

Rizika a limity užití čisticích past při ošetření pískovce

Jakub ĎOUBAL; Karol BAYER

DOI: <https://doi.org/10.56112/zpp.2023.2.06>

ABSTRAKT: Cílem článku je zmínit rizika, která jsou spojena s užíváním čisticích past na bázi hydrogendifluoridu amonného na křemenné pískovce a zejména pak na sochařská díla. Chemické čištění pomocí past na bázi hydrogendifluoridu amonného, případně jiných rozpustných fluoridů, je v běžné restaurátorské praxi dodnes poměrně rozšířenou metodou. Hlavním důvodem je snadná a rychlá aplikace, a tím i ekonomická výhodnost, která v situaci, kdy je cena často jediným kritériem výběru dodavatele, hraje důležitou roli. Nicméně tyto výhody jsou vykoupeny nízkou kontrolovatelností procesu (nerovnoměrnost očištění a nebezpečí přechištění), zanesením reziduí chemických látek a nečistot do porézního systému, nutností použití velkého množství vody na vymytí, a zejména pak nebezpečím narušení povrchu a tím i výrazného zrychlení degradačních procesů. Článek podrobně popisuje a zdůvodňuje limity použití čisticích past při restaurování, přičemž vychází ze zahraničních publikovaných studií, vlastních zkušeností autorů i výzkumu a je doplněn množstvím obrazového materiálu dokumentujícího popsání procesy.

KLÍČOVÁ SLOVA: křemenný pískovec; restaurování; chemické čištění; čisticí pasty; fluorid amonný; hydrogendifluorid amonný

Risks and limits of using cleaning pastes in sandstone treatment

ABSTRACT: The aim of this article is to mention the risks associated with the use of ammonium hydrogen difluoride-based cleaning pastes on quartz sandstone and especially on sculptural works. Chemical cleaning with ammonium hydrogen difluoride or other soluble fluoride-based pastes is still a relatively common method in common restoration practice. The main reason for this is the ease and speed of application and thus the economic advantage, which plays an important role in a situation where price is often the only criterion for choosing a supplier. However, these advantages are offset by the low controllability of the process (uneven cleaning and risk of over-cleaning), the introduction of chemical residues and impurities into the porous system, the need to use large amounts of water for washing, and foremostly the risk of surface disturbance and thus a significant acceleration of degradation processes. The article describes in detail and justifies the limits associated with the use of cleaning pastes in restoration, drawing on foreign published studies and our own experience and research, and is supplemented by a wealth of visual material documenting the processes described.

KEYWORDS: quartz sandstone; restoration; chemical cleaning; cleaning pastes; ammonium fluoride; ammonium hydrogen difluoride

Příspěvek se zabývá riziky, která plynou z používání prostředků (čisticích past) obsahujících rozpustné fluoridy pro odstraňování nečistot z povrchu kamene. Tematicky je zaměřen zejména na problematiku čištění křemenných pískovců a jiných silikátových hornin, u kterých nejsou negativní dopady na první pohled tak zřejmé jako u hornin obsahujících výrazný podíl karbonátových materiálů. Kyselá čisticí pasty jsou v dnešní restaurátorské praxi pro tento typ materiálů stále značně nadužívány,¹ navzdory možným negativním efektům a limitům tohoto způsobu čištění.

Čištění památek je téma často zpracovávané, a to jak v metodické, respektive etické rovině, tak v oblasti technické, kdy jsou na základě zkušeností a experimentů hodnoceny různé metody čištění. Téma užití rozpustných fluoridů a dalších reaktivních látek bylo zejména v zahraniční literatuře hojně diskutováno

v 70. a 80. letech 20. století.² Původně se používala zředěná kyselina fluorovodíková (často v kombinaci s kyselinou fosforečnou z důvodu omezení tvorby nerozpustných barevných sloučenin železa), postupně ve snaze omezit některé výrazně negativní vlivy byl užíván fluorid, případně hydrogendifluorid amonný. Vzhledem k vysoké účinnosti těchto látek se na trhu objevily čisticí pasty, kde byly účinné látky a jejich kombinace vázány v gelu. Použití méně kyselých fluoridů a jejich vázání v gelu sice do jisté míry omezilo některé drastické účinky na kámen, nicméně základní limity a rizika (jež jsou rozpracovány dále v textu) zůstaly. Negativní důsledky užití těchto agresivních látek na kámen (a to jak okamžité, tak dlouhodobější) zvedly ve své době velkou vlnu odporu. Obecně známa jsou zejména rizika pro materiály obsahující karbonátové složky (vápence, mramory, opuky, případně vápnité pískovce), i když negativní

■ Poznámky

1 Pro ilustraci uvádíme, že v letech 2018–2022 byla při restaurování 15 sochařských děl ve správě hlavního města Prahy řešena problematika čištění tmavých depozitů na pískovcích. Z restaurátorských záměrů k těmto akcím vyplývá, že ve třetině případů (tedy u 5 děl) byla metoda chemického čištění pomocí čisticích past navrhována jako hlavní metoda redukce nečistot.

2 Například John Ashurst – Nicola Ashurst, *Cleaning and surface treatments: Causes of Decay, The Architects Journal*, 1975, s. 39–49. – Giovanni Amoroso – Vasco Fasina, *Stone decay and conservation: Atmospheric pollution, cleaning, consolidation and protection*, Amsterdam 1983.

vlivy byly sledovány také u silikátových hornin.³ V některých zemích problémy způsobené těmito restaurátorskými zákroky dokonce vyvolaly dlouhodobě velmi skeptický pohled na čištění obecně (například ve Velké Británii, zejména ve Skotsku).⁴ Použití čisticích past obsahujících kyselinu fluorovodíkovou nebo fluoridy je v našem prostředí známe od 80. let 20. století. Nicméně, zřejmě i na základě zahraniční zkušenosti a její reflexe v dobové literatuře,⁵ se užití těchto látek postupně omezovalo spíše na povrchy architektury. Na jemně modelovaná sochařská díla byly kyselé čisticí pasty užívány spíše výjimečně, méně poučenými restaurátory, nebo s vědomím rizik s tím spojených.

V posledních letech však tyto prostředky začínají v Čechách určitou renesanci, zřejmě pro svou značnou účinnost a nízkou časovou i technickou náročnost. Cílem článku je znovu připomenout rizika a limity tohoto způsobu čištění i v případě zdánlivě odolných silikátových materiálů a přispět do diskuse argumenty z vědeckých studií i praktické zkušenosti.

Několik obecných poznámek k čištění kamených památek

Obecně platí, že každá metoda čištění představuje pro původní povrch určitý stupeň rizika. Na základě důkladného poznání stavu díla a definování jeho hodnot je vždy potřeba rizika pečlivě vyhodnotit a dát je do kontextu s objektivními potřebami konzervačního zákroku. Nejprve je nutné definovat důvody čištění: zda jsou estetického rázu – nečistoty degradují vzhled památky –, nebo konzervačního – nečistoty přispívají k poškození památky nebo znečišťují, případně omezují konzervační zásah (například konsolidaci, odsolování atd.). Pokud je rozhodnuto čistit, je nutné určit nezbytnou míru odstranění nečistot, aby krok splnil zadání a umožnil zachovat, případně akcentovat předem definované hodnoty. Rozhodovací proces by se měl opírat o zkoušky na vybraných referenčních plochách.⁶

Při hodnocení zkoušek uvažovaných technologií čištění je třeba vedle vizuálního posouzení estetické proměny díla využít i laboratorních a instrumentálních metod.⁷ Základem by mělo být zkoumání čištěných povrchů optickou mikroskopií, a to jak in situ, tak případně na nábrusech či výbrusech.⁸ Velmi dobrou, i když nákladnější možností studia mikrostruktury povrchu je rastrovací elektronová mikroskopie.⁹ Standardem by mělo být vyhodnocení změn v nasákavosti povrchu před čištěním a po něm.¹⁰ V současnosti se rozvíjí i sledování úbytků povrchu pomocí fotogrammetrie¹¹ nebo 3D skenování.¹² Při vyhodnocování zkoušek chemického čištění a volbě vhodného prostředku a jeho koncentrace by měla být

samozřejmostí i spolupráce s chemikem/technologem.

Vzhledem k tomu, že každé čištění je vždy nevyhnutelně spojeno s jistými ztrátami originální hmoty, měl by být i v tomto případě dodržován princip minimální intervence.¹³ Samotný fakt, že je památka znečištěna, nemůže sloužit jako jediný důvod pro rozhodnutí o jejím očištění. Musí být prokázáno, že depozity jsou pro památku skutečně škodlivé a že by způsobily nevratné škody, pokud by nebyly odstraněny.¹⁴

Vedle snahy minimalizovat čištění z důvodů rizik poškození čištěného povrchu je zde ještě další důvod pro pečlivé zvážení rozsahu zákroku. Určitá míra povrchového znečištění je konsenzuálně vnímána jako přirozená patina,¹⁵ která je v případě sochařských památek nejmarkantnějším projevem stáří díla. Právě fyzické doklady o existenci památky v čase reprezentované přirozenou alterací povrchu vnímáme jako jednu z nejdůležitějších hodnot, kterou u památkových objektů oceňujeme, a necitlivé čištění může znamenat její nenávratnou ztrátu.¹⁶

Základní typy depozitů na křemenných pískovcích

Abychom mohli obecně posuzovat zvolenou metodu čištění, je potřeba nejprve definovat typ a způsob depozice nečistot na povrchu použité horniny. V závislosti na typu horniny a dalších faktorech (historie opravných zákroků, okolní prostředí atd.) se depozity akumulují buď výhradně na povrchu, nebo částečně pronikají do porézního systému (obr. 1). Míra průniku do pórů pískovce do velké míry determinuje možnosti i výsledek čištění a je vhodné ji v rámci průzkumu poznat (mikroskopickým zkoumáním nábrusu, resp. výbrusu vzorku z povrchové vrstvy).

V našich zemích se pro sochařskou tvorbu historicky používaly převážně křemenné pískovce různého typu (rozdílného složení, zrnitosti

⁷ Více k základním parametrům volby způsobu a míry čištění například Vasco Fassina, *General Criteria for the Cleaning of Stone: Theoretical Aspects and Methodology of Application*, in: Fulvio Zezza (ed.), *Stone Material in Monuments: Diagnosis and Conservation*, Heraklion 1994, s. 126–132. – Véronique Vergès-Belmin, *Towards a definition of common evaluation criteria for the cleaning of porous building materials*, *Science and Technology for Cultural Heritage* 5, 1996, č. 1, s. 69–83. – Anna M. Mecchi et al., *A proposal for a common approach in choosing tests for the protocol evaluation of cleaning methods*, in: Jadwiga W. Lukaszewicz – Piotr Niemcewicz (edd.), *11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone. Proceedings. Volume 1*, Toruń 2008, s. 425–433, on-line dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/281115296_A_proposal_for_a_common_approach_in_choosing_tests_for_the_protocol_evaluation_of_cleaning_methods.

⁸ Petros Kapsalas et al., *Optical inspection for quantification of decay on stone surfaces*, *NDT & E International* 40, 2007, č. 1, s. 2–11.

⁹ Jakub Ďoubal, *Možnosti objektivního hodnocení čištění kamene*, in: *Konference sdružení pro ochranu památek Arte-fakt. Restaurování a ochrana uměleckých děl – čištění uměleckých děl* (on-line), 13. 11. 2014, vyhledáno 24. 2. 2023, s. 14–21, dostupné z: http://arte-fakt.cz/dokumenty/9.konf.pripevky/s.14-21_J.Doubal.pdf.

¹⁰ Ibidem.

¹¹ Jindřich Hodač et al., *Photogrammetric Documentation of Stone Surface Topography Changes as a Tool in Conservation Praxis*, *Buildings* 13, 2023, č. 2, s. 439–457, on-line dostupné z: <https://www.mdpi.com/2075-5309/13/2/439>, vyhledáno 3. 3. 2023.

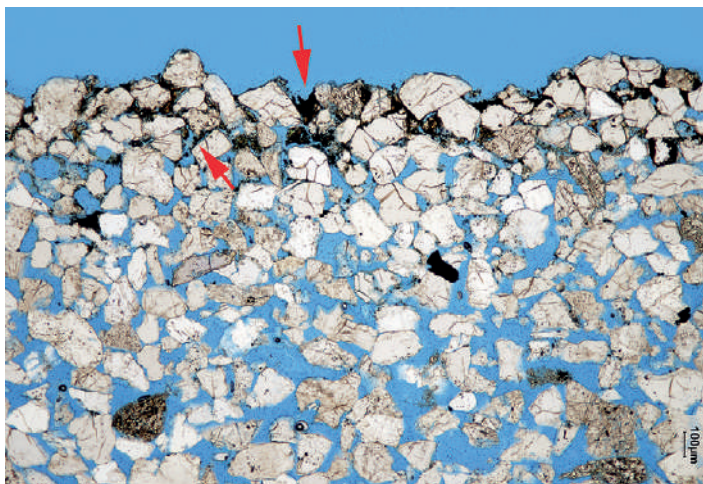
¹² Vojtěch Nosek, *Srovnání možností 3D fotogrammetrie a 3D skeneru při dokumentaci archeologických artefaktů* (diplomová práce), Filozofická fakulta MUNI, Brno 2014.

¹³ Například článek 3 Burrské charty, odstavec 1 říká: „Conservation is based on a respect for the existing fabric, use, associations and meanings. It requires a cautious approach of changing as much as necessary but as little as possible.“ Srov. Jana Poláková (ed.), *Mezinárodní dokumenty o ochraně kulturního dědictví*, Praha 2007, s. 113.

¹⁴ Rainer H. Sasse – Rolf Snethlage, *Methods for the evaluation of stone conservation treatments*, in: Norbert S. Baer – Rolf Snethlage, *Saving Our Architectural Heritage. The Conservation of Historic Stone Structures*, Chichester 1997, s. 223–243.

¹⁵ Vratislav Nejedlý, *Pojem patina při restaurování kamenosochařských památek. Příspěvek k diskusi o zachování památek*, *Zprávy památkové péče* 59, 1999, č. 1, s. 1–10.

¹⁶ Více k hodnotám památek: Barbara Appelbaum, *Conservation Treatment Methodology*, London 2007. – Alois Riegl, *Moderní památková péče*, Praha 2003, s. 55–67.



1



2

Obr. 1. Fotografie výbrusu znečištěného kamene z morového sloupu v Políče (procházející světlo, paralelní nikoly, zvětšení 50×). Na výbrusu je zřejmé, že depozity se nacházejí nejen na povrchu, ale pronikly do hloubky 0,5–0,7 mm, což zásadním způsobem ovlivňuje možnosti a výsledky čištění. Foto: Karol Bayer, 2015.

Obr. 2. Křídlo anděla na chrámu sv. Barbory v Kutné Hoře. Na hoříckém pískovci je patrná jednak tenká silikátová vrstva nečistot a ve středu (ve srážkovém stínu) je poměrně masivní sádrovcová krusta, v jejímž okolí je kámen viditelně narušen. Foto: Jakub Ďoubal, 2004.

a fyzikálních vlastností). U těchto pískovců se můžeme vedle biologického osídlení (např. řasy, lišejníky) a málo vázaných depozitů (prachu, zbytků listů, ptačího trusu atd.) setkat i se dvěma hlavními typy pevně vázaných depozitů – tzv. sádrovcovou krustou a tenkou silikátovou vrstvou nečistot (někdy poněkud nesprávně nazývanou silikátová krusta). Mechanismus vzniku, projevy i možnosti odstraňování těchto dvou typů znečištění jsou zásadně odlišné a při restaurování je potřeba jednoznačně definovat, o který typ depozitů se jedná, a přizpůsobit tomu plánovaný zákrok.

Sádrovcová krusta je většinou relativně silná vrstva depozitů pojených síranem vápenatým. Vzhledem k tomu, že většina používaných křemenných pískovců neobsahuje uhličitán vápenatý, ze kterého by chemickou přeměnou v důsledku reakce s oxidy síry v ovzduší a srážkové vody mohly sádrovcové krusty vzniknout, jsou příčiny vzniku těchto krust většinou externí.¹⁷ Jejich zdroji mohou být například vápenné spáry, případně rezidua historických restaurátorských zásahů (tmelení nebo historické zpevnění vápennou vodou). Zdrojem sádrovce mohou být i prachové částice v atmosféře¹⁸ a v případě některých pískovců může sádrovec vzniknout reakcí silikátových minerálů bohatých na vápník s atmosférickými polutanty.¹⁹ Nicméně množ-

ství těchto externích zdrojů je omezené a sádrovcová krusta se proto vyskytuje na křemenných pískovcích spíše v menší míře, je úzce lokalizovaná ve srážkových stínech a nepokrývá celý povrch. Negativní vliv těchto krust na kámen je ale přesto značný, protože krusty snižují pórovitost povrchu horniny, omezují rychlost vysychání, mění vlhkostní i tepelnou dilataci a podílejí se na degradaci kamene v důsledku rekrystalizace solí.²⁰ Většinou se jedná o velmi tmavou krustu, v jejímž okolí je kámen narušen, vznikají puchýřky a další deformace povrchu (obr. 2).

Silikátový povlak se na silikátových horninách začíná tvořit zejména v místech exponovaných srážkové vodě a postupně pokrývá celý povrch památky. Jedná se obvykle o velmi tenkou vrstvu (0,02–0,20 mm) pojenou silikátovými sloučeninami, která v sobě v závislosti na expozici váže depozity (většinou saze, prach a stopové množství dalších látek, jako je železo, vápník, sádrovec atd.).²¹ Tato vrstva je velmi pevně chemicky propojená s vlastní horninou a postupně uzavírá povrch a mění jeho fyzikální vlastnosti (obr. 3).

Hlavním zdrojem oxidu křemičitého je zřejmě hydrolytický rozklad méně odolných hlinítokřemičitanových minerálů, jako jsou živce a biotit,²² případně též volný amorfní oxid křemičitý (křemičitý sol) přítomný v nízké koncentraci v čerstvě vytěžené hornině, který postupně při vysychání migruje k povrchu.²³ Svůj podíl na procesu depozice i cementace mají zřejmě i mikroorganismy a kyselé deště.²⁴ Tmavou barvu této vrstvičky propůjčují zejména saze a někdy i tmavě zbarvené sloučeniny železa, jejichž zdrojem jsou buď polutanty ve vzduchu, nebo samotný substrát, který je narušován v důsledku kyselých dešťů, a následně dochází k migraci těchto minerálů k povrchu.²⁵ Právě míra expozice památky a její mineralogické složení ovlivňuje výslednou barvu této povrchové vrstvy. V případě památek lokalizovaných ve velmi znečištěném prostředí převládají uhlikaté depozity,

kteří zbarvují povrch kamene do tmavošedých až černých odstínů, zatímco v případě méně exponovaných památek s vyšším obsahem železitých minerálů vzniká spíše tmavě hnědá vrstva depozitů.²⁶

■ Poznámky

17 Karol Bayer, Gypsum – an overlooked corrosive factor for some types of silicate sandstones in Bohemia, in: Miloš Drdák – Simon Stefan (edd.), *European Research on Cultural Heritage. State-of-the-Art Studies, Volume 5*, Prague 2006, s. 97–108.

18 Colin Muir, Sandstone, in: Alison Henry (ed.), *Stone Conservation: Principles and Practice*, Dorset 2006, s. 191–217.

19 Mariola Marszałek – Zofia Alexandrowicz – Grzegorz Rzepa, Composition of weathering crusts on sandstones from natural outcrops and architectonic elements in an urban environment, *Environmental Science and Pollution Research* 21, 2014, č. 24, s. 14023–14036, on-line dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-014-3312-y>, vyhledáno dne 3. 9. 2022.

20 Více k mechanismu degradace např.: David P. Halsey et al., The black soiling of sandstones buildings in the West Midlands England: regional variations and decay mechanism, in: Bernard J. Smith – Patricia A. Warke (edd.), *Processes of urban stone decay*, Shaftesbury 1996, s. 53–66.

21 Anders G. Nord – Tore Ericsson, Chemical Analysis of Thin Black Layers on Building Stone, *Studies in Conservation* 38, 1993, č. 1, s. 25–35. – Kyle C. Normandin – Deborah Slaton, Cleaning Techniques, in: Henry (pozn. 18), s. 127–160.

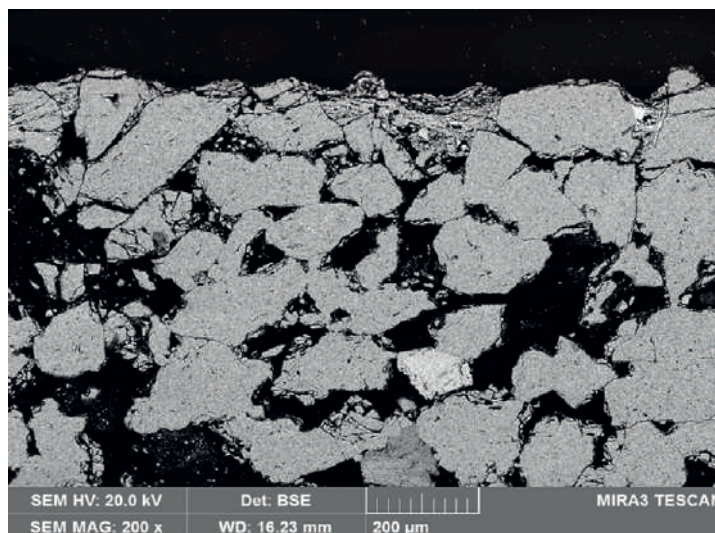
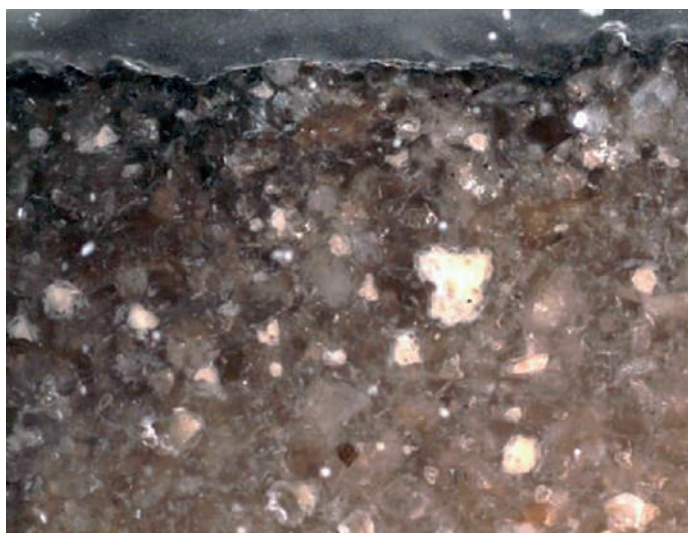
22 Marszałek – Alexandrowicz – Rzepa (pozn. 19).

23 James L. Conca – George R. Rossman, Case hardening of sandstone, *Geology* 10, 1982, č. 10, s. 520–523.

24 Erhard M. Winkler, *Applied Mineralogy*, Vídeň 1975, s. 87–101.

25 Nord – Ericsson (pozn. 21).

26 Ibidem.



3

Obr. 3. Vzorek odebraný při restaurování sochy sv. Františka Serafinského na Karlově mostě. Vlevo: nábrus, bílé dopadající světlo, fotografováno při zvětšení mikroskopu 50×, vpravo: nábrus REM-BSE, fotografie v režimu zpětně odražených elektronů. Vlastní hornina je jemnozrnný křemenný pískovec s vysokou pórovitostí. Nečistoty na povrchu obsahují jemné silikátové částice, velmi malou příměs sádrovce. Tmavá barva je způsobena přítomností velmi jemných uhlíkatých částic (saze). Nečistoty vytvářejí poměrně kompaktní tenkou vrstvu na povrchu kamene o tloušťce 30–150 µm. Část jemných částic nečistot pronikla i do podpovrchových vrstev pískovce do hloubky cca 1 mm. Foto: Karol Bayer, 2018.

Zajímavé je porovnat rozdíl mezi sochami, které byly osazeny v 19. století ve městech s vysokou mírou znečištění ovzduší,²⁷ a barokními sochami, které byly zhruba ve stejné době zbaveny olejových nátěrů. U nových soch osazených v 19. století došlo k poměrně rychlému pokrytí povrchu prachovými depozity a jejich fixaci, což jim dává dnes typický tmavý vzhled. Tento jev můžeme sledovat například u soch z dílny bratří Maxů na Karlově mostě (obr. 4), které vykazují výrazně větší míru ztmavnutí než barokní sochy z obdobných materiálů, jejichž povrch (zbavený na přelomu 19. a 20. století povrchových úprav) byl vystaven stejným vlivům. Tento jev může mít vysvětlení v mírně rozdílném mineralogickém složení použitých kamenů, nicméně se zdá, že proces cementace depozitů při vysychání čerstvě vytěženého a opracovaného materiálu hraje významnou roli při jejich vázání v povrchových vrstvách kamene.

Možnosti odstranění pevně vázaných depozitů

Odstranění sádrovcových krust z křemenných pískovců je možné provést několika relativně bezpečnými způsoby, protože tato krusta většinou vytváří silnější vrstvu na povrchu kame-

ne s výrazně odlišnými chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Určitým rizikem v případě sádrovcových krust však je, že u více degradovaných kamenů je v některých případech sádrovec jediným pojivem povrchové vrstvy. Chemickým odstraněním sádrovce může dojít ke ztrátě tohoto pojiva a tím k následným úbytkům povrchu. Tato velmi specifická problematika by si však zasloužila samostatnou studii. Selektivní odstranění sádrovcové krusty chemickou cestou je možné pomocí obkladů s roztoky uhlíčitanu nebo hydrogenuhlíčitanu amonného. Uhlíčitan, resp. hydrogenuhlíčitan amonný reaguje se síranem vápenatým za vzniku síranu amonného, který je výrazně rozpustnější a díky tomu i snáze odstranitelný. Po mechanickém odstranění změkčené krusty nebo vrstvy nečistot je nutné aplikovat odsolovací zábaly za účelem výrazného snížení obsahu zbytků lehce rozpustného síranu amonného. K dalším metodám snímání krust patří mechanické ztenčení a následné dočištění například mikropískováním, případně laserovým čištěním.

Redukce tmavých silikátových povlaků z křemenných pískovců je technicky náročnější, a proto se dále zaměříme na tuto problematiku. Hlavním problémem redukce je, že silikátová vrstva má velmi obdobné složení jako vlastní kámen a nelze ji selektivně chemicky odstranit nebo naměkčit, aniž by došlo i k reakci s původním povrchem. V praxi je možné pro redukci tohoto typu depozitů použít mikropískování²⁸ s vhodným abrazivem.²⁹ Dále se využívá laserové čištění založené na barevném kontrastu mezi tmavými depozity a světlým kamenem.³⁰ Poslední možností je chemické narušení depozitů vázaných silikátem pomocí čistící pasty na bázi rozpustných fluoridů,³¹ kterému se budeme věnovat dále. Všechny tyto způsoby čištění představují jistá rizika,³² která je třeba v každém konkré-

ním případě na základě pečlivě provedeného průzkumu a zkoušek vyhodnotit. Úspěšnost a citlivost jakéhokoliv čištění do velké míry závisí i na citlivosti provádějícího restaurátora a jeho zkušenosti s konkrétní technikou (obr. 5).³³

Chemické čištění s využitím čistících past: princip čištění a rizika

Chemické čištění silikátem vázaných depozitů pomocí pasty je z aplikačního hlediska velmi jednoduchou a dostupnou metodou, nevyžadující žádné speciální a nákladné vybavení. Zřejmé

■ Poznámky

27 Peter Brimblecombe, A brief history of grime: accumulation and removal of soot deposits on buildings since 17th century, in: Robin G. M. Webster (ed.), *Stone cleaning and the nature, soiling decay mechanisms of stones*, London 1992, s. 53–62.

28 Maureen Young – Dennis Urquhart, Abrasive cleaning of sandstone buildings and monuments. An experimental investigation, in: Webster (pozn. 27), s. 3–49.

29 Jakub Ďoubal, *Sousoší sv. Františka Serafinského na Karlově mostě* (restaurátorská dokumentace), Kutná Hora 2018, uloženo v archivu GHMP a NPÚ, ÚOP Praha.

30 Jakub Ďoubal, Čištění sousoší sv. Jana Nepomuckého z pražského Pohořelce s využitím laseru, *Zprávy památkové péče* LXXVIII, 2018, č. 3, s. 424–432.

31 John MacDonald et al., Chemical cleaning of sandstone: Comparative laboratory studies, in: Webster (pozn. 27), s. 217–226.

32 Jakub Ďoubal, Research into the methods of cleaning the silicate sandstones used for historical monuments, *Journal of Architectural Conservation* 20, 2014, č. 2, s. 123–138.

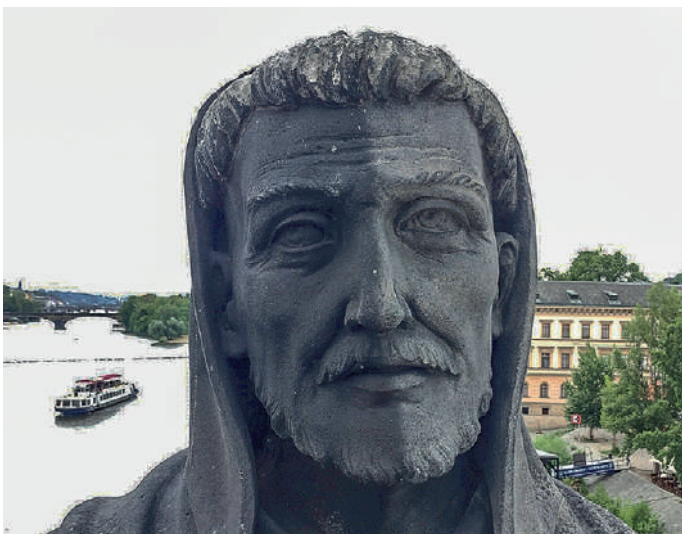
33 Vasco Fasina, General criteria for the cleaning of stone: Theoretical aspects and methodology of application, in: Zezza (pozn. 7), s. 126–132.



4



5a



5b



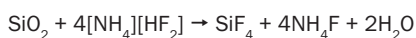
6

Obr. 4. Socha sv. Františka Serafinského od bratří Maxů osazená na Karlově mostě v polovině 19. století. Povrch písčovce měnskému typu je celoplošně pokryt tmavou silikátovou vrstvou utvářející typický vzhled soch z tohoto materiálu a časového období. Foto: Jakub Ďoubal, 2017.

Obr. 5a–b. Socha sv. Františka Serafinského od bratří Maxů na Karlově mostě. Průběh čištění jemné modelace pomocí mikroabrazivní metody. Přestože tato metoda s sebou nese řadu rizik, při správné volbě abraziva a nastavení, a hlavně zkušenosti operátora bylo v tomto případě možné velmi citlivě ztenčení nečistot bez narušení povrchové vrstvy a při zachování určité povrchové patiny. Foto: Jakub Ďoubal, 2018.

Obr. 6. Fotografie z průběhu restaurátorských prací na soše Piety na Karlově mostě. V případě užití čistících past je velmi obtížné kontrolovat míru odstraňování depozitů a dochází i k nerovnoměrnému očištění povrchu a ztrátě historické patiny. Čištění v tomto případě zřejmě přesáhlo plánovanou míru a restaurátoři museli následně sochu patinovat uměle ve snaze imitovat ztracenou historickou patinu. Foto: Jan Pospíšil, 2022.

i proto se tato metoda těší velké oblibě, i přes značná rizika, která s sebou přináší. Pro čištění křemenných písčovců (nebo obecně i jiných silikátových materiálů) se využívají pasty na bázi hydrogendifluoridu amonného, případně jiných rozpustných fluoridů.³⁴ Hydrogendifluorid amonný je anorganická sloučenina, amonná sůl kyseliny fluorovodíkové, dobře rozpustná ve vodě. Komerčně dodávané pasty navíc často obsahují další přísady pro zvýšení účinnosti, například kyselinu chlorovodíkovou.³⁵ Princip spočívá v naleptání povrchu a následném omytí nečistot. Naleptání je založeno na reakci hydrogendifluoridu amonného s nerozpustným oxidem křemičitým, případně jinými silikátovými sloučeninami, za vzniku sloučenin rozpustných ve vodě:



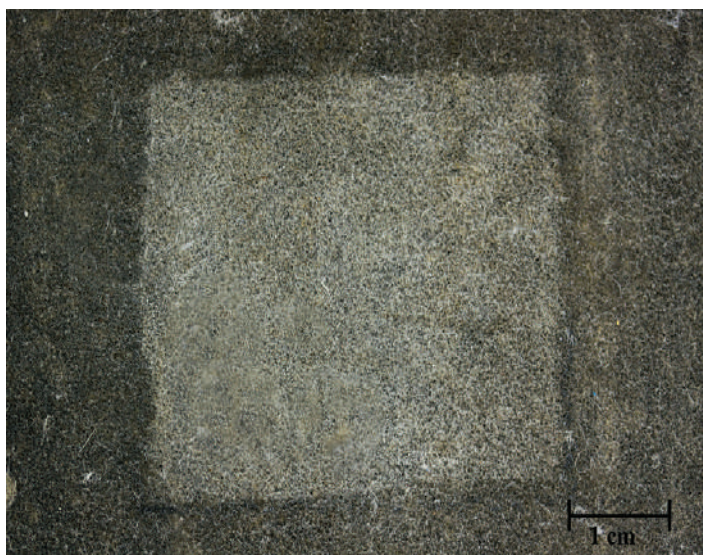
Tento proces je velmi rychlý (v technických listech se doporučuje aplikace v závislosti na typu prostředku 2–5 minut, případně 5–10 mi-

nut) a v důsledku toho velmi obtížně kontrolovatelný, neboť výsledek je možné posoudit až po omytí, které je nutné provádět tlakovou vodou. K hlavním problémům této metody proto patří nebezpečí celkového přechištění (obr. 6) a nestejná míra čištění vytvářející ostré kontrasty u objektů s nerovnoměrnou tloušťkou nečistot (což jsou v podstatě všechna sochařská díla se složitějším reliéfem a modelací). Tyto problémy se ještě více prohloubí při aplikaci na větší plochu, neboť při nanášení ve větším rozsahu se doba účinnosti výrazně liší. Povrchy, u kterých se s aplikací začínalo, pak vykazují větší míru očištění než místa, kde byla pasta nanášena nakonec, a působila tedy nejkratší dobu.

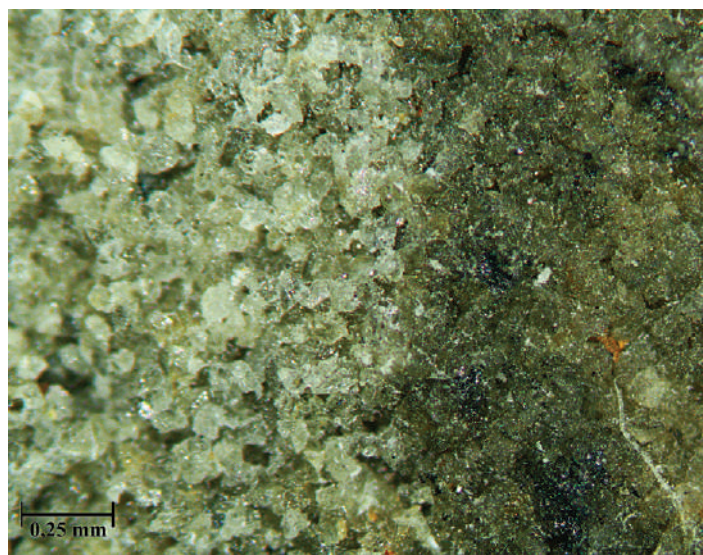
■ Poznámky

34 K nejčastěji používaným komerčně dostupným produktům patří: Remmers Fassadenreiniger-Paste – Clean FP, AQUA Čistič FG a AQUA Čistič kamene SG.

35 Například AQUA Čistič kamene SI.



7a



7b

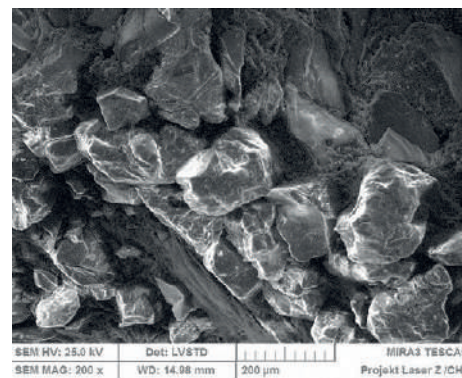
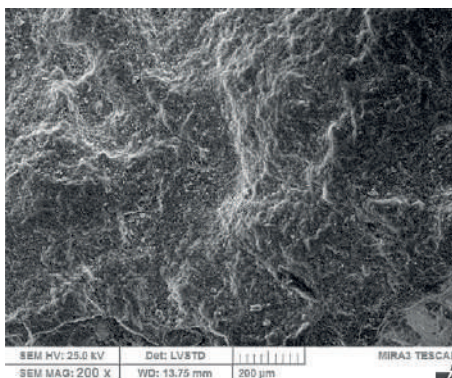
Obr. 7a–b. Srovnání makroskopického a mikroskopického pohledu na povrch očištěný pastou na bázi hydrogendifluoridu amonného. Přesto, že v makroskopickém měřítku se zdá míra čištění jako relativně citlivá, pod mikroskopem (pravý obrázek) je patrné, jak jsou jednotlivá zrna odhalena a povrch otevřený – levá polovina očištěna. Foto: Jakub Ďoubal, 2015.

Obr. 8. Nahoře: zkouška čištění pastou Remmers Fassadenreiniger-Paste – Clean FR, provedená na petřínském pískovci ze zdiva Karlova mostu. Dole: srovnání povrchu před čištěním a po očištění. Ze snímků z elektronového mikroskopu je zřejmé, že došlo k vymytí tmelu a odhalení povrchových zrn. Foto: Jakub Ďoubal, 2014.



S ohledem na velmi vysokou účinnost čištění se efekt dostává spíše v řádu sekund než minut a to představuje poměrně zásadní limit. Následná snaha o snížení kontrastů pak vede k ještě větší míře očištění, což ale v případě památkových objektů není žádoucí (důvody jsme stručně nastínili na začátku tohoto článku). Některé ze zmíněných problémů jsou záležitostí aplikace, která je v běžné restaurátorské praxi mnohdy chybně provedená (ať už z důvodů neznalosti rizik, nebo snahy o urychlení procesu čištění), nicméně existují i další závažné limity této metody.

Při laboratorních zkoumáních i vyhodnocování zkoušek čištění na reálných objektech bylo prakticky ve všech případech pozorováno, že při chemickém čištění dochází v povrchové vrstvě kamene k částečnému vymytí dotykového tmelu a odhalení jednotlivých zrn³⁶ (obr. 7), což může ovlivnit odolnost této vrstvy proti povětrnostním vlivům v budoucnu³⁷ (obr. 8). Popsaný problém si uvědomují i sami výrobci, kteří v technickém listu uvádějí: „*Pórový systém povrchu očištěného kamene zůstane po vyschnutí otevřený a velmi citlivý vůči exhalacím.*“³⁸



8

U některých typů pískovců používaných pro sochařské účely představuje narušení této povrchové vrstvy zásadní riziko. Například mimořádně měkké pískovce mšenského typu vydržely dodnes v relativně dobrém stavu (alespoň co se týče povrchového reliéfu) zejména díky tenké připovrchové vrstvě, která se vytvořila při schnutí čerstvě vytěženého a opracovaného kamene akumulací volného silikátového pojiva (obr. 9).³⁹ Narušení této zpevněné vrstvy při čištění (ať už

■ Poznámky

36 Ďoubal (pozn. 32).

37 Ashurst (pozn. 6), s. 74–75.

38 Technický list – Pokyny pro aplikaci. AQUA Čistič kamene SG (on-line), AQUA Obnova staveb s. r. o., https://www.aquabarta.cz/4_stahuj/tech_listy/Cistic_SG.pdf, vyhledáno 3. 9. 2022.

39 Ronald I. Dorn, Case hardening, in: *Encyclopedia of Geomorphology*, London 2004, s. 118–119. – V některých případech může být kompaktnější povrchová



Obr. 9. Příklad měření odporu vůči vrtání na křemenném pískovci (DRM – Drill resistance measurement) s tmavým kompaktním povrchem (pískovec mšensského typu z balustrády Národního divadla v Praze). Z grafu je patrná výrazná pevnost tenké povrchové vrstvy ve srovnání se zbytkem kamene (tento jev je typický u většiny měkkých křemenných pískovců). Narušení této tenké zpevněné vrstvy může způsobit akceleraci erozních procesů. Foto: Jakub Ďoubal, 2022.

Za nevýhodu chemického čištění lze považovat i poměrně nepřirozený vzhled takto očištěného díla, kdy výsledný povrch často neodpovídá běžnému vzhledu kamene – působí poněkud „spáleným“ dojmem (obr. 10). Tento jev je způsoben zřejmě naleptáním na úrovni jednotlivých zrn, které bylo v rámci laboratorních studií pozorováno elektronovým mikroskopem (obr. 11).⁴³ Narušení zrn a celkové otevření struktury povrchu může mít v budoucnu také vliv na rychlost opětovného znečištění památky. V případě čistících past obsahujících přísady kyseliny fosforečné⁴⁴ byla po aplikaci sledována také velmi rychlá kolonizace mikroorganismy – biologickým znečištěním. Rezidua fosforečnanů působí jako „hnojivo“ pro růst zelených řas.⁴⁵

■ Poznámky

vrstva i důsledkem historických konzervačních zákroků. Historicky se používalo pro zpevnění vodní sklo, případně tzv. fluátování, tedy zpevňování povrchu pomocí kyseliny hexafluorokřemičité. Viz: Vratislav Nejedlý, Historické prostředky na zpevňování a ochranu kamene, in: Petr Gläser – Vratislav Nejedlý (edd.), *Organokřemičitany v české památkové praxi*, Praha 2008, s. 11–20, cit. s. 15–17.

40 Technický list – Pokyny pro aplikaci. AQUA Čistič kamene SI (on-line), AQUA Obnova staveb s. r. o., https://www.aquabarta.cz/4_stahuj/tech_listy/Cistic_SI.pdf, vyhledáno 3. 9. 2022.

41 Zmýdelněné oleje se mohou vyskytovat v hlubších vrstvách kamene jako pozůstatky někdejšího odstraňování olejových povrchových úprav pomocí silných zásad.

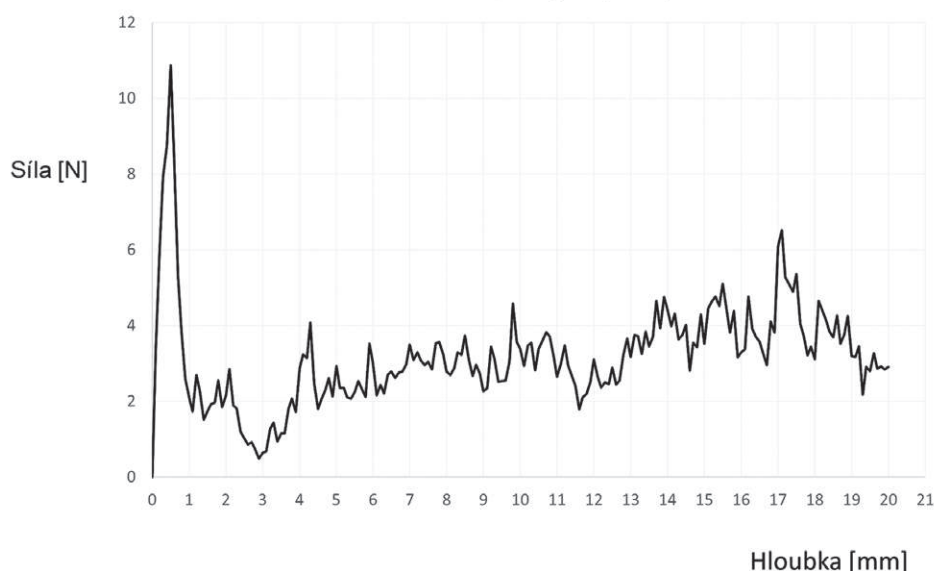
42 David Odgers – Alison Henry, *Practical building conservation: Stone*, Farnham 2012, s. 198–199, 205–206.

43 Jakub Ďoubal, Srovnání čištění laserem s dalšími metodami čištění na silikátových pískovcích, in: *Interdisciplinarita v péči o kulturní dědictví. Sborník z konference*, Pardubice 2013, s. 205–214, on-line dostupné z: <https://dk.upce.cz/handle/10195/66823>, vyhledáno 3. 9. 2022.

44 Kyselina fosforečná se do některých čistících past přidává, aby se zamezilo tvorbě nerozpustných sloučenin železa v důsledku působení kyseliny fluorovodíkové nebo jiných rozpustných fluoridů.

45 Patricia Warke et al., Characterisation of Decay Features on Sandstone Following Cleaning: Preliminary Observations, in: Rachael D. Wakefield – Melanie S. Jones

DRMS Pískovcová kuželka / tmavý kompaktní povrch



9

jakoukoli technikou) může zásadním způsobem akcelarovat poškození nejen bezprostředního povrchu v řádu mikronů, ale může vést k poškození a ztrátám cenných detailů modelace i urychlit další degradaci celého bloku kamene.

Vedle rizik popsanych výše je zde celá řada dalších aspektů, které by měly být zvažovány. Nutnost vysokého zavlhčení památky při vymývání čistící pasty (výrobci uvádějí zjištěnou spotřebu cca 100 l/m³)⁴⁰ může vést k aktivaci a mobilizaci vodorozpustných solí, případně zbytků zmýdelněných olejů,⁴¹ při které hrozí vytvoření hnědých, těžko odstranitelných skvrn na povrchu. Tlaková voda, která je i podle

technických listů nutná k promytí porézního systému, je v případě měkkých pískovců používaných pro sochařské účely sama o sobě značně nebezpečná, neboť může způsobit mechanické narušení povrchu a vymytí měkkých složek kamene. Nicméně v případě, že kámen není po aplikaci důkladně promyt vodou, hrozí, že rezidua chemických látek budou nadále reagovat se složkami kamene a akcelarovat jeho degradaci. Úplné vymytí chemických látek z porézního materiálu je však prakticky nemožné a jisté množství reziduí v kameni vždy zůstane a může představovat rizikový faktor.⁴²

Obr. 10a–b. Morový sloup v Zábřehu. V roce 2009 byly sochy při restaurování očištěny pomocí čistících past a ještě po několika letech působí povrch kamene nepřírozeným, „spáleným“ dojmem. Foto: Aleš Matějček, 2013.

Výrobci varují před použitím na materiály obsahující sloučeniny železa⁴⁶ (hrozí chemická přeměna a vznik tmavých, těžko odstranitelných korozních produktů). Značná část křemenných pískovců železité složky obsahuje a sloučeniny železa jsou přítomny i v depozitech tvořících tmavý povrch.⁴⁷ V případě, že objekt, na který je čistící pasta aplikována, zahrnuje karbonátové materiály (spárování, omítka), případně čistěný pískovec obsahuje karbonátové složky, může dojít k částečnému rozpuštění těchto složek a k chemické přeměně uhličitánu vápenatého na nerozpustný fluorid vápenatý, který se může projevit jako šedavý povlak.⁴⁸ Podobně jsou tyto korozivní materiály rizikem pro všechny reaktivní materiály, které jsou součástí díla nebo se nacházejí v jeho bezprostředním okolí (jako například kovové atributy, zlacení, sklo, fragmenty povrchových úprav atd.), a také pro životní prostředí. Při jejich aplikaci je zásadní jak ochrana okolního prostředí, tak bezpečná likvidace odpadů, což je ale při restaurování in situ také velmi obtížné.⁴⁹

Závěr

Chemické čištění křemenných pískovců a případně jiných silikátových materiálů pomocí past na bázi rozpustných fluoridů je v běžné restaurátorské praxi dodnes poměrně rozšířenou metodou. Hlavním důvodem je snadná a rychlá aplikace, a tudíž i ekonomická výhodnost, která v situaci, kdy je cena často jediným kritériem výběru dodavatele, hraje důležitou roli.⁵⁰ Nicméně tyto výhody jsou vykoupeny celou řadou rizik. Už samotný princip čištění, který je založen na neselektivním naleptání povrchu, napovídá, že se nejedná o vhodný proces pro složitě modelovaná sochařská díla s nerovnoměrně depozovanými nečistotami. K největším problémům patří jeho nízká kontrolovatelnost, která často vede k nerovnoměrnosti očištění či celkovému přechištění, a zejména pak nebezpečí narušení povrchu a tím i výraznému zrychlení degradačních procesů. Dále hrozí zanesení reziduí chemických látek a nečistot do porézního systému, riziko nežádoucích reakcí s materiály obsaženými v substrátu a nevýhodou je také nutnost velkého zavlhčení kamene při vymývání a dočišťování.

Přes zmíněná rizika může být v některých případech chemické čištění pastami na bázi rozpustných fluoridů v praxi použitelnou metodou. Výběr vhodné metody je vždy kompromisem mezi snahou o maximální citlivost a reálnými



10a



10b

časovými možnostmi. V případě větších fasád bez složitého povrchového reliéfu jsou kladeny jiné nároky na citlivost procesu než u jemně modelovaného sochařského díla. Nicméně v každé situaci musí být na základě důkladných zkoušek a jejich řádného vyhodnocení jasně argumentováno, proč bylo k této rizikové metodě přistoupeno.

V žádném případě by neměly být pasty na bázi rozpustných fluoridů aplikovány na horniny obsahující karbonátové složky, případně větší podíl železa. Vážná rizika představují pasty i pro měkké pískovce mšenského typu. Z tohoto důvodu je zásadní důkladná znalost petrologického složení všech částí díla. V každém konkrétním případě je třeba zodpovědně posoudit, nakolik je čištění nezbytné a zda tyto důvody vyváží rizika s čištěním spojená. Vedle nebezpečí pro kámen jako takový je třeba zohlednit i zdravotní a environmentální rizika spojená s využitím prostředků na bázi fluoridových sloučenin.

Za poměrně znepokojivou lze považovat skutečnost, že se čistící pasty v poslední době čím dál častěji objevují v restaurátorských záměrech (mnohdy sestavených bez předchozího důkladného průzkumu) jako předem navrhovaná metoda čištění, a to i v případě památkově hodnotných sochařských děl. Tyto záměry jsou pak základem pro výběrová řízení na dodavatele restaurátorských prací, případně pro vydání závazného stanoviska na restaurování. S ohledem na již zmiňované kritérium ceny jakožto hlavního nástroje pro výběr dodavatele pak lze při vlastním restaurování stěží uvažovat i o jiných, méně

rizikových, ale časově a finančně náročnějších metodách čištění.

V obecné literatuře o restaurování je chemické čištění často hodnoceno paušálně, přičemž typ reakce a tím i míra rizika pro památku jsou zásadně rozdílné podle druhu horniny a typu depozitů, což jsme se pokusili v předkládaném textu rozpracovat.

Konkrétně problematika čistících past na bázi rozpustných fluoridů je v obecné rovině zmi-

■ Poznámky

(edd.), *Aspects Of Stone Weathering, Decay And Conservation*, Londýn 1999, s. 65–76. – Maureen Young – Dennis Urquhart, Algal growth on building sandstones: effects of chemical stone cleaning methods, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 31, 1998, č. 4, s. 315–324.

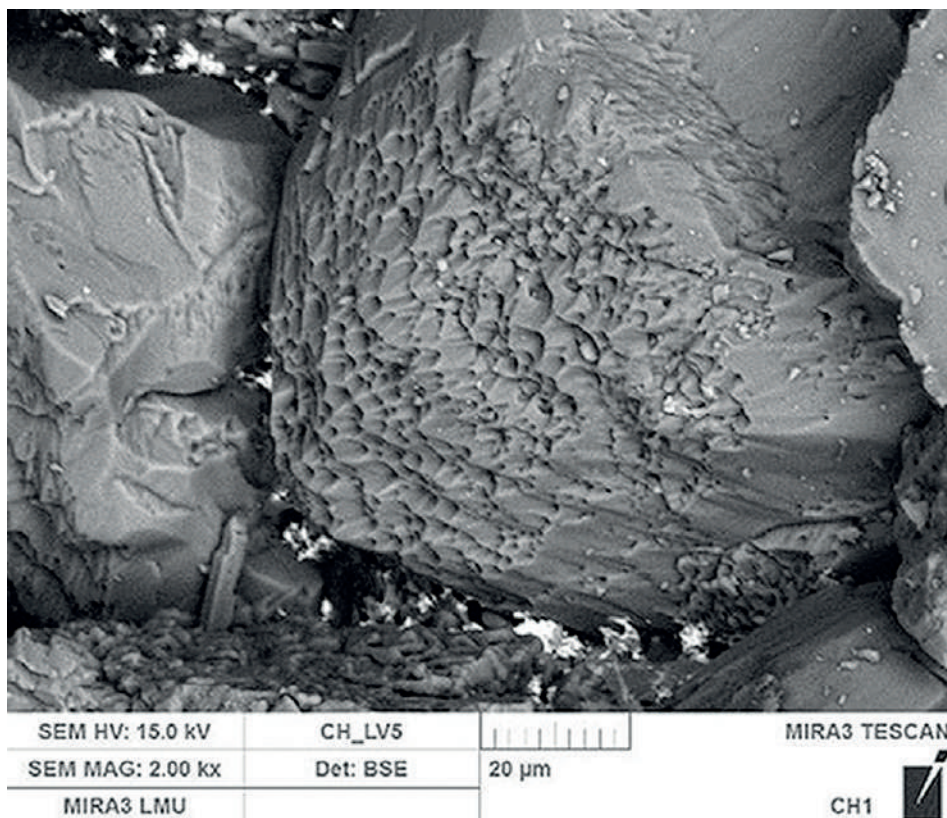
⁴⁶ Srov. Technický list – Pokyny pro aplikaci (pozn. 40).

⁴⁷ Nord – Ericsson (pozn. 21).

⁴⁸ Normandin – Slaton (pozn. 21).

⁴⁹ Ibidem.

⁵⁰ Problematiku spojenou s ekonomickými vlivy na kvalitu prováděné práce zmiňuje ve svém příspěvku z roku 2014 již kolega Petr Gläser a situace se od té doby spíše zhoršila. Srov. Petr Gläser, Několik poznámek k současné praxi čištění kamenosochařských děl, in: *Konference sdružení pro ochranu památek Arte-fakt. Restaurování a ochrana uměleckých děl – čištění uměleckých děl* (on-line), 13. 11. 2014, vyhledáno 24. 2. 2023, s. 10–13, dostupné z: http://arte-fakt.cz/dokumenty/9.konf.pripevky/s.10-13_P.Glaser.pdf.



Obr. 11. Snímek z elektronového mikroskopu ukazuje naleptání povrchu jednotlivých zrn křemenného pískovce působením hydrogendifluoridu amonného při standardním čištění čisticí pastou. Foto: Jakub Ďoubal a Karol Bayer, 2015.

Po vymytí prostředku je vhodné na čištěnou plochu aplikovat zábal z inertního materiálu (například buničiny), který absorbuje část reziduí chemických prostředků a dalších škodlivých látek (například vodorozpustných solí) aktivovaných při nadměrném zavlhčení. Ostatní povrchy a materiály v okolí čištěného díla musí být pečlivě překryty, aby nedošlo k jejich poškození, a odstraněné chemické prostředky by měly být jímány a likvidovány ekologickým způsobem.

doc. Mgr. art Jakub ĎOUBAL, Ph.D.
Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice
jakub.doubal@upce.cz

Ing. Karol BAYER
Fakulta restaurování, Univerzita Pardubice
karol.bayer@upce.cz

11

ňována zejména v zahraniční literatuře. Studie přinášející exaktní výsledky a argumenty se však zaměřují zejména na problematiku kamenů obsahujících karbonátové složky, u nichž vede použití této metody k dramatickým poškozením. Zdánlivě odolným silikátovým horninám je věnováno podstatně méně prostoru,⁵¹ nicméně i pro památky z těchto materiálů představují kyselé čisticí pasty nezanedbatelná rizika, která jsme se pokusili shrnout.

Podkladem pro sestavení tohoto článku byly desítky testů a zkoušek čištění, provedených při mnohaleté odborné praxi autorů i v rámci jejich pedagogické činnosti na Fakultě restaurování Univerzity Pardubice. Součástí hodnocení jsou také závěry citovaných odborných publikací a studií i vlastní výzkum autorů.⁵²

Appendix: zásady pro správné užití čisticích past

Po uvážení všech limitů kyselých čisticích past je třeba konstatovat, že není mnoho případů, kdy důvody pro očištění památky vyváží výše popsaná rizika, a zároveň by nebylo možné požadované míry očištění dosáhnout jinou, citlivější metodou. Pokud se restaurátor na základě posouzení stavu a materiálového složení díla přesto rozhodne kyselou čisticí pastu použít, měly by být dodrženy následující zásady:

Dílo by mělo být nejprve na sucho očištěno od biologického napadení a omyto za pomoci povrchově aktivních látek (neionogenních tenzidů) od mastných nečistot. Narušená místa by

měla být lokálně prekonsolidována a oddělující se části zajištěny, aby nedošlo ke ztrátám při čištění. Měly by být provedeny důkladné zkoušky na všech typech povrchů, na jejichž základě se určí vhodná koncentrace a doba aplikace, přičemž je vhodné používat opakovaně méně koncentrovaný prostředek a případně čištění lokálně opakovat pro zmírnění vzniklých kontrastů (nebo čištění kombinovat s jinou metodou umožňující lokální dočištění – například s mikropískováním). Zkoušky je potřeba hodnotit teprve po úplném vyschnutí, a to nejen makroskopicky, ale také za pomoci zvětšovací techniky (například USB mikroskopu) a také měřením změn v nasákovatosti.

Čisticí pasty je nutno nanášet na suchý kámen kontrolovaně – v rozsahu, který je možné nanést během optimální doby působení, neboť proces čištění je velmi rychlý a už rozdíl několika minut může vést k rozdílné míře očištění. Po uplynutí doby působení je nutné pastu nejprve mechanicky odstranit (případně odsát) a čištěný povrch následně důkladně promýt. Při vymývání je nutné užít velké množství silného proudu vody, ale zároveň je třeba dbát na to, aby vysoký tlak mechanicky nepoškodil omývaný kámen (dostatečné vymytí kyselého prostředku by mělo být kontrolováno měřením pH – hodnoty by se měly blížit stavu před čištěním). Při postupném nanášení a následném odmyvání je nutné postupovat zdola nahoru, aby nedocházelo k namočení ještě nečištěných ploch.

■ Poznámky

51 Jednou z mála studií zaměřujících se přímo na křemité pískovce je Robin Webster et al., *Stonecleaning in Scotland. Research report 1*, [Edinburgh] 1992.

52 Jakub Ďoubal, *Cleaning Stone – The Possibilities for an Objective Evaluation*, in: John Hughes – Torsten Howind (edd.), *Science and Art. A Future for Stone. Volume 2*, Paisly 2016, s. 729–736, on-line dostupné z: https://myresearchspace.uws.ac.uk/ws/portafiles/portal/397446/13th_ICDCS_Paisley_2016_VOL_II.pdf, vyhledáno 27. 2. 2023. – Ďoubal (pozn. 32). – Idem, *The restoration of the Stone Fountain in Kutná Hora: An assessment of the contemporary intervention within the context of repairs throughout history*, *Studies in Conservation* 62, 2017, č. 7, s. 371–383.