

Półilościowe pomiary zawartości węglanu wapnia w historycznych zaprawach gipsowych, za pomocą fourierowskiej spektroskopii w podczerwieni

Semi-quantitative measurement of calcium carbonate in historic gypsum mortars, using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy

Alireza Koochakzaei*, Mahsa Saidi Mehrabad, Bahram Ajorloo

Faculty of Cultural Materials Conservation, Tabriz Islamic Art University, Tabriz, I.R. Iran

*Corresponding author: A. Koochakzaei, e-mail: a.koochakzaei@tabriziau.ac.ir

Streszczenie

Niniejsza praca, wykorzystuje spektroskopię fourierowską w podczerwieni, do półilościowego pomiaru zawartości węglanu wapnia, w historycznych zaprawach gipsowych. Badano 17 próbek historycznych zapraw gipsowych, związanych z Łukiem Alishāh w Tabriz w Iranie, pochodzących z okresu Ilchanidów. W badaniach, zastosowano spektroskopię fourierowską, rozproszonego odbicia w podczerwieni –DRIFTS [ang. diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy]. Przygotowano zaprawy gipsowe zawierające od 0 do 6,5% kalcytu i zbadano je za pomocą spektrometru FTIR. Krzywą kalibracji przygotowano na podstawie stosunku intensywności pasma 1485 cm^{-1} , związanego z wibracjami wiązań grup węglanowych w kalcydzie do intensywności pasma przy 660 cm^{-1} odpowiadającego wibracjom grupy siarczanowej w gipsie. Obliczenia zawartości węglanu wapnia w badanych historycznych zaprawach gipsowych pokazują, że jego zawartość mieściła się w zakresie 0,12% do 1,08%. Zgodnie z uzyskanymi wynikami można przyjąć, że ze względu na niewielką ilość węglanu wapnia w zaprawach, węglan dostał się do zapraw, jako zanieczyszczenie z gleby, lub w postaci rozpuszczonych soli. Może to wskazywać, że wbrew początkowym przypuszczeniom na temat niektórych z tych zapraw, mieszanka wapna i gipsu nie była używana, jako główny składnik, w ich produkcji.

Słowa kluczowe: spektroskopia FTIR, historyczna zaprawa, gips, kalcyt, węglan, Łuk *Alishāh*

Summary

This paper uses Fourier transform infrared spectroscopy to semi-quantitatively measure the amount of calcium carbonate in historical gypsum mortars. 17 historical mortar samples related to Arch of Alishāh in Tabriz-Iran, belonging to the Ilkhanid period, were evaluated. The methodology used in this study was diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy [DRIFTS]. Gypsum mortars containing 0-6.5% calcite were prepared and analysed using an FTIR spectrometer. The calibration curve was prepared based on the band intensity ratio of 1485 cm^{-1} related to carbonate vibrations in calcite to 660 cm^{-1} corresponding to sulphate vibrations in gypsum. Calculating the amount of carbonate in all historical mortars shows the presence of about 0.12 to 1.08% carbonate in gypsum mortar. According to obtained results, it can be acknowledged that due to the meagre amount of carbonate in the mixture of mortars, the existing carbonate has entered the mortar as an impurity through soil or dissolved salts. This can indicate that, contrary to the initial idea about some of these mortars, lime and gypsum mixture was not used as the main component in the making these mortars.

Keywords: FTIR spectroscopy, historical mortar, gypsum, calcite, carbonate, Arch of *Alishāh*

1. Wprowadzenie

Zaprawy są heterogenicznymi materiałami budowlanymi. Surowce, procesy produkcji, warunki użycia zapraw ewoluowały nieustannie na przestrzeni lat (1). Były przez długi czas przetwarzane i używane głównie do łączenia większych elementów lub jako pokrycie ścian. Na stanowiskach archeologicznych pozostałości zapraw są cennym źródłem do badania technologii ich przygotowania wykorzystania (2-4). Gлина i gips to jedne z najstarszych zapraw używanych w historii architektury (1).

Zaprawy oparte na gipsie zawsze były jednym z najbardziej podstawowych materiałów używanych w budynkach historycznych. Stosowano je jako zaprawy murarskie między cegłami lub kamieniami, jako tynki, gładzie itp. Przykłady użycia zaprawy gipsowej w przemyśle budowlanym można zobaczyć w starożytnym Egipcie, a niektóre pochodzą z okresu średniowiecza w północnych Niemczech, niektóre zaś z kościołów w Paryżu i na Bliskim Wschodzie (5). Poprzednie badania pokazały, że używanie tynku jako zaprawy było powszechne od trzeciego tysiąclecia p.n.e. (6, 7). Jednakże gips był najczęściej wybieranym materiałem w obszarze Tygrysu i Eufratu i dalej na wschód (8).

Właściwości historycznych zapraw do lat 1970-1980 była głównie oparta na mokrych analizach chemicznych i wiązała się ze znacznymi niedociągnięciami w dokładnej identyfikacji struktury. Później, wraz z postępem nauki, opracowano urządzenia wykorzystujące różne metodologie, takie jak badania mikroskopowe, które mogą dostarczyć informacji o mikrostrukturze, fakturze i mineralogii na podstawie właściwości optycznych minerałów (9) lub techniki dyfrakcji rentgenowskiej, jako pierwszego kroku w jakościowej identyfikacji różnych składników zaprawy. Te metody opisują kilka cech chemicznych, a przy użyciu innych technik analitycznych do dalszych analiz jakościowych i ilościowych, takich jak SEM-EDX, mikrosonda, DSC/DTA/TGA, FTIR, metody porozymetrii, małąkatowe rozpraszanie neutronów, które umożliwiają wizualizację wewnętrznej struktury materiału, ten proces stał się bardziej dokładny i lepszy (5, 10).

Gips jest minerałem siarczanowym i ewaporatem, który głównie występuje w warstwowych osadach sedymentacyjnych wraz z halitem, anhidrytem, siarką, kalcytem i dolomitem. Uwodniony lub bezwodny siarczan wapnia jest głównym składnikiem produktów gipsowych (11). Jednakże, zanotowano stosowanie w zaprawach gipsowych dodatków mineralnych jak i dodatków organicznych [np. tłuszcze i cukry] od najwcześniejszych czasów (12, 13). Te materiały były albo używane jako wypełniacze, albo dodawane nieumyślnie [w wyniku procesu kalcynacji gipsu lub razem z surowcami] (13). Nie jest możliwe dokładne ustalenie, w jakim celu dodatki takie jak węglan wapnia były wprowadzane do zaprawy [jako wypełniacz czy nieumyślnie], ale uwzględniając pewną ilość dodatkowych materiałów, można na ten temat stworzyć teorie. Zaprawy gipsowe i mieszanki gipsowo-wapniowe były powszechnie stosowane do wypełniania spoin, kafelkowania i innych dekoracji. Ten składnik powstaje głównie z mieszania gipsowych skał i frag-

1. Introduction

Mortars are heterogeneous building materials. The raw materials, manufacturing processes, and conditions of using mortars have continuously evolved throughout history (1). They have been processed and used mostly for connecting larger components together or as wall covering for a long time. In archaeological sites, the remaining mortars are a valuable source for studying the technology of their preparation and use (2-4). Clay and gypsum are one of the oldest mortars used in the history of architecture (1).

Gypsum-based mortars have always been one of the most fundamental materials used in historical buildings. They have been used as masonry mortars between bricks or stones, render and plasters. Examples of the use of gypsum mortar in the construction industry can be seen in the ancient Egypt; some belong to the Middle ages in northern Germany, and some churches in Paris and the Middle East (5). Previous research has shown that the use of plaster as a mortar has been common since the third millennium BC (6, 7). However, gypsum is the material of choice in the Tigris and Euphrates area and further to the east (8).

Characterisation of historical mortars until 1970-1980 was mainly based on wet chemical tests and had significant weaknesses in the accurate identification of the structure. Later, with the progress of science, the devices of various methods, such as microscopic examinations, that can provide information about microstructure, texture, and mineralogy based on the optical properties of minerals (9) and X-ray diffraction techniques as a first step in the qualitative identification of the different components of the mortar. These methods describe several chemical properties, and by using other analytical techniques for further qualitative and quantitative analyses, like SEM-EDX, microprobe, DSC/DTA/TGA, FTIR, porosimetry methods, small-angle neutron scattering that allows visualisation of the internal structure of the material, this process has become more accurate and better (5, 10).

Gypsum is a sulphated and evaporate mineral mainly found in layered sedimentary deposits along with halite, anhydrite, sulphur, calcite, and dolomite. Aqueous or non-aqueous calcium sulphates are the main components of gypsum products (11). However, the use of additives in gypsum mortars, both mineral and organic [such as fats and sugars], has been seen from earlier times (12, 13). These materials were used as fillers to improve the performance of the material or were introduced unintentionally - from the calcination process or together with the raw materials (13). It is not possible to accurately determine for which purpose materials, such as calcium carbonate, were entered into the mortar [as filler or unintentionally], but considering a certain amount of additional materials, theories can be made about this presence. Gypsum and mixed gypsum-lime mortars were common for filling joints, tilework, and other decorations. This component is mainly formed from the mixing of gypsum rocks and limestone fragments [carbonate rock], both of which have a different thermal state of decomposition (8, 13).

mentów wapienia skały węglanowej; oba wykazują różny rozkład termiczny (8, 13).

Biorąc pod uwagę, że właściwości fizyczne i mechaniczne zaprawy zmieniają się zgodnie z proporcjami gipsu i wapna (14), ilość węgla wapnia w składzie może być zmienna, co może prowadzić do zwiększenia ilości czasu potrzebnego do przeprowadzenia reakcji (15). Użycie gipsu w środowiskach mokrych wiąże się z dodawaniem wapna w celu zwiększenia odporności zaprawy na wodę. Na przykład, na podstawie analizy XRD, zaprawa używana w fundamencie mostu *Shapouri* w Khorramabad, w Iranie, zawiera około 43% gipsu i 30% wapna (16). Ponadto, dowody na użycie mieszanki gipsu i wapna jako zaprawy zostały znalezione w przypadku niektórych budynków historycznych w Jordanii (17).

Różne metody, takie jak badanie mikroskopowe cienkich przekrojów przy użyciu światła spolaryzowanego, SEM-EDS, TG-DTA i XRD, mogą być używane do identyfikacji węgla wapnia w zaprawie gipsowej (9, 15). Wyniki niektórych badań pokazują, że w analizie TG-DTA na temperaturę rozkładu kalcytu do tlenku wapnia wpływa stosunek gipsu do kalcytu (15), jednak większość z tych metod jest bardzo kosztowna lub daje nam odpowiedź jakościową. Z tego powodu konieczne jest znalezienie alternatywnej metody.

Spektroskopia w podczerwieni może być wykorzystana do użycia danych jakościowych dotyczących składników zaprawy - wodorotlenków wapnia i magnezu, węglanów i gipsu, obecności soli [azotanów, siarczanów i szczawianów] oraz materii organicznej (18). Wyniki ilościowe można również wyodrębnić z widm FTIR przy użyciu krzywej kalibracyjnej. Z tego względu niniejsze badanie ma na celu ocenę możliwości identyfikacji kalcytu w historycznych zaprawach gipsowych za pomocą spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni. W tym badaniu, po przygotowaniu krzywej kalibracyjnej, zaprawy gipsowe pochodzące z Łuku *Alishāh* w Tabriz, należące do okresu lichoanidów, zostały przeanalizowane w celu ilościowej identyfikacji kalcytu.

2. Tło archeologiczne

Zgodnie z wynikami wykopalisk archeologicznych, Łuk *Alishāh*, *Arg-e Alishāh*, jest niekompletnym mauzoleum wielkiego premiera irańskiej dynastii Ilchanidów, związanym z wielkim kompleksem religijnym *Tāj al-Din Alishāh* z Tabriz. Ten gigantyczny budynek, nazywany „*Arg-e Tabriz*” [Akropol w Tebriz i *Alishāhin Tāghee* - Łuk *Alishāh*] przez miejscową ludność Tabrizu, to ogromna ceglana konstrukcja, która została zbudowana w latach 1318-1324, naśladując sasanidzką architekturę Łuku *Chosrowa* w Ktezyfon, niedaleko współczesnego Bagdadu. W XIII- i XIV-wiecznym Tabrizie, historycznym centrum społeczno- kulturowym Azerbejdżanu, znajdowała się stolica mongolskiej dynastii Ilchanidów, która rządziła Iranem [dawną Persją] przez dwa stulecia. W międzyczasie w Tabrizie rozpoczęto kilka królewskich projektów architektonicznych, takich jak *Ghāzāniyya*, *Rashidiyya* [Rab'-e Rashidi] i kompleks religijny wezyra *Tāj al-Din Alishāh*. Ten wielki kompleks religijny był uważany za publiczny kompleks architektoniczny, skła-

Regarding the fact that the physical and mechanical properties of mortar change according to gypsum-lime ratios (14), the amount of calcium carbonate in the component can be variable to get more time to do the reaction (15). Using gypsum in wet environments is accompanied by adding lime to increase the water resistance of mortar. For example, based on XRD analysis, the mortar used in the foundation of *Shapouri* bridge in Khorramabad, Iran, contains about 43% gypsum and 30% lime (16). In addition, evidence of using a mixture of gypsum and lime as mortar has been reported in some historical buildings in Jordan (17).

Various methods such as optical examination of thin sections using polarised light, SEM-EDS, TG-DTA, and mineralogical analyses of crystalline phases such as XRD can be used to identify calcium carbonate in gypsum mortar (9, 15). The results of some research show that in the TG-DTA analysis, the temperature of converting calcite to calcium oxide is influenced by the gypsum-calcite ratio (15), although most of these methods are very expensive or give us a qualitative answer. For this reason, it is necessary to find an alternative method to get a better answer.

Infrared spectroscopy can be used to obtain qualitative data about the mortar compounds [calcium and magnesium hydroxides, carbonates, and gypsum], the presence of salts [nitrates, sulphates, and oxalates], and organic matter (18). Quantitative results can also be extracted from the FTIR spectra using the calibration curve. Based on this, this study aims to evaluate the possibility of identifying calcite in historical gypsum mortars using Fourier transform infrared spectroscopy. In this study, after the preparation of the calibration curve, the gypsum mortars related to Arch of *Alishāh* in Tabriz, belonging to the lichoanid period, were analysed to quantitatively identify calcite.

2. Archaeological background

According to the results of archaeological excavations, the Arch of *Alishāh*, *Arg-e Alishāh*, is an incomplete mausoleum related to the great religious complex of *Tāj al-Din Alishāh* of Tabriz, the great premier of the Ilkhanate dynasty of Iran. This gigantic building, known as '*Arg-e Tabriz*' [the Acropole of Tabriz and *Alishāhin Tāghee* - the Arch of *Alishāh*] by the local people of Tabriz throughout history, is a huge brick structure that was built in 1318 to 1324 by imitating the Sassanid architecture of the Arch of *Khosrow* in Ctesiphon, near to modern Baghdad. During the 13th and 14th centuries Tabriz, the historical socio-cultural centre of Azerbaijan, was the capital of the Mongol dynasty of Ilkhanate who ruled over Iran [former Persia] for two centuries. Meanwhile, some royal architectural projects had been launched in Tabriz such as *Ghāzāniyya*, *Rashidiyya* [Rab'-e Rashidi], and the religious complex of *Tāj al-Din Alishāh* the vizier. This great religious complex of *Tāj al-Din Alishāh* was considered a public benefit and endowment architectural complex, consisting of a Friday cathedral mosque [*Jāmae*], a school, a monastery, and the mausoleum of the grand vizier known as *Tāvus Khāna*. Such an architectural complex in the 14th century was the largest architectural project of its own time throughout

dający się z piątkowego meczetu katedralnego [*Jāamae*], szkoły, klasztoru i mauzoleum wielkiego wezyra znanego jako *Tāvus Khāna*. Tego rodzaju kompleks architektoniczny w XIV wieku był największym projektem architektonicznym swoich czasów w całym orientalnym świecie islamu. Wykopiska archeologiczne na terenie Łuku Tabriz, które zostały przeprowadzone w 1971 i 2016 roku pod nadzorem Ali Akbar Sarfaraz i Bahram Ajorloo, pozwoliły odkryć pozostałości architektoniczne XIV-wiecznego poziomu ilchanidzkiego pod późnym poziomem kadżarskim. Oprócz pozostałości architektonicznych z okresu Ilchanidów odkopanych w trakcie wykopisk archeologicznych, to, co można dziś zobaczyć z ogromnego kompleksu *Alishāh Tabrizi*, to jedynie wysoki pawilon ze zniszczonym łukiem poprzecznym o rozpiętości 30,4 metra. Wysokość i szerokość wschodniej i zachodniej ściany wynosiła 36 metrów i 10,4 metra, przy czym zostały one zbudowane przy użyciu techniki skrzynkowej z użyciem cegieł, aby odciążyć ściany i zapewnić wytrzymałość na trzęsienia ziemi. Rzecz jasna, technika ta okazała się skuteczna, a podczas trzęsienia ziemi w Tabrizie w 1780 r., które miało siłę 7,8 w skali Richtera, mury pozostały nienaruszone i trwałe. Kilka wieków po upadku irańskiej dynastii Ilchanidów, na początku XIX wieku i w tym samym czasie, co wojny między kadżarskim Iranem a carską Rosją, pozostałości pawiego tronu [*Tāvus Khāna*], które mieszkańcy Tabriz nazywali *Alishāhin Tāghee* [Łuk *Alishāh*], zamieniły się w twierdzę Tabriz i od tego czasu mieszkańcy Tabriz znają ją jako *Arg-e Tabriz* (19, 20).

3. Materiały i metody

Mieszanki zawierające od 0 do 6,5% masowo kalcytu - Merck, Niemcy, w bassanicie zostały przygotowane w czterech egzemplarzach z interwałem 0,5%. Kalcyt i bassanit ważono z dokładnością do 0,001 g, używając wagi marki AND, model GF-600, i dokładnie mieszano w moździerzu agatowym. Zaczyny przygotowano, dodając do 10 g mieszanki kalcytu i bassanitu 5 cm³ destylowanej wody, a po wymieszaniu, umieszczono je w warunkach laboratoryjnych na 72 godziny do związania. Celem przeprowadzenia badań, próbki zostały rozcieńczone KBr - 1:100 masowo. Pomiar IR przeprowadzono za pomocą spektrometru FTIR JASCO 680-Plus wyposażonego w jednostkę rozproszonego odbicia [JASCO: DR-81]. Wszystkie widma zarejestrowano w zakresie od 550 do 4000 cm⁻¹, a 64 skany uśredniono przy rozdzielczości 4 cm⁻¹. Przed każdym cyklem FTIR zarejestrowano widmo tła z proszku KBr.

Zarejestrowane widma analizowano przy użyciu oprogramowania OMNIC 9 i Origin Pro 2021. Proces przetwarzania widm obejmował 13-punktowe wygładzanie, korektę linii podstawowej w zakresie 530-2600 cm⁻¹, uśrednianie 4 powtórzonych widm i normalizację intensywności między 0-1 dla wszystkich widm. Następnie zmierzono stosunek intensywności pasm związanych z drganiami wiązań w grupach węglanowych przy około 1485 cm⁻¹ i siarczanowych przy około 660 cm⁻¹.

Próbki historyczne były również analizowane w podobny sposób. Historyczne zaprawy obejmowały 17 próbek związanych z Łukiem *Alishāh* w Tabriz, uzyskanych z części wykopanej w 2017 roku.

the oriental Islamic world. The archaeological excavations in the Arch of Tabriz, which was conducted in 1971 and 2016 under the supervision of Ali Akbar Sarfaraz and Bahram Ajorloo, dug out the architectural remains of the 14th century Ilkhanate level under the late Qajar level. Regardless of the Ilkhanate architectural remains unearthed by archaeological excavations, what can be seen today from the huge *Alishāh Tabrizi* complex is only a tall eywan with a ruined transverse arch, 30.4 meters span. The height and width of the eastern and western walls were 36 meters and 10.4 meters, and they were built with the technique of brick boxes to lighten the walls to withstand the force of the earthquake. Of course, this technique has been effective, and in the Tabriz earthquake of 1780, which had a magnitude of 7.8, the walls remained intact and stable. Some centuries after the fall of the Ilkhanate dynasty of Iran, at the beginning of the 19th century and at the same time as the wars between Qajar Iran and Tsarist Russia, the remnants of eywan [*Tāvus Khāna*], which the people of Tabriz called *Alishāhin Tāghee* [the Arch of *Alishāh*], turned into the fortress of Tabriz, and since then, the people of Tabriz know it as *Arg-e Tabriz* (19, 20).

3. Materials and Methods

Mixtures of 0-6.5% by mass of calcite [Merck, Germany] in bassanite were prepared in four replicates with an interval of 0.5%. Calcite and bassanite were weighed with an accuracy of 0.001 gr using AND scale, model GF-600, and mixed well in an agate mortar. For pastes preparation, 5 cm³ of distilled water was added to 10 g of the calcite-bassanite mixtures, and after mixing, it was placed in the laboratory environment for 72 hours to set. For spectroscopy, the samples were diluted with KBr [1:100 by mass]. The IR measurements were performed using a JASCO 680-Plus FTIR spectrometer equipped with a diffuse reflectance unit [JASCO: DR-81]. All spectra were recorded from 550 to 4000 cm⁻¹, and 64 scans were averaged at a resolution of 4 cm⁻¹. A fresh background spectrum was recorded from KBr powder before each FTIR run.

The recorded spectra were analysed using OMNIC 9 and Origin Pro 2021 software. The spectra treatment included 13-point smoothing, baseline correction in the range of 530-2600 cm⁻¹, averaging of 4 replicate spectra, and intensity normalization between 0-1 for all spectra. Then, the intensity ratio of the bands related to the vibrations of carbonate around 1485 cm⁻¹ and sulphate around 660 cm⁻¹ was measured.

Historical samples were also analysed similarly. The historical mortars included 17 samples related to the Arch of *Alishāh* in Tabriz, obtained from excavated part in 2017.

4. Results and discussion

FTIR spectra of newly prepared gypsum pastes [laboratory samples] are presented in Fig. 1. The changes in the spectra of pastes can be also seen after adding up to 6.5% calcite. The bands about 1648, 1621, 1130, 1005, 660, and 605 cm⁻¹ are attributed to the gypsum structure in the FTIR spectra (23). The strong band cen-

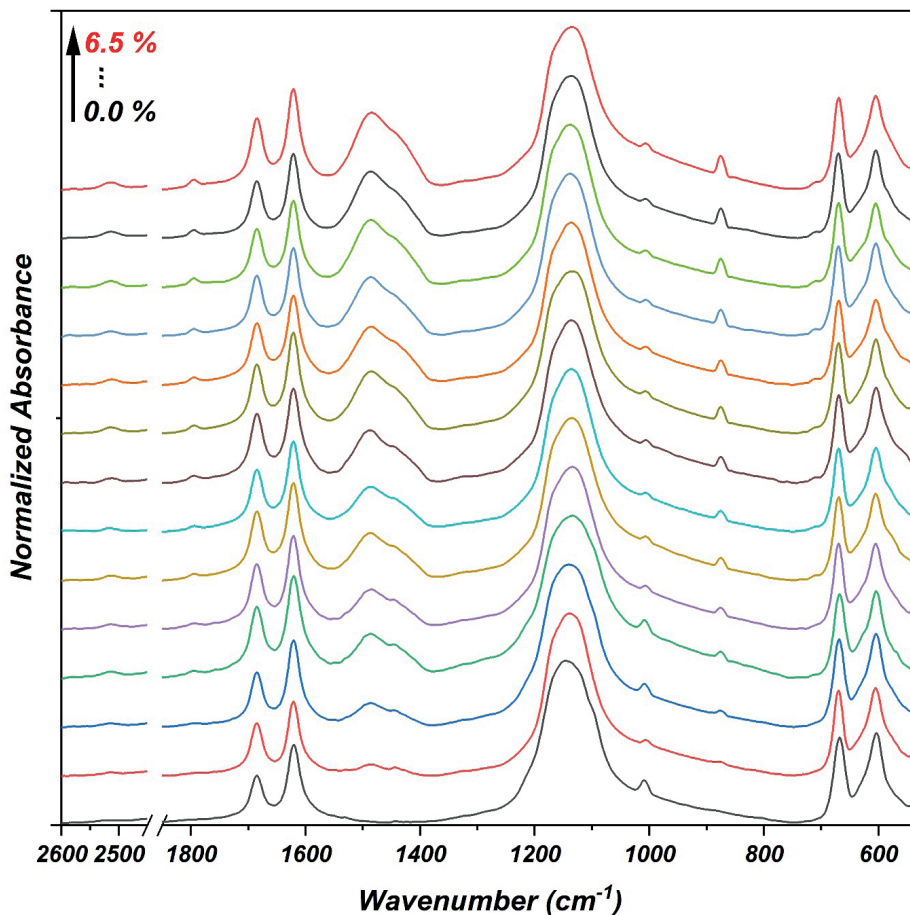
4. Wyniki i dyskusja

Widma FTIR nowych zapraw gipsowych - próbki laboratoryjne, przedstawiono na rys. 2. Na wspomnianym rysunku zmiany w widmach tynków można zaobserwować również po dodaniu do 6,5% kalcytu. Pasma około 1648, 1621, 1130, 1005, 660 i 605 cm^{-1} są przypisywane strukturze gipsu w widmach FTIR (23). Silne pasmo wyśrodkowane przy 1130 cm^{-1} i małe piki przy 670 i 605 cm^{-1} są przypisane do trybów rozciągania i zginania siarczanu, jak widać w widmie czystego gipsu (23, 24). Po dodaniu kalcytu do gipsu widmo FTIR ujawnia najbardziej typowe pasma CO_3^{2-} przy 2515, 1795, 1485, 874 i 712 cm^{-1} (23-25).

W niniejszej pracy, spośród opisanych pasm, do analizy stosunku gipsu do kalcytu wykorzystano pasmo absorpcji węglanu przy 1400-1500 cm^{-1} , pasma z maksimum przy 1430 i 1485 cm^{-1} (26, 27) oraz pasmo z maksimum około 660 cm^{-1} siarczanu (28). Po sprawdzeniu stosunku różnych pasm, stosunek tych dwóch pasm wykazał najlepszą korelację ze zmianą udziału kalcytu w zaczynie. Widma FTIR badanej mieszaniny również wskazują, że pomiędzy tymi pasmami nie występują znaczące zakłócenia. Krzywą kalibracyjną, opartą na stosunku intensywności 1485 i pasmach 1130 cm^{-1} i różnych stężeniach związków, przedstawiono na rys. 3. Po dopasowaniu krzywej, R^2 wykazuje wartość 0,997, co oznacza bardzo dobrą korelację. Na podstawie dopasowanej krzywej ilość kalcytu [% masowo] w próbce można obliczyć za pomocą wzoru [1], gdzie „x” jest równe stosunkowi intensywności 1485 i 660 cm^{-1} . Dlatego też wzór ten może być stosowany do obliczania stężenia węglanów w historycznych tynkach.

$$\text{Kalcyt (\% mas.)} = -5,777x^3 + 10,379x^2 + 2,0144x + 0,0245 \quad [1]$$

Widma FTIR historycznych zapraw przedstawiono na rys. 3. We wszystkich widmach pasma przy około 1685, 1620, 1135, 670 i 605 cm^{-1} wskazują na występowanie gipsu we wszystkich badanych zaprawach. Jednak niektóre próbki wykazują słabe pasma przy 2515, 1796, 1450 i 870 cm^{-1} przypisywane drganiom grup węglanowych. Węglan ten może być związany z infiltracją z gleby i środowiska lub z dodatkiem wapna do zaprawy gipsowej w czasie budowy (29). Procentowy udział węglanów w tych próbkach został obliczony na podstawie wzoru [1] uzyskanego z krzywej kalibracyjnej - wyniki są przedstawione w Tabeli 1). Obliczenie ilości węglanu we wszystkich zaprawach historycznych pokazuje zawartość około 0,12 do 1,08% węglanu w próbkach. Ta ilość węglanu jest bardzo mała. Dlatego też, wapno nie może być uznane za dodatek do zapraw, a pomimo



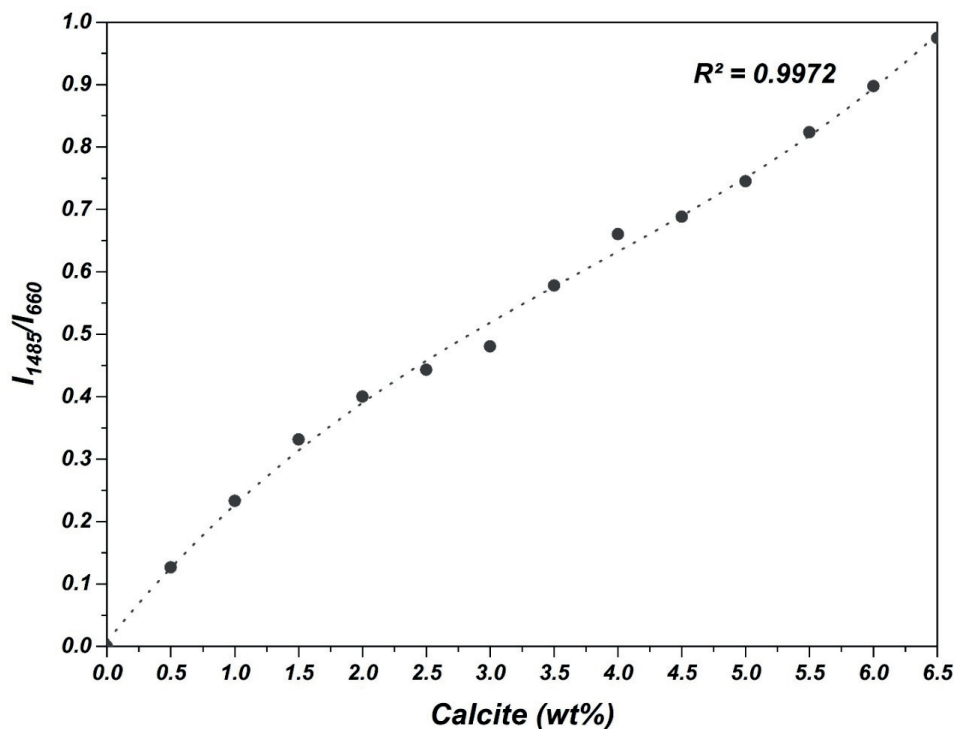
Rys. 1. Widma FTIR przygotowanych zaczynów z różną zawartością kalcytu (0-6,5%)

Fig. 1. The FTIR spectra of prepared pastes with different amounts of calcite [0-6.5%]

tred at 1130 cm^{-1} and the small bands at 670 and 605 cm^{-1} are assigned to the stretching and bending modes of sulphate as seen in the pure gypsum spectrum (23, 24). When calcite is added to the plaster, the FTIR spectrum reveals the most typical bands of CO_3^{2-} at 2515, 1795, 1485, 874, and 712 cm^{-1} (23-25).

In this work, among those bands described, the absorption band of carbonate at 1400-1500 cm^{-1} , bands centred at 1430 and 1485 cm^{-1} (26, 27), and a band centred around 660 cm^{-1} of sulphate (28) were used for the analysis of the gypsum-calcite ratio. After checking the ratio of different band, the ratio of these two bands showed the best correlation with the change of calcite concentration in the paste. The FTIR spectra of the investigated mixture also indicate that there is no significant interference between these bands. The calibration curve, based on the intensity ratio of 1485 and 1130 cm^{-1} bands and different concentrations of compounds, is presented in Fig. 2. After curve fitting, R^2 shows a value of 0.997, which expresses a very high correlation. Based on the fitted curve, the amount of calcite [mass%] in the sample can be calculated using the formula [1], where “x” is equal to the intensity ratio of 1485 and 660 cm^{-1} . Therefore, this formula can be used to calculate carbonates concentration in historical plasters.

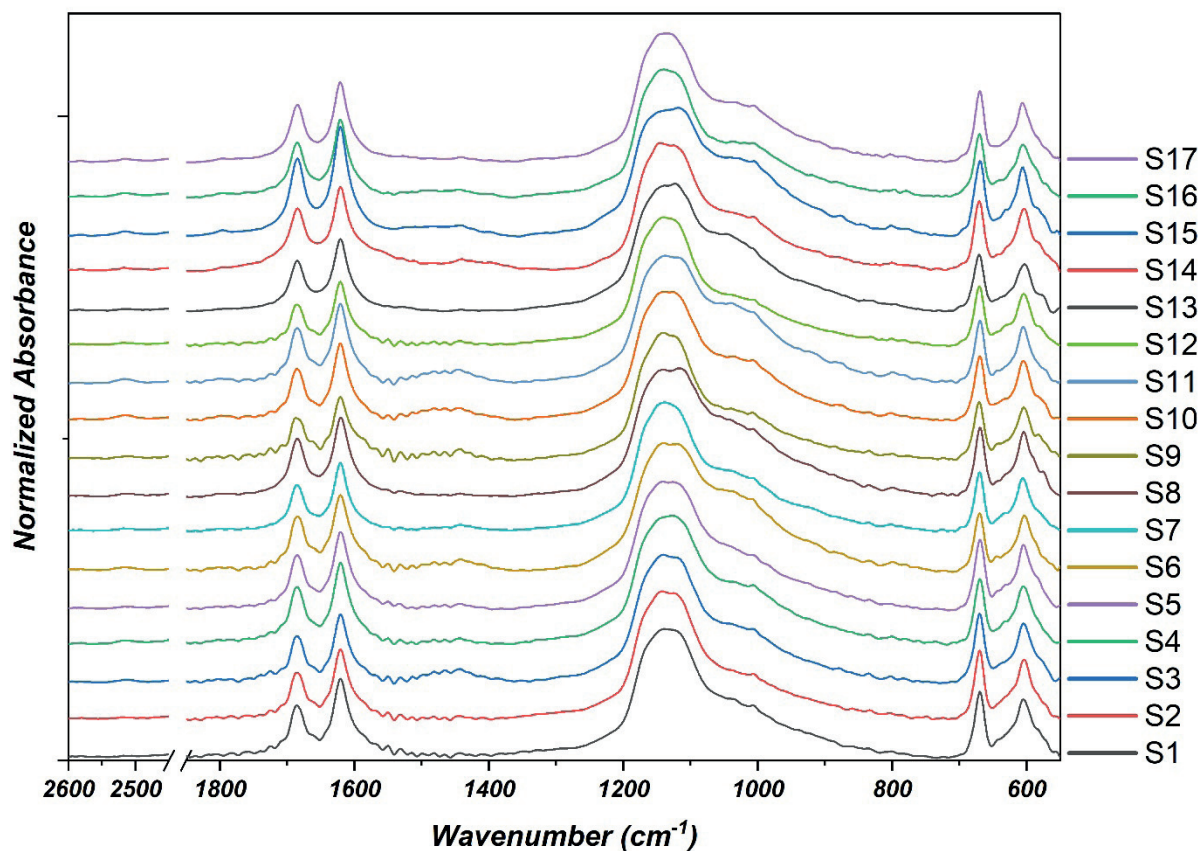
$$\text{Calcite (mass\%)} = -5.777x^3 + 10.379x^2 + 2.0144x + 0.0245 \quad [1]$$



Rys. 2. Krzywa kalibracyjna przewidywanego stężenia kalcytu i gipsu w zaprawach na podstawie stosunku intensywności pików 1485 i 660 cm^{-1}

Fig. 2. Calibration curve of concentration prediction of calcite and gypsum in mortars based on peaks intensity ratio of the 1485 and 660 cm^{-1}

The FTIR spectra of historical mortars are presented in Fig. 3. In all the spectra, the bands at about 1685, 1620, 1135, 670, and 605 cm^{-1} indicate the gypsum structure of all the studied mortars. However, some samples show weak bands at 2515, 1796, 1450, and 870 cm^{-1} attributed to the carbonate vibrations. This carbonate can be related to infiltration from the soil and the environment or due to the addition of lime to the gypsum mortar at the time of construction (29). The percentage of carbonates in these samples was calculated based on the formula [1] obtained from the calibration curve - the results are presented in Table 1. Calculating the amount of carbonate in all historical mortars shows the presence of about 0.12 to 1.08% carbonate in samples. This amount of carbonate is very low. Therefore, lime cannot be considered an additive to mortars and despite using these historical mortars in an open environment, results show gypsum alone was used to make mortar.



Rys. 3. Widma FTIR badanych historycznych zapraw

Fig. 3. The FTIR spectra of studied historical mortars

Tablica 1 / Table 1

STOSUNEK INTENSYWNOŚCI PASM 1485 DO 660 cm^{-1} ORAZ OBLICZONA ILOŚĆ WĘGLANÓW W ZAPRAWACH HISTORYCZNYCH

THE BAND INTENSITY RATIO OF 1485 TO 660 cm^{-1} AND CALCULATED CARBONATES AMOUNT IN HISTORICAL MORTARS

Próbka Sample	I1485/I660	Obliczona zawartość węglanu wapnia, % masowy Calculated calcium carbonate content, mass%
S1	-	-
S2	0.068	0.206
S3	0.231	0.971
S4	0.108	0.356
S5	0.090	0.286
S6	0.209	0.848
S7	0.098	0.316
S8	0.039	0.118
S9	0.216	0.884
S10	0.217	0.894
S11	0.249	1.079
S12	0.082	0.255
S13	-	-
S14	0.112	0.372
S15	0.119	0.403
S16	0.104	0.339
S17	0.053	0.159

użycia tych zapraw historycznych w otwartym środowisku, wyniki pokazują, że do wykonania zaprawy użyto jedynie gipsu.

5. Wnioski

W niniejszym badaniu wykonano analizy zapraw gipsowych zawierających różne stężenia kalcytu za pomocą spektroskopii FTIR. Na podstawie wyników opracowano metodę oznaczania ilości zanieczyszczeń węglanowych w zaprawach gipsowych za pomocą spektroskopii FTIR. Krzywa kalibracyjna została uzyskana dla tego pomiaru, wykorzystując stosunek intensywności pasm węglanu wapnia i gipsu. Po zbadaniu widm FTIR, pasma przy 660 cm^{-1} , przypisane do drgań rozciągających i zginających siarczanów, oraz 1485 cm^{-1} , przypisane do drgań węglanów, zostały wybrane odpowiednio dla gipsu i kalcytu. Krzywa kalibracyjna oparta na stosunku I_{660}/I_{1485} i stężeniu kalcytu i gipsu wykazała bardzo dużą korelację. Wyniki pokazują, że ta krzywa może być używana do przewidywania stosunku kalcytu do gipsu w nieznanych kompozycjach.

Na tej podstawie, krzywa kalibracyjna została użyta do zbadania 17 próbek historycznych zapraw uzyskanych z różnych części Łuku *Alishāh* w Tabriz. Wyniki dowodzą, że w tych zaprawach występuje maksymalnie 1% związków węglanowych, nie biorąc pod uwagę innych zanieczyszczeń. W Iranie przyjmuje się, że do zapraw gipsowych dodaje się wapno, aby nadawały się do stosowania

5. Conclusion

In this study, gypsum mortar containing different amounts of calcite was analysed using FTIR spectroscopy. Based on the results, a method was developed to measure the carbonate impurities amount in gypsum mortars using FTIR spectroscopy. A calibration curve was obtained for this measurement using the intensity ratio of calcium carbonate and gypsum bands. After examining the FTIR spectra, bands at 660 cm^{-1} , assigned to the stretching and bending vibrations of sulphate, and 1485 cm^{-1} , assigned to the vibrations, were selected for gypsum and calcite, respectively. The calibration curve based on I_{660}/I_{1485} ratio and calcite-gypsum concentration showed a very high correlation. The results show that this curve can be used to predict the ratio of calcite and gypsum in unknown compositions.

Based on this, the calibration curve was used to examine 17 samples of historical mortars obtained from different parts of Arch of *Alishāh* in Tabriz. The results proved that there is a maximum of 1% carbonate compounds in these mortars, without considering other impurities. In Iran, it is assumed that lime is added to gypsum mortars to make them suitable for use in open and sometimes damp environments. However, the amount of carbonate present in the samples studied is very low, with a maximum of only 1%. This suggests that it is not a deliberate manufacturing practice, as it can range from 50% to even higher percentages. It is more likely that the carbonates are impurities in the gypsum or have been introduced through soluble salts.

w otwartych i czasami wilgotnych środowiskach. Jednak zawartość węglanów w badanych próbkach jest bardzo mała, maksymalnie tylko 1%. Wskazuje to, że nie jest to celowa praktyka produkcyjna, ponieważ w tym przypadku zawartość wapna może wynosić od 50% do nawet wyższych wartości procentowych. Bardziej prawdopodobne jest, że węglany są zanieczyszczeniami w gipsie lub zostały wprowadzone przez rozpuszczalne sole.

Literatura / References

1. A. Arizzi, G. Cultrone, Mortars and plasters—how to characterise hydraulic mortars. *Archaeol. Anthropol. Sci.* **13**, 144 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12520-021-01404-2>.
2. G. Allen, Hydraulic Lime Mortar for Stone, Brick and Block Masonry: A Best Practice Guide. Taylor & Francis, 2015.
3. K. Elert, C. Rodriguez-Navarro, E.S. Pardo, et al. Lime Mortars for the Conservation of Historic Buildings. *Stud. Conserv.* **47**, 62-75 (2002). <https://doi.org/10.1179/sic.2002.47.1.62>.
4. D. Ergenç, R. Fort, Multi-technical characterization of Roman mortars from Complutum, Spain. *Measurement* **147**, 106876 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2019.106876>.
5. J. Elsen, Microscopy of historic mortars—a review. *Cem. Concr. Res.* **36**, 1416-1424 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2005.12.006>.
6. D. Arnold, Building in Egypt. Oxford: Oxford University Press, 1991.
7. J.A. Harrell, Amarna gypsite: A new source of gypsum for ancient Egypt. *J. Archaeol. Sci. Rep.* **11**, 536-545 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2016.12.031>.
8. M. Philokyprou, The Earliest Use of Lime and Gypsum Mortars in Cyprus. In: Historic Mortars (eds Válek J, Hughes JJ and Groot CJWP), Dordrecht, pp.25-35. Springer Netherlands, 2012.
9. F.J. Blasco-López, F.J. Alejandre, V. Flores-Alés, Methodology for characterising microlayers in historical plasterwork. *Constr. Build. Mater.* **93**, 463-470 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.135>.
10. V. Brunello, C. Canevali, C. Corti, et al. Understanding the Microstructure of Mortars for Cultural Heritage Using X-ray CT and MIP. *Materials (Basel)* **14**, (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14205939>.
11. N. Lushnikova, L. Dvorkin, 25 - Sustainability of gypsum products as a construction material. In: Khatib JM (ed) Sustainability of Construction Materials (Second Edition), pp.643-681. Woodhead Publishing, 2016.
12. J.M. Tulliani, C.B. Cestari, Study of the degradation causes affecting stucco sculptures from the Valentino Castle in Turin. *Mater. Struct.* **38**, 425-432 (2005). <https://doi.org/10.1007/BF02479311>.
13. J. Igea, P. Lapuente, S. Martínez-Ramírez, et al. Caracterización de morteros mudéjares de la iglesia de San Gil Abad (Zaragoza, España): Investigación de la tecnología de fabricación de morteros históricos de yeso. *Materiales De Construcción* **62**, 515-529 (2012)
14. M.T. Freire, M. Veiga, A. Santos Silva, et al. Improving the Durability of Portuguese Historical Gypsum Plasters Using Compatible Restoration Products. 12th International Conference on Durability of Building Materials and Components II. Porto, Portugal, p. 905–913, 2011.
15. M.T. Freire, A. Santos Silva, M.d.R. Veiga, et al. Studies in ancient gypsum based plasters towards their repair: Mineralogy and microstructure. *Constr. Build. Mater.* **196**, 512-529 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.037>.
16. M. Mirderikvandi, A.H.E. Zargar, D. Heidari Bani, A Study of the Ancient Mortars used in Shapouri Bridge of Khorramabad and the Feasibility of Using it in Restoration of the Bridge through Laboratory Methods. *Journal of Conservation and Architecture in Iran* **5**, 45-58 (2015).
17. I. Ahmad Bany Yaseen, H. Al-Amoush, M. Al-Farajat, et al. Petrography and mineralogy of Roman mortars from buildings of the ancient city of Jerash, Jordan. *Constr. Build. Mater.* **38**, 465-471 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.08.022>.
18. V.C. Farmer, The Layer Silicates. In: Farmer VC (ed), The Infrared Spectra of Minerals. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, pp.539. 1974.
19. B. Ajorloo, The excavation at the Arch of Alishah in Tabriz. In: Proceedings of the 16th Iranian Symposium of Archaeology (ed Shirazi R), Tehran, Iran, Winter 2017, pp. 28-30. Iranian Center for Archaeological Research. 2017.
20. B. Ajorloo, S.A. Mansouri, The architecture of Azerbaijan in Ilkhanid era, the case study: A new archeological research on the Ark of Alishāh in Tabriz. In: Proceedings of the 5th SIE (eds Panaino A and Zipoli R), Ravenna, October 6-11, pp.3-14. Milano: MIMESIS. 2003.
21. J. Dieulafoy, La Perse, la Chaldée et la Susiane 1881-1882. Paris: Hachette. 1887.
22. W. Kleiss, Notiz zur Alishah moschee (Ark) in Tabriz. *AMI* **14**, 117-118 (1981).
23. M.A. Dabbas, Y.E. Mohammed, H.K. Weam, Estimation of Gypsum-Calcite Percentages Using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), in Alexandria Gypsiferous Soil -Iraq. *Iraqi J. Sci.* **55**, 1916-1926 (2014).
24. J. Hirsch, S. Lowry, M. Dowd, X-Ray Fluorescence and FT-IR Identification of Strontium and Carbonate in Domestic and Imported Gypsum Drywall. *Spectroscopy (Santa Monica)* **25**, (2010).
25. F.B. Reig, J.V.G. Adelantado, M.C.M. Moya Moreno, FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta* **58**, 811-821 (2002). [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7).
26. P.A. Bhat, N.C. Debnath, Theoretical and experimental study of structures and properties of cement paste: The nanostructural aspects of C–S–H. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 920-933 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.05.001>.
27. M. Frías, H. Savastano, E. Villar, et al. Characterization and properties of blended cement matrices containing activated bamboo leaf wastes. *Cem. Concr. Compos.* **34**, 1019-1023 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.05.005>.
28. M. Dener, M. Karatas, M. Mohabbi, Sulfate resistance of alkali-activated slag/Portland cement mortar produced with lightweight pumice aggregate. *Constr. Build. Mater.* **304**, 124671 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124671>.
29. E. Salavessa, S. Jalali, L.M.O. Sousa, et al. Historical plasterwork techniques inspire new formulations. *Constr. Build. Mater.* **48**, 858-867 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.064>.