoiwo rozumiane jest jako suma frakcji zaprawy rozpuszczalnej w HCl, kruszywem jest płukany piasek z dodatkami innych wypełniaczy mineralnych nierozpuszczalnymi w kwasie. "Hydrauliczność" zaprawy wskazuje orientacyjnie zawartość frakcji zawiesinowej, związanej z obecnością składników hydraulicznych, np. glinokrzemianów czy tlenków żelaza. Pozostałe domieszki wykrywane są w wizualnych obserwacjach mikroskopowych, tak jak kolor, kształt oraz wielkość ziaren wypełniacza.

Z obliczonych zawartości spoiwa i wypełniacza oblicza się przy założeniach podanych wyżej, stosunek kruszywa i spoiwa użytego do wykonania zaprawy.

Wyniki analizy są średnią arytmetyczną trzech pomiarów.

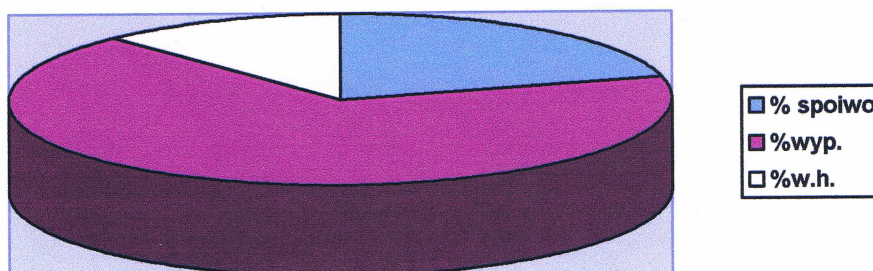
## WYNIKI

*1Z – spoina kamienia, pobrana z wysokości ok. 80 cm od poziomu ziemi*

*Skład zaprawy:*

Spoiwo [%]	Wypełniacz [%]	Wsk. hydr. [%]
21,0	67,0	12,0

**Relacja spoiwa do wypełniacza 1 : 3,2**



**Wykres ilustrujący skład badanej spoiny 2Z**

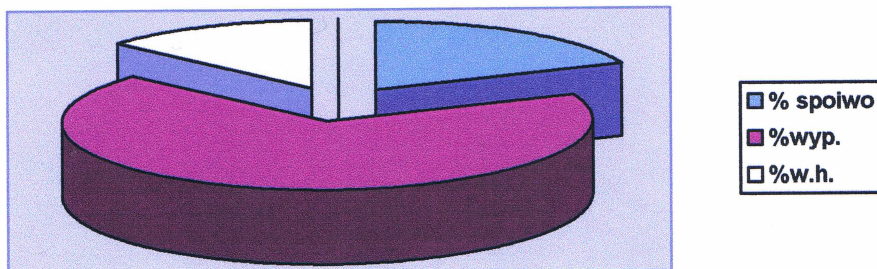
Zaprawa cementowa z domieszkami innych kruszyw w kolorze biało-szarym. Spoiwo typu kontaktowego. Wypełniacz mieszany głównie piasek kwarcowy wraz z domieszkami kruszywa typu żwirku w większości drobnego o średnicy około 3 mm oraz śladowo grubego do 10 mm. Ziarna wypełniacza są kruszone, łamane i granulowane o różnych wielkościach i kształcie w kolorze szarym, ugrowym, białym, przezroczystym, brązowym oraz czarnym (węgiel drzewny), frakcji psefitowej, psamitowej oraz aleurytowej. Zaprawa zawiera także średniej wielkości dochodzące do 8 mm łuszczki (mika) tzw. biały muskowit i czarny biotyt.

**2Z – spoina kamienia, pobrana z wysokości ok. 80 cm od poziomu ziemi**

**Skład zaprawy:**

<b>Spoiwo [%]</b>	<b>Wypełniacz [%]</b>	<b>Wsk. hydr. [%]</b>
<b>19,0</b>	<b>68,0</b>	<b>13,0</b>

**Relacja spoiwa do wypełniacza 1 : 3,5**



**Wykres ilustrujący skład badanej spoiny 2Z**

Zaprawa cementowa z domieszkami innych kruszyw w kolorze szarym, b. twarda. Spoiwo typu kontaktowego. Wypełniacz mieszany głównie piasek kwarcowy wraz z domieszkami kruszywa typu żwirku w większości drobnego o średnicy około 3 mm, wtrąceń grubego do 10 mm oraz otoczaki. Ziarna wypełniacza są kruszone, łamane i granulowane o różnych wielkościach i kształcie w kolorze szarym, ugowym, białym, przezroczystym, brązowym oraz czarnym (węgiel drzewny), frakcji psefitowej, psamitowej oraz aleurytowej. Zaprawa zawiera także średniej wielkości dochodzące do 10 mm łyszczki (mika) tzw. biały muskowit i czarny biotyt.

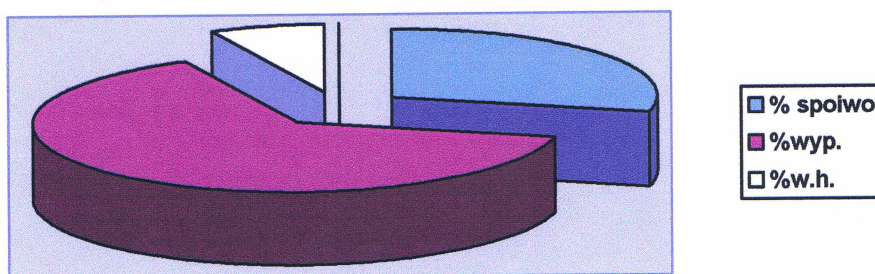


**3Z – spoina kamienia, pobrana z wysokości ok. 80 cm od poziomu ziemi**

**Skład zaprawy:**

<b>Spoiwo [%]</b>	<b>Wypełniacz [%]</b>	<b>Wsk. hydr. [%]</b>
<b>25,0</b>	<b>67,0</b>	<b>8,0</b>

**Relacja spoiwa do wypełniacza 1 : 2,7**



**Wykres ilustrujący skład badanej spoiny 3Z**

Zaprawa wapienno-piaskowa z domieszkami innych kruszyw w kolorze ugrowym. Spoiwo typu porowego. Wypełniacz mieszany głównie piasek kwarcowy oraz wtrącenia związków ilastych (glinek), ziarna różnej wielkości frakcji psefitowej, psamitowej oraz aleurytowej. Ziarna wypełniacza w kolorze ugrowym, szarym, białym, przezroczystym, brązowym oraz czarnym (węgiel drzewny). Ponadto zaprawa zawiera bardzo dużo grudek nie rozpuszczonego wapna oraz drobne błyszczące szaro-czarne biotyty oraz perłowy muskowit.



## PODSUMOWANIE

Na podstawie przeprowadzonych badań chemiczno-technologicznych trzech otrzymanych próbek spoin kamienia pobranych z mrow zewnetrznych elewacji wschodniej zamku w Będzinie można stwierdzić, że są to zaprawy cementowe i wapienna typu kontaktowego i porowego.

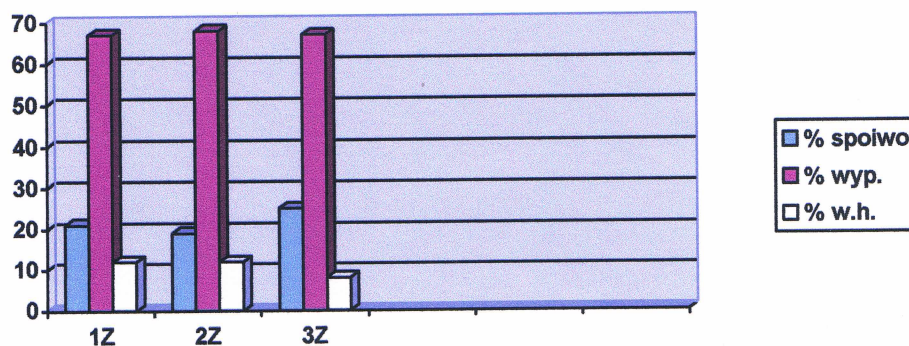
Należy przypomnieć, że spoiwo typu podstawowego (bazalnego) to spoiwo z dużą ilością spoiwa w próbce, porowe zawiera mniej spoiwa a typu kontaktowego - najmniej spoiwa, dużo wypełniacza, którego ziarna stykają się ze sobą.

Opierając się na danych z tabel i wykresów analizowanych próbek spoin zebrano w formie tabeli dane o w/w zaprawach.

**TABELA**  
**przedstawiająca dane o zaprawach spoin kamienia**

Oznaczenie próbki	Spoiwo [%]	Wypełniacz [%]	Wsk. hydr. [%]	Relacja spoiwo: wypełniacz
1Z	21,0	67,0	12,0	1 : 3,2
2Z	19,0	68,0	13,0	1 : 3,5
3Z	25,0	67,0	8,0	1 : 2,7

Poniżej załączono wykres porównujący skład badanych próbek spoin.



**Wykres porównujący skład badanych zapraw**

Wysoki wskaźnik hydrauliczny od 12,0 do 13,0 % występuje w próbkach oznaczonych 1Z i 2Z i sugeruje obecność cementu.

W metodzie analizy składu chemiczno-technologicznego zapraw spoiwo oznaczane jest jako węglany wapnia i ewentualnie magnezu a krzemiany wapnia, związki organiczne i węgiel drzewny mieszczą się w % udziale składników wypełniacza.

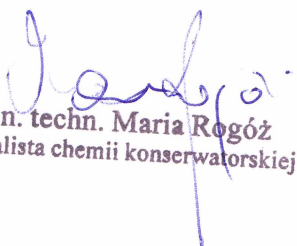
Wypełniacz tych zapraw składa się z kruszywa drobnego zawierającego piasek zwykły o charakterze kwarcowym typu pselitowego (ziarna > niż 2 mm), psamitowego (ziarna od 0,2 do 2 mm) oraz aleurytowego (ziarna < 0,2 mm) a także inne kruszywa grubsze jak np. żwirki, czy też tzw. pospółkę czyli mieszaninę piasku i żwirków a także otoczaki.

Ponadto w składzie mineralnym kruszywa dominują ziarna krzemianów, nieliczne substancje ilaste (wchodzące częściowo w skład wskaźnika hydraulicznego), łyszczyki (miki), różne związki żelaza (wchodzące w skład wskaźnika hydraulicznego) oraz wtrącenia węgla drzewnego (też miążkiego popiołu). Zaobserwowano w strukturze zapraw spoin obecność wtrąceń łyszczyków (miki -minerału skałotwórczego, czyli krzemianu potasowo-żelazowo-magnezowego) jako czarno-szarych błyszczących biotytów i perłowego muskowitu a także nie rozpuszczonych grudek wapna.

Granulacja tych ziaren jest różna i wymienione składniki występują w badanych zaprawach w różnych proporcjach ilościowych oraz różnych kompozycjach kolorystycznych.

#### **BIBLIOGRAFIA**

1. Nota sulla composizione degli intonaci; DIMOS (ICCROM, Italia); Wydawnictwo Istituto Centrale di Restauro, 1985
2. L. Czarniecki, T. Broniewski, O. Henning, Chemia w budownictwie, Arkady, Warszawa 1994
3. E. Osiecka, Materiały budowlane, Spoiwa mineralne, kruszywa, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2005



dr n. techn. Maria Rogóz  
specjalista chemii konserwatorskiej

dr Maria G. Rogóz

Kraków, 23. 06. 2012 r.



## Główne składniki rozpuszczalne w wodzie w cementowych i wapiennych zaprawach spoinowych pobranych z murów zewnętrznych wschodniej elewacji zamku w Będzinie

### Metodyka badań

Zawartość najważniejszych składników rozpuszczalnych w wodzie wylicza się na podstawie ich stężenia w wyciągu wodnym z próbek. Wyciąg wodny przygotowano dodając określoną ilość wody destylowanej do znanej ilości próbki wcześniej rozdrobnionej i uśrednionej. W uzyskanym ekstrakcie wodnym oznaczono stężenie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  metodą chromatografii jonowej (IC) – chromatograf firmy DIONEX, model DX-100, a stężenie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  i  $\text{Ca}^{2+}$  metodą spektrometrii mas z indukcyjnie wzbudzoną plazmą (ICP-MS) – aparat firmy PERKIN-ELMER, model Elan.

Obydwe metody należą do metod porównawczych. Analiza ilościowa polega na porównaniu „sygnału” dla roztworu badanego z „sygnałami” dla roztworów wzorcowych o znanym składzie. W przypadku IC rejestruje się zmiany przewodnictwa elektrolitycznego właściwego roztworu wpływającego z kolumny w trakcie trwania pomiaru. W ICP-MS zlicza się ilość mas jonów poszczególnych pierwiastków w próbkowanej plazmie.

Obydwa aparaty pozwalają, w sprzyjających warunkach, na jednoczesne ilościowe oznaczenie wszystkich wspomnianych składników w jednej niewielkiej objętościowo próbce roztworu. Metoda chromatografii jonowej jest często zalecana jako metodyka referencyjna do analizy próbek wód i ścieków na zawartość fluorków, chlorków i siarczanów.

### Wyniki badań

Materiał do badań stanowiły próbki z powierzchni cementowych i wapiennych zaprawach spoinowych pobrane ok. 80cm od poziomu ziemi.

Na podstawie analizy ekstraktu wodnego stwierdzono, że próbki z powierzchni zapraw spoinowych zawierają najwięcej rozpuszczalnych w wodzie siarczanów, a ich ilość wynosi od 8 700ppm do 31 500ppm i wzrasta kolejno w próbkach od 1S do 3S. Azotany stanowią od 310ppm do 14 300ppm, a występujące w zdecydowanie najmniejszej ilości chlorki od 50ppm do 1 600ppm (Tab. 1, 3). Zawartość tych anionów jest także najwyższa w próbce 3S.

Tabela 1. Wyniki ilościowej analizy na zawartość w próbce anionów rozpuszczalnych w wodzie.

Próbka	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	Zawartość anionów	Zasolenie
	[%]			[mg/g]	
1S	0,87	0,20	0,046	11,2	średnie
2S	1,40	0,031	0,005	14,4	średnie
3S	3,15	1,43	0,16	47,5	wysokie

Przeprowadzone badania wykazały ponadto, że zgodnie z zaleceniami niemieckiej Naukowo – Technicznej Grupy Roboczej ds. Ochrony Budowli i Renowacji Zabytków o zasoleniu próbek decyduje zawartość rozpuszczalnych w wodzie siarczanów i azotanów (Tab. 2). Próbka 3S ze



względu na ilość tych anionów charakteryzuje się wysokim zasoleniem. Próbki 1S i 2S wykazały zasolenie średnie. Stanowią o tym odpowiednio także te dwa aniony (1S) oraz same siarczany (2S) - ale dla tej próbki w ilości bliskiej granicy dla zasolenia wysokiego (Tab. 1).

Tabela 2. Ocena stopnia zasolenia wg zaleceń niemieckiej Naukowo – Technicznej Grupy Roboczej ds. Ochrony Budowli i Renowacji Zabytków (WTA) Nr WTA-4-5-99/D

zawartość [%]	stopień zasolenia		
	niskie	średnie	wysokie
chlorków	< 0,2	0,2 – 0,5	> 0,5
azotanów	< 0,1	0,1 – 0,3	> 0,3
siarczanów	< 0,5	0,5 – 1,5	> 1,5

Stwierdzono także, że badane próbki generalnie zawierają najwięcej rozpuszczalnego w wodzie wapnia. Ilość tego kationu wynosi od 2 690ppm do 15 000ppm i wzrasta kolejno w próbkach od 1S do 3S (Tab. 3). Spośród pozostałych kationów rozpuszczalnych w wodzie znaczenie ilościowe ma jeszcze w próbce 1S potas i sód występujące w ilości odpowiednio 2 990 i 1 470ppm, a w próbce 3S oprócz wspomnianych (5 740 i 1 230ppm) także magnez (1 800ppm) (Tab. 3).

Tabela 3. Wyniki ilościowej analizy na zawartość kationów i anionów wyrażone w ppm (mikrogramach na g próbki).

Próbka	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Zawartość całkowita soli
1S	1 470	2 990	3	2 690	8 720	1 990	465	18 300
2S	197	345	78	6 340	14 000	313	49	21 400
3S	1 230	5 740	1 800	15 000	31 500	14 300	1 620	71 300

Skład badanych wyciągów (proporcje pomiędzy oznaczonymi składnikami) sugeruje, że za zasolenie próbki 1S odpowiadają głównie siarczany wapnia i potasu oraz azotany i w pewnej ilości chlorki sodu i potasu. W przypadku próbki 2S w zdecydowanie największej ilości występuje siarczan wapnia. Składnik ten jest najistotniejszym także w przypadku próbki 3S, a ponadto w znaczącej ilości występują jeszcze azotany potasu i magnezu oraz w pewnej ilości chlorek sodu (Tab. 3, 4).

W celu uzyskania pewności, wyżej wymienione przypuszczenia należy potwierdzić badaniami bezpośrednimi – nieniszczącymi dla składu próbki.

Tabela 4. Wyniki ilościowej analizy na zawartość kationów i anionów wyrażone w mikromolach na g próbki.

Próbka	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	S <sup>+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>
1S	63,8	76,5	0,14	67,1	275	90,7	32,2	13,1	227
2S	8,58	8,82	3,22	158	340	146	5,04	1,39	299
3S	53,6	147	74,0	375	1 099	328	231	45,8	933

S<sup>+</sup> - suma iloczynów: zawartość kationu i jego wartościowość.

S<sup>-</sup> - suma iloczynów: zawartość anionu i jego wartościowość.

## Podsumowanie

Na podstawie składu badanych wyciągów wodnych (z uwzględnieniem zawartych w tabeli 4 informacji nt. molowych zawartości oznaczanych składników) można sformułować następujące uwagi ogólne:

Próbka 1S – Zasolenie średnie.

Najistotniejszymi składnikami, odpowiadającym za średnie zasolenie próbki i stanowiącymi ponad 90% udziału są siarczan wapnia (prawdopodobnie gips) i potasu oraz azotany potasu i sodu (Tab. 3, 4). Pozostałe sole nie mają istotnego znaczenia dla zasolenia tej próbki.

Próbka 2S – Zasolenie średnie.

Ta próbka zawiera w zdecydowanie największej ilości siarczan wapnia, prawdopodobnie gips. Stanowi on ponad 90% soli rozpuszczalnych i decyduje o średnim (ale bliskim wysokiemu) zasoleniu tej próbki. Pozostałe sole nie mają istotnego znaczenia.

Próbka 3S – Zasolenie wysokie.

Ta próbka także zawiera w zdecydowanie największej ilości siarczan wapnia (prawdopodobnie gips), w nieco mniejszej azotany potasu i magnezu. Stanowią one łącznie ponad 90% i decydują o wysokim zasoleniu tej próbki. Występujący w pewnej ilości chlorek sodu nie ma istotnego znaczenia. Warto zaznaczyć, że zawartość gipsu może być wyższa od podanej. Oznaczona stanowi maksymalną możliwą do określenia w przyjętych warunkach badania.



dr inż. Rafał Wójcik