Složení a degradace omítek historického objektu Kláštera Želiv

Composition and degradation of plasters from the historical Želiv monastery

Rezek P.¹, Martinec, P.²

¹ VŠB - Technická univerzita Ostrava, Fakulta stavební

² Ústav geoniky AV ČR, v.v.i.

E-mail: petr.rezek@vsb.cz

Příspěvek se zabývá charakteristikou omítek odebraných v historickém objektu Kláštera Želiv. Cílem tohoto výzkumu bylo získat informace o původních surovinách a stanovit druh poškození na fasádě zkoumaného objektu. Bylo použito zejména termické analýzy a infračervené spektrometrie, jež umožňují identifikovat materiály pojiv, v některých případech i pomoci určit druh jejich poškození (resp. zasolení). Byly zkoumány 4 vzorky pojiv omítek. Analýzy historických omítek mohou případně v budoucnu napomoci vyhledat a aplikovat kompatibilní hmotu. Byly kvalitativně i kvantitativně stanoveny primární složky odebraných omítek a stanoveny hlavní příčiny jejich degradace. Komplexní hodnocení složení a degradace omítek vyžaduje využití široké škály analytických metod.

The paper focuses on characteristic properties of plaster samples from the historical Želiv monastery. The research aimed at obtaining information on original raw materials and determining types of damage present on the facade of the building examined. Thermal analysis and infrared spectrometry were the key methods used to identify binder types and, in some cases, help determine the type of damage (salinity). Four samples of plaster binders were examined. In future, these analyses of historical plaster could help in the search for a compatible material and its application. Primary components of the plaster samples were determined both in terms of quality and quantity along with key causes of their degradation. A comprehensive evaluation of plaster composition and degradation requires making use of a broad spectrum of analytical methods.

ÚVOD

Průzkum byl prováděn v Klášteře Želiv (kraj Vysočina). Odběr vzorků omítek byl proveden na severní fasádě barokního objektu prelatury (Obr. 1). Cílem tohoto výzkumu bylo definovat složení použitých omítek na fasádě z míst poškozených vzhlávkou vlhkosti a také definovat spolupůsobící faktor poškození analytickými metodami. Vznik hodnoceného objektu časově náleží do poloviny 18. století a nachází se u příjezdu do Kláštera v jeho západní části, jedná se o mohutnou dvoukřídlou trojpodlažní budovu z cihelného zdiva místy proloženého kamenem. Opravu objektu si vynutil velký požár, který vypukl v roce 1907 [1]. V případě hodnocení pojiv historických budov se můžeme setkat s vápnem vzdušným, ale často také s omítkami hydraulickými, které často vznikly přidávkou přirozeně nebo uměle pucolánově reagujících látek. Smícháním těchto produktů s vápnem tak vznikají hydratované sloučeniny vápenaté (CSH, CAH, CASH), které jsou stále pod vodou a vytvářejí pevná spojení mezi zrny kameniva.

U takovýchto omítek v důsledku vyšších pevností a odolnosti proti působení agresivních látek z ovzduší [2, 3]. V omítkách barokní budovy v Kozuchově byla například termickou analýzou zjištěna přítomnost dřevěného uhlí a strusky [4]. V případě hodnocení degradace historických omítek spadá v úvahu celá řada faktorů, které mohou mít vliv na jejich destrukci.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST – MATERIÁL A METODY

Obr. 1 ukazuje místa, kde byly odebrány vzorky historických omítek. Jednalo se o omítky trojího typu, přičemž byly odebrány 4 vzorky z fasády. Objekt opatství je trvale zavlhlý, což je zjevné nejvíce v pravé části fasády, kde jsou omítky značně poškozeny.

Popis jednotlivých vzorků je uveden v Tab. 1. Byly odebrány tenké vrstvy omítky (Obr. 1b,c, analyt. č. 13 532, 13 535), hrubá vrstva omítky s velkými vápennými hrudkami pravé části severní stěny opatství

(Obr. 1d, analyt. č. 13 534) a tenká šedá omítka (Obr. 1a, analyt. č. 13 536) v levé části této fasády. Barevnost omítek první skupiny (Obr. 2b,c) odpovídala barevnosti omítek zastupujících větší část fasády, hrubá omítka s hrudkami (Obr. 2d) nátěr neobsahovala. Na povrchu omítek nebyly patrné viditelné výkvěty.

Během odběru v pravé části fasády (na omítkách typu 13 532, 13 535) byl nalezen obkladový materiál. Z tohoto důvodu můžeme tímto podložit přítomnost stavebních zásahů ve 20. století, a tedy i předpoklad, že tyto

omítky mohou být novodobé. Plniva odebraných omítek jsou hrubozrnné písky obsahující převážně semioválně – oválně zakulacená křemenná zrna, dále obsahují zrna muskovitu, biotitu a úlomky hornin, převážně metamorfované. Plnivo obsahovalo rovněž velmi malé množství jemných uhlíků.

Cílem analýz bylo identifikovat složku pojiva v omítkách. Před použitím analytických metod bylo provedeno měření pH ve vodném výluhu, stanovení obsahu solí indikačními papírky. Byly analyzovány částice propadlé sítem 0,125 mm. Složení omítek hodnoceno termickou analýzou v kombinaci s infračervenou spektrometrií. Křivky termické analýzy hodnocených omítek byly pořízeny na přístroji firmy TA instruments - SDT Q600 (V20.9 Build 20). Vzorky byly zahřívány v rozsahu 20-1000 °C s postupem 10 °C/min, atmosférou tvořil vzduch. Infračervená spektra byla pořízena na FTIR spektrometru firmy Thermo Scientific - Nicolet 6700 v měřicím rozsahu 400-4000 cm⁻¹. Před měřením byly vzorky lisovány do tablet spolu s bromidem draselným (KBr) v poměru 2 mg vzorku na 100 mg KBr.

Obr. 1. Areál kláštera od severozápadu (první polovina 20. století) [5]; místa odběrů vzorků: a) 13 536, b) 13 532, c) 13 535, d) 13 534

Fig. 1. The monastery complex from the northwest (early 20th century) [5]; the location of the sampling

VÝSLEDKY A DISKUZE

Výsledky měření pH ve vodném výluhu, stanovení nerozpustného zbytku a stanovení obsahu solí indikačními papírky jsou patrné v Tab. 2. Z nerozpustných zbytků

Tab. 1. Popis jednotlivých vzorků / Description of the samples

Analyt. č. vzorku	Stavba/vznik stavby/místo odběru/vzdálenost nad terénem (m)	Popis vzorků omítek
13 532	Prelatura/pol. 18. stol./pravá část severní stěny severní stěny/1,2	Křehká omítka, horní vrstva místy obsahuje zbytky po okrovém nátěru spolu s proměnlivou (0-1,4 mm), tenkou bílou jemnozrnnou vrstvou pod ní, převažuje hlavní bílo - žlutá vrstva s vápennými hrudkami do velikosti 10 mm, max. zrno drobného kameniva - až 7 mm, tloušťka ~ 12 mm
13 534	Prelatura/pol. 18. stol./pravá část severní stěny/1,2	Křehká omítka, hrubozrnná, bez nátěru, patrný vysoký obsah vápna, obsahuje vápenné hrudky o velikosti až 20 mm, max. zrno drobného kameniva - až 13 mm, přítomny menší kusy dřeva, zjevně odlišná od blízkých omítek, tloušťka ~ 18 mm.
13 535	Prelatura/pol. 18. stol./pravá část severní stěny/1,6	Křehká omítka, středně - zrnná, neobsahuje stopy po nátěru, převažuje bílo - žlutá vrstva, spodní strana načervenalá od cihelného zdiva, obsahuje kousky cihelného zdiva z konstrukce, max. zrno 10 mm, tloušťka ~ 14 mm, podobná omítce 13 532
13 536	Prelatura/pol. 18. stol./levá část severní stěny/1,2/	Pevná omítka, středně zrnná, obsahuje oranžový nátěr, převažuje bílo - šedá vrstva s vápennými hrudkami do velikosti 10 mm, obsahuje cihelné zdivo z konstrukce, max. zrno 3 mm, tloušťka ~ 14 mm

Tab. 2. Výsledky předběžných analýz / Results of preliminary analyses

Číslo zorku	pH	Nerozpustný zbytek (%)	Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (mg l ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)
13 532	7,84	82,21	500	500	400
13 535	8,08	81,82	500	500	400
13 534	9,27	67,96	500	500	400
13 536	12,02	73,51	500	500	400

je patrný nízký podíl pojiva ku kamenivu v omítkách 13 532 a 13 535. V omítce 13 536 bylo naměřeno zásadité pH, u vzorků omítek 13 532, 13 535 se jedná o zkarbonatované omítky. Dle hodnocení působení iontů solí ve zdivu definované v ČSN P 73 0610 se jedná o vysoké zastoupení chloridů, dusičnanů a nízké zastoupení síranů. Je třeba připomenout, že posouzením dle této normy se přednostně klasifikuje vzorek ze zdicí malty, který byl odebrán do 20 mm pod povrchem zdiva [6].

Na Obr. 2 jsou výstupy termické analýzy vzorku 13 532. Modrá křivka představuje průběh tepelného toku (DSC), zelená křivka udává změnu hmotnosti na teplotě (TG), červená křivka představuje derivaci hmotnosti (DTG). Kvantitativně jsou pak výsledky jednotlivých omítek vyjádřeny v Tab. 3. V případě identifikace uhličitany jsou rozkladové reakce patrné nad teplotami 600 °C (740 °C – čistý kalcit, dublet 780 °C a 860 °C – čistý dolomit) [7]. Průběhem z TG křivky můžeme i určit, zda se jedná o velké nebo malé částice uhličitany (většinou kalcitu). Je-li uhličitany jemnozrnný, křivka má v rozmezí 600-900 °C pozvolnější pokles, nežli je tomu u větších částic a různě velkých částic CaCO_3 . Rozkladové reakce omítek probíhají za nižších teplot (13 532, 13 535: 634-740 °C, 13 534: 600-760 °C, 13 536: 650-740 °C). Pokles u omítek 13 532, 13 535, 13 536 je pozvolný, jedná se tedy o jemnozrnné uhličitany.

Obr. 2. Křivky termické analýzy omítky 13 532 (DSC/TG/DTG), částice <0,125mm

Fig. 2. Thermal analysis curves of plaster 13 532 (DSC/TG/DTG), grain size <0,125 mm

V rozmezí 400-520 °C u omítek také dochází k dehydrataci portlanditu [7]. U omítek 13 532 a 13 535 naznačují úbytky v rozmezích 580-634 °C přítomnost jílového minerálu. U omítek je při petrografických analýzách možný výskyt některého přírodního nebo technogeního pucolánu. Ty mohou v závislosti na určitých podmínkách (složení/jemnost mletí) vytvářet tzv. hydraulické reagenty. Pro hodnocení hydraulické povahy omítky termogravimetrickou analýzou může být vodítkem tzv. $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ index (hmotnostní ztráta CO_2 z rozkladu uhličitany / hmotnostní ztráta vody z hydraulických produktů v rozmezí teplot 200-600 °C) [8-12]. Hmotnostní úbytky v těchto rozmezích zejména v omítkách 13 532, 13 535 (374-580 °C) a 13 536 (360-520 °C) přítomnost hydraulických sloučenin naznačují. Z petrografických průzkumů studovaných omítek byla patrná menší přítomnost uhlíků, avšak na DSC křivce nejsou zaznamenané výrazné exotermické efekty (300-500°C). U vzorku 13 534 lze exotermické efekty spojit s přítomností dřeva ve vzorku. Hmotnostní úbytky do 100 °C odpovídají faktu, že vzorky byly odebrány za vlhkého počasí a nebyly před analýzou vysoušeny, nejvíce je obsažená fyzikálně vázaná voda ve vzorku 13 536. V rozmezích 120-200 °C je možné hmotnostní úbytky připsat solím, jež mohou poškozovat omítky [10, 13]. Tyto úbytky se projevují nejvíce ve vzorcích 13 532, 13 535 a 13 536. V této oblasti může docházet také k postupnému uvolňování chemicky vázané vody z dihydrátu a následně z hemihydrátu síranu vápenatého [4, 7].

Na Obr. 3 je uveden průběh infračerveného spektra omítky analyt. č. 13 532. V Tab. 4 je uvedena přítomnost zkoumaných identifikovaných složek všech zkoumaných omítek. V případě aplikace této metody při analýze omítek se zaměřujeme na přítomnost kalcitu, který může být zastoupen pásy 2520, 1795, 1440, 875, 850 a 715 cm^{-1} (1080 cm^{-1} – Aragonit, 746 cm^{-1} – Vaterit, 728 cm^{-1} – Dolomit), přítomnost portlanditu (3642 cm^{-1}) může být spojována jak s karbonatací vzdušného vápna, tak s použitím vápna hydraulického [11, 14]. V omítkách je kalcit zastoupen jako jemnozrnný kalcit.

Výrazná přítomnost portlanditu nebyla u většiny vzorků prokázána, nepatrně se objevuje u vzorku 13 536). CSH sloučeniny bývají zastoupeny v oblastech 1200-900, 500-400 cm^{-1} [9]. U omítek jsou zaznamenány tyto jevy

Tab. 3. Hmotnostní úbytky v jednotlivých teplotních intervalech (%), částice <0,125 mm / Weight losses in each temperature interval, grain size <0.125 mm

Číslo vzorku	<120 °C	120-200° C	200-600° C	>600° C	$\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$
13 532	3,928	1,783	13,31	35,79	1,26
13 535	3,563	1,247	14,49	37,06	1,23
13 534	1,102	0,6469	7,167	41,69	4,57
13 536	7,77	2,344	11,25	36,25	1,32

Obr. 3. Infračervené spektrum omítky 13 532, částice <0,125 mm

Fig. 3. Infrared spectra of plaster 13 532, grain size <0.125 mm

Tab. 4. Přítomnost složek v pojivu hodnocených infračervenou spektrometrií, intenzita píku (+++ vysoká, ++ střední, + nízká / The presence of the binding components detected by infrared spectrometry (peak intensity +++ high, ++ medium, + low)

Číslo vzorku	CaCO ₃ (cm ⁻¹)	Ca(OH) ₂ (cm ⁻¹)	CSH (cm ⁻¹)	NO ₃ ⁻ (cm ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (cm ⁻¹)
13 532	2512, 1794, 1444, 874, 713 (+++)	–	1025?	1384 (++)	–
13 535	2515, 1796, 1634, 1430, 713 (+++)	–	1031?	1384 cm (+)	–
13 534	2514, 1430, 1081, 713 (+++)	–	–	1386 (+)	–
13 536	2509, 1794, 1425, 874, 712 (++)	3645 (+)	1105, 970?	1384 (+++)	–

výrazněji nežli u omítky 13 534. Dusičnany bývají zastoupeny ostrými pásy 1384, 1385 cm⁻¹ nebo i 1387 cm⁻¹ [14, 16, 17]. Byly identifikovány ve všech omítkách. Přesněji lze druh dusičnanu hledat v rozmezích 1035-1055 cm⁻¹ [16]. Přítomnost dusičnanů způsobenou transportem ve zdivu a následně do omítek mohlo také způsobit např. vylévání odpadní vody v minulosti. Sírany mohou být zastoupeny pásy v oblastech 1685-90, 1620-5, 1115, 670, 600 cm⁻¹ [18], ty však nejsou na infračervených spektrech patrné. Přítomnost sádry tedy rovněž nebyla zaznamenána.

ZÁVĚR

V rámci tohoto výzkumu byly provedeny analýzy vzorků historických omítek pro zjištění jejich materiálového složení a způsobu jejich degradace. Metody byly aplikovány na omítky různého složení. Termickou analýzou bylo kvantitativně vyjádřeno množství možných přítomných složek v jednotlivých teplotních intervalech. Infračervená spektra potvrdila výraznými signály přítomnost jemnozrnného kalcitu

a dusičnanů. Analyzované omítky jsou tedy vápenné, jemnozrnný kalcit bývá spojován s použitím páleného hašeného vápna. Lokalizace vápence pro výrobu vápna do omítek není vzhledem k absenci této horniny v okolí památky kláštera Želiv možná. U studovaných omítek, vyjma vzorku č. 13 534, se zřejmě jedná o použité méně čisté zdroje vápence (v pojivech omítek jsou patrné podíly jílu, hydraulických sloučenin). V tomto případě lze usuzovat rozdílnou provenienci (a tedy i jiné časové zařazení) použitého vápence pro výrobu omítek. Metody použité v tomto výzkumu jsou citlivé zejména na velikosti částic vzorků. Z důvodu překryvů možných složek (CSH, Ca(OH)₂, jíly) je třeba využít dalších metod (rentgenová difrakce, skenovací elektronová mikroskopie).

V případě degradace omítek se jedná o kombinaci různých vlivů. Vlhkostní problémy tohoto objektu jsou dlouhodobé, souvisejí s jeho způsobem užívání, nepřítomnosti hydroizolací, absence údržby okapových svodů v minulosti. Vliv na degradaci mají také soli ve zdivu, jež jsou transportovány vlhkostí z podzákladí. Bylo zjištěno vysoké zastoupení chloridů, dusičnanů a nízké zastoupení síranů.

Důležitým faktorem degradace zkoumaných omítek byla také jeho kvalita (poměr použitých materiálů). Nepoškozené omítky s vyšším poměrem pojiva (anal. č. 13 534) ve vzorku nebyly degradovány. Omítky v přízemních partiích jsou v dřívější většině novodobé, z poč. 20 století, případně mladší. U vzorku anal. č. 13 534 by bylo pro časové zařazení vhodné provést odběr spárové malty ze zdiva pod úrovní této omítky. Z důvodu přestaveb objektu, různorodému využívání v minulosti a dlouhodobému zavlhčení je patrné, že se zřejmě nejedná o materiály, jež by mohly být časově zařazeny na počátek výstavby tohoto objektu. Průzkum, jeho vyhodnocení a posléze sanace omítek je složitou problematikou a pro adekvátní návrhu sanace je třeba až po komplexním posouzení zainteresovaných stran.

LITERATURA

1. Sadílek, J.: *Premonstrátský Klášter, Prelatura – suterén, stavebně – historický průzkum*; Nepublikovaný dokument: Olešnice na Moravě, 2012.
2. Rovnaníková, P. *Omítky*; Společnost pro technologie ochrany památek: Praha, 2002.
3. Baronio, G.; Binda, L.: Study of the pozzolanicity of some bricks and clays. *Construction and Building Materials* **1997**, *11*, 41–46.
4. Bartz, W.; Filar, T.: Mineralogical characterization of rendering mortars from decorative details of a baroque building in Kozuchów (SW Poland). *Materials characterization* **2010**, *61*, 105–115.
5. Sadílek, J. *Premonstrátský Klášter, Stavebně historické posouzení, urbanistický vývoj*; Nepublikovaný dokument: Olešnice na Moravě, 2009.
6. ČSN P 73 0610. *Hydroizolace zdiva - Sanace vlhkého zdiva - Základní ustanovení*. Praha: Český normalizační institut, 2000. 20 p.
7. Moropoulou, A.; Bakolas, A.; Bisbikou, A.: Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques. *Thermochim. Acta* **1995**, *269*, 779–795.
8. Paama, L.; Pitkänen, I.; Rönkkömäki, H.; Perämäki, P.: Thermal and infrared spectroscopic characterization of historical mortars. *Thermochim. Acta* **1998**, *320*, 127–133.
9. Anastasiou, M.; Hasapis, T.; Zorba, T.; Pavlidou, E.; Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.: TG DTA and FTIR analyses of plasters from byzantine monuments in Balkan region. Comparative study. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2006**, *84*, 27–32.
10. Bakolas, A.; Biscontin, G.; Moropoulou, A.; Zendri, E.: Characterization of structural byzantine mortars by thermogravimetric analysis. *Thermochim. Acta* **1998**, *321*, 150–160.
11. Biscontin, G.; Pellizon Birelli, M.; Zendri, E.: Characterization of binders employed in the manufacture of Venetian historical mortars. *Journal of Cultural Heritage* **2002**, *3*, 31–37.
12. Bakolas, A.; Biscontin, G.; Contardi, V.; Franceschi, E.; Moropoulou, A.; Palazzi, D.; Zendri, E.: Thermoanalytical research on traditional mortars in Venice. *Thermochim. Acta* **1995**, *269*, 817–828.
13. Santos Silva, A.; Cruz, T.; Paiva, M. J.; Candeias, A.; Adriano, P.; Schiavon, N.; Mirão, J. A. P.: Mineralogical and chemical characterization of historical mortars from military fortifications in Lisbon harbour (Portugal). *Environmental Earth Sciences* **2011**, *63*, 1641–1650.
14. Rampazzi, L.; Bugini, R.: St. Lorenzo Basilica in Milan: Integral approach to characterisation of historical mortars. *e-Preservation Science* **2006**, *3*, 21–26.
15. Diekamp, A.; Stalder, R.; Jürgen, K.; Mirwald, P. W.: Characterisation of Historic Mortars. In *Lime Mortar with Natural Hydraulic Components: Characterisation of Reaction Rims with FTIR Imaging in ATR Mode*, Historic Mortars. Characterisation, Assessment and Repair; Válek, J., Hughes, J. J., Groot, C. J. W. P., Eds.; 2012; pp 105–113.
16. Peréz-Alonso, M.; Castro, K.; Álvarez, M.; Madariaga, J.: Scientific analysis versus restorer's expertise for diagnosis prior to a restoration process: the case of Santa Maria Church (Hermo, Asturias, North of Spain). *Anal. Chim. Acta* **2004**, *524*, 379–389.
17. Genestar, C.; Pons, C.: Ancient covering plaster mortars from several convents and Islamic and Gothic palaces in Palma de Mallorca (Spain). Analytical characterisation. *Journal of Cultural Heritage* **2003**, *4*, 291–298.
18. Hein, A.; Karatasios, I.; Mourelatos, D.: Byzantine wall paintings from Mani (Greece): microanalytical investigation of pigments and plasters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2009**, *395* (7), 2061–2071.