

Wyniki badań mineralogiczno-petrograficznych zapraw budowlanych i powłok malarskich z kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie

Piotr Gunia

Wrocław

piotr.gunia@uwr.edu.pl

Abstrakt

Przedmiotem badań mineralogiczno-petrograficznych były zaprawy budowlane i fragmenty warstw malarskich z prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie (woj. zachodniopomorskie). Uzyskane wyniki analiz wskazują, że są to zaprawy wapienne, o średnioziarnistym szkielecie ziarnowym, a zastosowane pigmenty malarskie mogły zawierać drobnodispersyjny hematyt (czerwone) lub być pochodzenia organicznego (szare). Badane zaprawy przygotowywano według jednej receptury z wykorzystaniem lokalnie występujących surowców budowlanych.

Abstract

The subject of the mineralogical and petrographic tests were the building mortars and parts of the paint coat layers in the presbytery of the St. John the Baptist's Church in Stargard (West Pomerania). The analysis results show that these are lime mortars with a medium-grain granular frame, and the painting pigments used could have contained fine-dispersion hematite (red), or be of organic origin (grey). The mortars were made according to one recipe using locally occurring building materials.

Słowa kluczowe

średniowiecze, XV w., zaprawy budowlane, petrografia, Stargard

Keywords

Middle Ages, 15th century, building mortars, petrography, Stargard

Badania mineralogiczno-petrograficzne są często pomocne w rekonstrukcji pierwotnego składu fazowego (mineralnego) dawnych zapraw budowlanych i powłok malarskich. Wyniki tych analiz są bardzo przydatne dla odtworzenia średniowiecznych technologii budowy i zdobienia obiektów o charakterze sakralnym. Dzięki temu otrzymujemy wiele istotnych informacji dla późniejszej rekonstrukcji i konserwacji budowli zabytkowych.

Do najczęściej wykorzystywanych metod badań dawnych zapraw budowlanych należy mikroskopowa analiza petrograficzna. Pozwala ona szybko oznaczyć skład mineralny szkieletu ziarnowego i spoiwa zapraw oraz ich cechy strukturalno-teksturalne (np. struktura, tekstura, uziarnienie, charakter i rodzaj wypełniacza oraz inne). Uzyskane wyniki badań mikroskopowych dają również możliwość odtworzenia parametrów technologicznych oraz sposobów przygotowywania dawnych zapraw i powłok malarskich¹. Po wykonaniu analiz modalnych i granulometrycznych można rozpoznać dominującą frakcję ziarnową wypełniacza, a informacje o składzie mineralnym przydatne są dla rozpoznania miejsca pozyskiwania piasków wykorzystywanych do produkcji zapraw. Dla konserwatorów zabytków bardzo ważne są również informacje dotyczące składu fazowego spoiwa i rodzaju wtórnych zmian (np. deterioracyjnych) zapraw i powłok malarskich.

W celu sformułowania zaleceń konserwatorskich często wykorzystuje się też wyniki badań mineralogicznych prowadzonych z zastosowaniem termicznej analizy różnicowej (DTA – ang. *differential thermal analysis*) oraz analizy termogravimetrycznej (TGA – ang. *thermogravimetric analysis*)². Rezultaty tych oznaczeń pozwalają zarejestrować efekty termiczne związane z zaburzeniami struktury minerałów. Zwykle są one wywołane dehydratacją poszczególnych minerałów lub przejściami fazowymi zaistniałymi podczas nagrzewania próbek w temperaturze od 20°C do około 1100°C³.

Drobnodispersyjne, nierozpoznawalne mikroskopowo, pylaste cząstki mineralne znajdujące się w spoiwach budowlanych i powłokach malarskich identyfikowane są często metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD – ang. *X-ray diffraction*). Jej zaletą jest szybkie i dokładne oznaczenie poszczególnych faz mineralnych, które posiadają uporządkowaną krystaliczną budowę wewnętrzną⁴.

W pracy zaprezentowano wyniki badań mineralogiczno-petrograficznych zapraw tynkarskich i powłok malarskich pochodzących z rytego i malowanego fryzu umieszczonego pod gzymsem zamknięcia prezbiterium z trzeciej fazy budowlanej kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie. Imitacja maswerkowej dekoracji pochodzi z ok. 1470 r. Jest ona do dziś zachowana na strychu korpusu nawowego⁵.

Zakres i metody badań. Do analiz przekazano cztery fragmenty zapraw tynkarskich (czasem z pozostałościami warstwy malarskiej) pochodzące ze ścian prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela (w jego zakończeniu od strony południowej). Wybrano z nich reprezentatywne fragmenty próbek przeznaczone do badań laboratoryjnych. Po sporządzeniu opisu cech makroskopowych i dokumentacji fotograficznej, zaprawy i powłoki odspojono od podłoża za pomocą dłut preparatorskich (zaprawy) oraz skalpela (powłoki). W ten sposób uzyskano materiał przeznaczony do wykonania preparatów mikroskopowych, a po skruszeniu i przesianiu również naważki substancji mineralnych nadające się do specjalistycznych badań mineralogicznych.

¹ Blaeuer, Kueng 2007, 1200.

² Middendorf et al. 2000, 55.

³ Riccardi et al. 1998, 210.

⁴ Middendorf et al. 2000, 57.

⁵ Majewski 1996, 415.

Do badań mikroskopowych wykorzystano fragmenty zapraw o rozmiarach 2×2×1 cm, które odspojono od ceglanego podłoża za pomocą piły diamentowej. Wykonano z nich nakrywane preparaty mikroskopowe o grubości około 0,2 mm. Łącznie z przekazanych próbek wykonano sześć płytek cienkich stabilizowanych balsamem kanadyjskim.

Badania petrograficzne składników wypełniacza, spoiw i malatury prowadzono wiosną 2017 r. w Pracowni Gemmologii, Petroarcheologii i Petrografii Technicznej Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego Nikon 200 Pol.

Podczas prowadzenia analiz mikroskopowych zapraw oznaczano ich: strukturę, teksturę, cechy morfologiczno-optyczne głównych składników mineralnych szkieletu ziarnowego oraz rodzaj i charakter mikrostruktury spoiwa. Wykonano również ilościową analizę modalną oraz badania granulometryczne komponentów szkieletu ziarnowego (wypełniacza). Oznaczenia te obejmujące między innymi: określenie składu mineralnego oraz parametrów uziarnienia wypełniacza są zwykle wykorzystywane przez konserwatorów zabytków do rekonstrukcji średniowiecznych zapraw budowlanych.

Do pomiarów objętościowego udziału składników mineralnych zastosowano metodę zliczania punktowego (ang. *point-counting method*) obrazu komputerowego uzyskanego z mikrofotografii obszaru płytki cienkiej o wymiarach co najmniej 10 na 10 mm. Do tego celu zastosowano program JMicroVision⁶. Analizy granulometryczne wykonano również za pomocą opisywanego wyżej oprogramowania. Podczas prowadzenia analiz uziarnienia na obrazach mikroskopowych płytek cienkich mierzono średnicę zastępczą ziaren w rastrze linii z odstępem co 1,0 mm, z uwzględnieniem wszystkich klastów przecinanych przez naniesione linie trawersujące. Do projekcji uzyskanych wyników zastosowano skalę Wentwortha stosowaną powszechnie w sedymentologii⁷.

Próbki przeznaczone do analiz termogravimetrycznych (DTA i TG) i dyfrakcyjnych (XRD) zdezintegrowano przez roztrarcie fragmentów w móżdziejcu agatowym, a uzyskany koncentrat przesiano przez sito uzyskując frakcję o wielkości ziarna poniżej 0,063 mm.

Badania termiczne wykonano na kalorymetrze Perkin Elmer STA 6000. W zależności od ilości dostępnego materiału, do analiz wykorzystano naważki o masie od 5 mg do 36 mg. Próbki te nagrzewano w otwartym tyglu ceramicznym, z prędkością 10°C/min, w atmosferze azotu o przepływie 20 ml/min, w temperaturze od 40 do 985°C. Do rejestracji i interpretacji danych na krzywych derywatograficznych wykorzystano program komputerowy Pyris. Interpretację jakościową termogramów prowadzono poprzez porównanie uzyskanych efektów termicznych z informacjami pochodzącymi z różnych publikacji⁸.

⁶ Roduit 2014, 2.

⁷ Gradziński et al. 1986, 156.

⁸ M.in. Langer-Kuźniarowa 1966; Foldvari 2011.

Badania rentgenograficzne trzech próbek powłok malarskich wykonano metodą proskową na dyfraktometrze rentgenowskim firmy SIEMENS D 5005, wyposażonym w lampę kobaltową z filtrem Fe emitującą promieniowanie o długości fali $\text{Co}_{\text{K}\alpha} = 1,788965 \text{ \AA}$. Pomiary wartości 2Θ prowadzono przy napięciu 40 kV i natężeniu prądu 30 mA, w zakresie kątów od 5 do 75°, przy kroku 0,04°, z czasem zliczeń: 1s/krok. Podczas prowadzenia oznaczeń zastosowano szczeliny aperturowe po 2 mm każda i szczelinę detektora o szerokości 1 mm. Uzyskane wyniki oznaczeń porównywano z danymi dyfraktometrycznymi pochodzącymi z komputerowej bazy ICDD (ang. *International Centre for Diffraction Data*).

Charakterystyka cech petrograficznych. Próbka nr 1 (pc. SWJ-1). Jest to okrągły fragment tynku wewnętrznego o średnicy około 5 cm z fryzu na zamknięciu prezbiterium po stronie południowej. W części wierzchniej jest on pokryty cienką, cegląstobrązową warstwą malarską o pylastej konsystencji (ryc. 1:1).

Próbkę stanowi fragment wierzchniej części zaprawy tynkarskiej, o miąższości około 0,5 cm, o strukturze średnioziarnistej, nierównoziarnistej i bezładnej teksturze. Z zewnątrz jest on otoczony drobnoziarnistą wyprawką wapienną ze śladami wygładzania o „snopkowym”, owalnym lub kolistym kształcie. Od zasadniczego, białoszarego tła tynku cegląstobrązowy obszar oddzielony jest rytym rowkiem o szerokości około 3 mm i głębokości około 2 mm. Na przekroju poprzecznym fragmentu zaprawy, wśród licznych, drobnych ziaren piasku, widać większe, dobrze obtoczone ziarna szarego kwarcu, słabo zaokrąglone fragmenty szarych wapieni organogenicznych (często o soczewkowych zarysach) oraz sporadycznie, różowe odłupki skaleni alkalicznych o nieregularnym kształcie. Fragment badanej zaprawy jest miejscami silnie spękany, a występujące tu drobne powierzchnie oddzielności często są zorientowane w kierunku równoległym do kontaktu z ceglany podłożem (ryc. 1:2).

W powiększonym obrazie mikroskopowym płytki cienkiej (SWJ-1) badany fragment zaprawy, w swojej wierzchniej części zabarwionej na białoszaro, ma przeważnie strukturę średnioziarnistą i nierównoziarnistą, a jego tekstura jest bezkierunkowa. Podstawowymi składnikami szkieletu ziarnowego są tu dość dobrze obtoczone ziarna kwarcowe, miejscami o dość zmiennej wielkości i czasem z zatokowo wykształconymi ich krawędziami. W obrębie wypełniacza można spotkać również słabo zaokrąglone lub dobrze obtoczone fragmenty wapieni organogenicznych o wielkości do kilku milimetrów. Pod względem cech petrograficznych reprezentują one biomikryty zawierające dość znaczną ilość fragmentów części szkieletowych (igły, skorupki itp.). Często towarzyszą im nieregularnie rozmieszczone, dość duże grudki wapnistego spoiwa (ryc. 1:3).

Podczas obserwacji mikroskopowych stwierdzono tu również występowanie niewielkiej ilości obtoczonych fragmentów granitów biotytowych (o strukturze średniokrystalicznej i różnokrystalicznej), drobnoziarnistych piaskowców kwarcowych zbudowanych ze słabo obtoczonych klastów kwarcowych tkwiących z spoiwie żelazisto-ilastym (waki kwarcowe) oraz owalnych fragmentów krzemieni (ryc. 1:4). W wapiennym tle zaprawy znajdują się też pojedyncze odłupki skaleni alkalicznych z dobrze zaznaczonymi śladami zbliźniaczeń krzyżowych oraz okruchy

skal żelazistych o strukturze pylastej. Natrafiono też na pojedynczy, owalny fragment średniokrystalicznego diorytu (?) zawierającego kwarc, plagioklasy i drobnosłupkowy amfibol o cechach optycznych hornblendy zwyczajnej. Na niektórych zwietrzałych tabliczkach plagioklazów widoczne są również ślady intensywnej ich deformacji tektonicznej zaznaczonej poprzez występowanie fałdków załomowych na płaszczyznach ich polisyntetycznych zbliźniczeń albitowych (ryc. 1:5).

Widoczne pod mikroskopem pozostałości dawnej malatury tworzą przeważnie obszary, o nieregularnym kształcie wypełnione jasnobrązowym, pylastym pigmentem, który miejscami opływa też pojedyncze, owalne nagromadzenia ciemnobrązowej, przeświecającej substancji żelazistej. Czasem, w rdzawym tle warstwy malarskiej, można zauważyć też niewielkie brunatne nagromadzenia zbudowane z pylastej substancji żelazistej (ryc. 1:6).

Próbka nr 1a, (pc. SWJ-1W). Zbadano fragment tynku wewnętrznego fryzu znajdującego się na zamknięciu prezbiterium od strony południowej. Jest to zaprawa wapienna bez warstwy malarskiej, jedynie z fragmentem ceglanego podłoża.

Przekrój poprzeczny badanego fragmentu tynku ma miąższość około jednego centymetra z wydłużonym fragmentem ceglanego podłoża o kilkumilimetrowej grubości. W jasnoszarej, wierzchniej części tynku tło zaprawy wapiennej jest drobnoziarniste i równoziarniste, bez znaczących ubytków wietrzeniowych i naskorupień o deterioracyjnej proveniencji (ryc. 2:1–2). Na skanie preparatu mikroskopowego widać tu fragmenty kwarcu o nieregularnym kształcie, które często są wyciągnięte w jednym kierunku i otoczone drobnoziarnistym tłem wapnistym. W obrębie cegły widać też znaczące wzbogacenie tła jej czerepu w drobne, prostokątne fragmenty tłuczni skałeniowo-kwarcowego (ryc. 2:3).

Mikroskopowy obraz płytki cienkiej wykonanej z próbki tynku pokazuje, że posiada on strukturę od drobnoziarnistej do średnioziarnistej, nierównoziarnistą, a tekstura jest bezkierunkowa. Szkielet ziarnowy badanego fragmentu zaprawy pod względem składu mineralnego wypełniacza jest dość jednorodny. W obrębie składników zarówno tłuczni frakcji średnioziarnistej, jak i drobniejszych ziaren wypełniacza zdają się przeważać tu słabo zaokrąglone wielokątne (czasem dobrze obtoczone) ziarna kwarcu, lokalnie z zatokowo ukształtowanymi ich krawędziami (ryc. 2:4). Niektóre ziarna kwarcowe wykazują też faliste lub mozaikowe (sektorowe) wygaszanie światła. Obok kwarcu, sporadycznie można tu spotkać pokruszone, czasem silnie zwietrzałe fragmenty tabliczek plagioklazów z relikami polisyntetycznych zbliźniczeń według prawa albitowego. Miejscami, pasma bliźnicze skałeni tworzą zespoły fałdków załomowych (ryc. 2:5).

Czasem, w obrębie wypełniacza można spotkać fragmenty tabliczek skałeni potasowych z krzyżowymi zrostami bliźniczymi lub pertytami, zaokrąglone odłamki łupków kwarcowo-skałeniowych z biotytem, odłupki szarych wapieni organogenicznych, mułowców lub drobnoziarnistych piaskowców o spoiwie żelazisto-ilastym (ryc. 2:6). Natrafiono również na pojedynczy fragment słupka amfibolu o cechach optycznych hornblendy zwyczajnej. W płytce cienkiej widać jego silny pleochroizm w odcieniach: ciemno- i jasnozielonym oraz wyraźnie zaznaczone

ślady dwukierunkowej łupliwości. Spoiwo badanego fragmentu zaprawy jest typowo węglanowe, wykazujące różowe barwy interferencyjne jego mikrytowego tła.

Próbka nr 1b (pc. SWJ-1W1). Przedmiotem analizy petrograficznej był zaokrąglony fragment części wierzchniej tynku wewnętrznego pokrytego pylastą warstwą malarską o zabarwieniu ciemnoszarym. Stanowił on pierwotnie element fryzu, który znajduje się na zamknięciu prezbiterium od strony południowej.

Pod względem cech makroskopowych, jest to fragment tynku o walcowym kształcie, o średnicy przekroju poprzecznego około 5 cm. W bezpośrednim sąsiedztwie analizowanego obszaru (oddzielonego na powierzchni wyraźnym rowkiem o szerokości około 3 mm i głębokości około 2 mm) znajduje się wierzchnia część wapiennej zaprawy tynkarskiej o miąższości około 3 mm. Posiada ona wyraźne ślady (rowki i żłobki) z wygładzania przeważnie o kolistym lub nieregularnym kształcie. Od spodu znajdują się natomiast niewielkie fragmenty ceglanego podłoża (ryc. 3:1–2). Na skanie przekroju poprzecznego zaprawy tynkarskiej widać liczne grudki niewyrobionego spoiwa węglanowego o bardzo zróżnicowanym rozmiarze i kształcie. Są one otoczone kryptokrystaliczną masą wapnistą z licznymi, dość drobnymi ziarenkami piasku (ryc. 3:3).

W obrazie mikroskopowym płytki cienkiej widać, że przeważają tu obszary z przewagą tłuczni frakcji średnioziarnistej, a miejscami towarzyszą im grudki niewyrobionego wapna o strukturze pelitowo-aleurytowej. W szkielecie ziarnowym można zauważyć też większe, dobrze obtoczone, przeważnie owalne, ziarna szarego kwarcu (ryc. 3:4), a czasem słabo zaokrąglone fragmenty szarych lub brązowych wapieni organogenicznych. Miejscami zawierają one dość liczne pozostałości części szkieletowych morskich organizmów reprezentujących m.in. przekroje gąbek lub pokruszone skorupki małży lub ramienionogów (ryc. 3:5). W jasnobrązowym, wapnistym tle zaprawy sporadycznie występują też owalne skupienia lub nieregularne wprysnięcia jasnozielonego, przeświecającego glaukonitu o wielkości do 3 mm (ryc. 3:6). Miejscami, w opisywanym tle, odnotowano obecność drobnych brunatnych plamek rozłożonych tlenków żelaza oraz nieliczne, owalne obszary wypełnione szklistą substancją o izotropowym charakterze optycznym.

Podczas obserwacji mikroskopowej w badanej próbce nie stwierdzono obecności odrębnego fazowo czy kolorystycznie pokrycia malarskiego. W strefie zewnętrznej tynku (malatury) przeważa raczej mikrytowe tło węglanowe bez wypełniacza (pierwotne wapno malarskie (?), pobiała (?)) z niewielką domieszką szarobrązowego barwnika zawierającego składniki, których morfologia i cechy optyczne (z uwagi na bardzo małe ich rozmiary) są niemożliwe do oznaczenia przy pomocy tradycyjnej mikroskopowej analizy cech petrograficznych.

Próbka nr 2 (pc. SWJ-2). Jest to fragment tynku wewnętrznego z naniesioną bladoczerwoną (z odcieniem wiśniowym) powłoką malarską. Pochodzi on z fryzu na zamknięciu prezbiterium od strony południowej kościoła. Przeanalizowano przekrój poprzeczny fragmentu zaprawy tynkarskiej malowanej od strony zewnętrznej.

W części wierzchniej tynk ten ma strukturę drobnoziarnistą, a od spodu widoczna jest struktura średnioziarnista z drobnymi fragmentami ciemnoczerwonego podłoża ceglanego (ryc. 4:1–2). Na skanie przekroju poprzecznego widać, że zaprawa ta

ma dość zwarty szkielet ziarnowy z przewagą średnioziarnistych komponentów mineralnych wypełniacza (ryc. 4:3).

Podczas badań mikroskopowych próbki tynku okazało się, że w jej średnioziarnistym szkielecie ziarnowym przeważają ziarna kwarcu o bardzo zmiennym stopniu obtoczenia, czasem z mozaikowym lub falistym wygaszaniem światła na ich powierzchniach (ryc. 4:4). W zdecydowanie mniejszych ilościach można tu spotkać fragmenty łupków kwarcowo-skaleniovych (lub rzadziej blastomylonitów) o strukturze granonematoblastycznej i kierunkowej teksturze (ryc. 4:5), nieregularne odłupki dość silnie skaolinizowanych skałeni potasowych i plagioklazów (czasem ze zbliżeniami typu albitowego) oraz zaokrąglone fragmenty drobnokrystalicznych zwietrzałych granitów biotytowych. Wapienie organogeniczne z fragmentami fauny morskiej spotykane są tu jedynie sporadycznie.

Pozostałości warstwy malarskiej znajdują się jedynie w drobnych zagłębieniach wierzchniej części badanej zaprawy. Tworzą one zwykle ciemnobrązowe, przeświecające obszary o pylastym charakterze, czasem z chmurzastymi lub gniazdowo rozmieszczonymi ciemnobrunatnymi plamkami wodorotlenków żelaza. Ochrowa (?) warstwa malarska jest zwykle podścielona wapnistą wyprawką węglanową o kryptokrystalicznej (mikrytowej) strukturze, a w jej obrębie znaleźć można tylko pojedyncze, bardzo drobne i dobrze obtoczone ziarenka kwarcu (ryc. 4:6).

Próbka 3 (pc. SWJ-3). Analizie poddano fragment tynku wewnętrznego, który znajdował się we fryzie u podstawy szczytu wschodniego od strony południowej kościoła. Zaprawa ta pokryta jest cienką warstwą malatury o jasnowisniowoczerwonym zabarwieniu. Pod mikroskopem zbadano przekrój poprzeczny zaprawy z powłoką malarską. Badany fragment miał miąższość około 1 cm, a na jego powierzchni zewnętrznej widoczne były dość liczne drobne zagłębienia oraz wydłużone plamy i smużki nieco ciemniejszego barwnika (ryc. 5:1). Na powierzchni wewnętrznej badanego fragmentu przeważają partie jasnoszare o strukturze średnioziarnistej, nierównoziarnistej, które w częściach peryferycznych często pokrywają ciemnoszare, drobnociarniste lub pylaste produkty deterioracji (ryc. 5:2). Na przekroju poprzecznym widać, że w tle zaprawy dominuje drobnociarnisty szkielet ziarnowy z pojedynczymi, większymi okruchami skał o soczewkowym kształcie (ryc. 5:3).

Podczas obserwacji mikroskopowej można zauważyć, że badana próbka zaprawy posiada drobnociarnistą i równociarnistą strukturę, a jej tekstura jest bezkierunkowa. W szkielecie ziarnowym znajdują się zwykle drobne, bardzo dobrze obtoczone ziarna kwarcowe o fluwialnej proveniencji. Czasem towarzyszą im nieco większe słabo zaokrąglone fragmenty skał o dość zróżnicowanym składzie mineralnym oraz pojedyncze odłupki zwietrzałych skałeni (ryc. 5:4). Wśród nich najczęściej można spotkać: wapienie organogeniczne reprezentujące biomikryty, rzadziej biosparyty z dużą ilością fragmentów części szkieletowych fauny morskiej, drobnociarniste piaskowce glaukonitowe oraz łupki kwarcowo-skaleniove z biotytem. Natrafiono też na pojedynczy, ostrokrawędzisty fragment krzemienia (ryc. 5:5).

Skalenie są reprezentowane w tle zaprawy głównie przez ich odmiany alkaliczne (mikroklin, ortoklaz). Część z nich ma dobrze wykształcone krzyżowe zrosty bliźniacze, a czasem można spotkać tu ślady ich struktur z odmieszaniami (pertytów). Skalenie sodowo-wapniowe (plagioklasy) występują tu znacznie rzadziej. Zwykle spotykane są ich relikty w postaci silnie skaolinizowanych fragmentów tabliczek. Część z nich posiada powyginane pasemka ich zbliźniaczeń albitowych.

Do innych cech petrograficznych tej zaprawy należy zaliczyć znaczącą ilość brunatnych fragmentów skał żelazistych o strukturze aleurytowo-pelitowej. Większość z nich tworzy nieregularne, „rozmyte” plamki lub smużki tkwiące w interstycjach szkieletu ziarnowego i spoiwa zaprawy. Obecność znaczących ilości pylastego pigmentu żelazistego pochodzącego prawdopodobnie z dezintegracji pierwotnych rud darniowych sprawia, że wapniste tło zaprawy uzyskuje barwę oscylującą w różnych odcieniach brązu.

Należy jednak zauważyć, że zmiany wtórne powierzchni zewnętrznej badanej próbki tynku były zbyt zawansowane. Pomimo impregnacji fragmentu balsamem kanadyjskim na gorąco, nie udało się wykonać z niego preparatu mikroskopowego pozwalającego opisać szczegółowo strefę przejścia pomiędzy pobiałą a warstwą malarską w tej próbce.

Próbka 4 (pc. SWJ-4). Ostatnią badaną próbką był fragment tynku wewnętrznego pozyskany z fryzu u podstawy szczytu wschodniego od strony południowej opisywanej budowli sakralnej. Ma on białoszarą barwę i okrągłą, ceglanobrazową wstawkę o średnicy około 5 cm. Zbadano cechy petrograficzne przekroju poprzecznego zaprawy tynkarskiej wraz z fragmentem ceglanej wstawki.

Analizowany fragment wapiennego tynku wewnętrznego otacza kolisty fragment cegły o średnicy około 5 cm, który jest oddzielony od niej wyraźnym rowkiem o szerokości około 3 mm i głębokości około 2 mm. Na wierzchniej powierzchni tynku znajdują się wyraźne ślady (rowki i żłobki) z wygładzania, przeważnie o okrągłym kształcie naśladujące układem brzezi ceglanego krążka. Od spodu znajdują się dość spore fragmenty ceglanego podłoża (ryc. 6:1–2). Na przekroju poprzecznym preparatu mikroskopowego można dostrzec liczne, dobrze obtoczone ziarenka drobnoziarnistego piasku. Miejscami, w tle zaprawy, można też zaobserwować pojedyncze, nieco większe, owalne fragmenty skał oraz sporadycznie grudki niewyrobnionego spoiwa wapiennego (ryc. 6:3).

W obrazie mikroskopowym zaprawy tynkarskiej można zauważyć, że zasadnicza część jej szkieletu ziarnowego ma drobnoziarnistą strukturę, chociaż występują tu czasem pojedyncze ziarna, słabo zaokrąglone fragmenty lub grudki o wielkości frakcji średnioziarnistej. Tekstura jest bezładna. Podstawowym składnikiem mineralnym szkieletu ziarnowego jest kwarc, który tworzy najczęściej bardzo dobrze obtoczone ziarna o kulistym lub owalnym kształcie, chociaż zdarzają się również tu ziarna o „koniczynkowych” zarysach lub z dobrze ukształtowanymi krawędziami o zatokowym lub łobowym przebiegu (ryc. 6:4). Niewielka część ziarn kwarcowych z wypełniacza wykazuje faliste lub sektorowe (mozaikowe) wygaszanie światła. Oprócz kwarcu w opisywanej zaprawie można natrafić na nieco większe, owalne lub

ostrokrawędziste fragmenty kwarcytów (metaarenitów) o strukturze granoblastycznej, z których część ma wyraźnie zaznaczoną teksturę kierunkową. Niektóre z badanych skał metaklastycznych pod względem cech petrograficznych przypominają droбноziarniste i różnoziarniste arenity kwarcowe o spoiwie krzemionkowym. Skały węglanowe są składnikami o niższej frekwencji i najczęściej są to biomikryty zawierające dość sporą ilość pokruszonych skorupki małży.

Podczas obserwacji w powiększeniu natrafiono również na fragment łupka amfibolowego o diablastycznej strukturze (ryc. 6:5) oraz dość spore pojedyncze blaszki biotyту o pomarańczowych barwach interferencyjnych z wyraźnie zaznaczającymi się polami pleochroicznymi wokół nieprzezroczystych wrostków cyrkonu o bezułkowatym kształcie (ryc. 6:6). Oprócz łuszczyków, w wapienistym tle zaprawy ujawniono obecność drobnych ostrokrawędzistych okruchów plagioklazów z dobrze zaznaczonymi polisyntetycznymi pasmami bliźniaczymi oraz lokalnie, niewielkie, owalne strefy zeszklenia tła węglanowego.

Wyniki analiz składu modalnego. Podczas prowadzenia badań planimetrycznych próbek zapraw stwierdzono dość zmienny objętościowy udział procentowy poszczególnych składników mineralnych i spoiwa. Badane zaprawy mają bowiem zróżnicowany stosunek szkieletu ziarnowego (wypełniacza) do zawartości ich węglanowego spoiwa. W większości wypadków objętość spoiwa zmienia się jednak w zakresie 53,3% obj. do 56,6% obj. Wyjątek od tej reguły stanowią próbki SWJ-1 oraz SWJ-1W1, które są wzbogacone w spoiwo, a w przypadku ostatniej z nich udział ten stanowi 70,3% obj. (tabela 1).

Należy w tym miejscu podkreślić, że głównym składnikiem mineralnym wypełniacza jest okruchowy kwarc. Jego objętość zmienia się jednak w dość szerokim zakresie od 18,4% obj. (w próbce SWJ-1W1 wzbogaconej w spoiwo węglanowe) do 34,2% obj. (w próbce SWJ-1W). Istotnym składnikiem wypełniacza zapraw są składniki lityczne (fragmenty skał). Ich zawartość osiąga nawet kilkanaście procent objętościowych (np. w próbkach SWJ-1, SWJ-3 i SWJ-4; tabela 1). W pozostałych próbkach (oznaczonych jako SWJ-1W, SWJ-1W1, SWJ-2) ilość znajdujących się w nich litoklastów nie przekracza kilku procent objętościowych. Skalenie spotykane są we wszystkich próbkach zapraw, lecz reprezentują one jedynie niewielką część objętościową szkieletu. Ilość skaleni nie przekracza tu 2,7% obj. (próbka SWJ-3, tabela 1). Pozostałe składniki akcesoryczne, a w tym m.in. skupienia glaukonitu, pojedyncze ziarna cyrkonu, minerały rudne (nieprzezroczyste) sumarycznie nie stanowią więcej niż kilka dziesiątych procent objętościowych składu analizowanych zapraw. Jedynie próbka SWJ-3 wykazuje ich nieco wyższą zawartość tj. 1,1% obj. (tabela 1).

Wyniki analiz granulometrycznych (uziarnienia). Pomiary cech granulometrii szkieletu ziarnowego badanych zapraw wykazały, że dominują tu składniki frakcji piaszczystej (0,062–2,0 mm). Stanowiły one od 93,94% (próbka SWJ-1W) do 99,28% (próbka SWJ-1W1) ogólnej objętości ziaren znajdujących się w zaprawach (tabela 2, ryc. 7). Udział frakcji pyłowej (0,004–0,062 mm) jest tutaj niewielki, a składniki tej frakcji stanowiły od 0,72% (próbka SWJ-1W1) do 5,05% (próbka SWJ-1W) całkowitej ilości ziaren. Frakcja żwirowa jest tutaj spotykana bardzo rzadko i niewielkie

ilości ziaren o tej wielkości, w granicach do 1%, stwierdzono tylko w próbkach oznaczonych jako SWJ-1W, SWJ-3 oraz SWJ-4 (tabela 2).

Jak to pokazano na histogramach, w obrębie frakcji piaszczystych zdecydowanie dominuje materiał o charakterze piasku średnio- oraz gruboziarnistego (tabela 2, ryc. 7). Zawartość tych frakcji jest zwykle w granicach kilkudziesięciu procent, przy czym należy odnotować, że w próbkach SWJ-1, SWJ-1W, SWJ-1W1 występują one w zbliżonych proporcjach, natomiast w próbkach SWJ-2 i SWJ-3 obserwuje się niewielką przewagę piasku gruboziarnistego nad piaskiem średnioziarnistym (ryc. 7). Odwrotną zależność widać natomiast w przypadku próbki SWJ-4 (ryc. 7). Udział piasku drobnoziarnistego jest zdecydowanie mniejszy i osiąga około kilkunastu procent. Maksymalną jego ilość (20–24% obj.) wykazują próbki SWJ-1, SWJ-2 i SWJ-4 (tabela 2, ryc. 7). Udział frakcji piasku bardzo gruboziarnistego i piasku bardzo drobnoziarnistego nie przekracza tu 10% (tabela 2). Frakcja pyłu gruboziarnistego osiąga wartość maksymalną 5,05% obj. (dla próbki SWJ-1W), a najdrobniejsza spotykana frakcja (pyłu średnioziarnistego) występuje w próbkach SWJ-4 i SWJ-1, gdzie jej udział wynosi odpowiednio: 0,51% i 0,36% (ryc. 7).

Po obliczeniu niektórych szczegółowych parametrów uziarnienia badanych zapraw, według procedury opisywanej przez R.L. Folka i W.C. Warda⁹, można zauważyć, że mediana (tzw. drugi kwartyl) ich szkieletu ziarnowego zmienia się w niewielkim zakresie: od 0,36 do 0,48 mm (tabela 2, ryc. 8). Podobnie kształtują się inne wskaźniki granulometryczne obliczone w oparciu o położenie punktów projekcyjnych na krzywych kumulacyjnych (ryc. 8). Są to: wartość średniej średnicy oraz wysortowanie. Parametry te mieszczą się odpowiednio w zakresach: 1,08–1,12 Phi oraz 1,09–1,13 Phi. Jedyny wyjątek odnotowano w przypadku próbki oznaczonej jako SWJ-1W, gdzie wartość średniej średnicy wynosi 1,70 (tabela 2, ryc. 8). Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, że w szkielecie ziarnowym badanych zapraw przeważa piasek średnioziarnisty, o słabym wysortowaniu.

Pomimo obserwowanych różnic w udziale poszczególnych frakcji ziarnowych w poszczególnych próbkach, na podstawie przebiegu krzywych kumulacyjnych można stwierdzić, że uziarnienie szkieletu ziarnowego badanych próbek nie wykazuje dużych odstępstw i reprezentuje dość jednolitą grupę. Może to wskazywać na podobną recepturę i technologię przygotowywania zapraw podczas wykonywania tynków wewnętrznych na ścianie prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie.

Interpretacja wyników analiz derywatograficznych. Do badań termicznych wytypowano trzy próbki zapraw budowlanych: SWJ-1W, SWJ-2 i SWJ-4 oraz jedną próbkę wiśniowoczerwonej warstwy malarskiej (?) znajdującej się na próbce SWJ-4. Uzyskane wyniki badań derywatograficznych przedstawiono na rycinach 9–12, a zestawienie ilości ubytku masy, wyrażonego w procentach wagowych dla typowych zakresów temperaturowych, przedstawiono w tabeli 3.

W świetle uzyskanych wyników analiz termicznych można zauważyć, że próbki oznaczone jako SWJ-1W, SWJ-4, SWJ-2 mają podobny przebieg krzywych: wagowej

⁹ Folk, Ward 1957, 14.

(TG), jej pierwszej pochodnej (DTG) oraz pierwszej pochodnej przepływu ciepła (DDSC – ryc. 9–11). Do temperatury około 100°C notuje się stosunkowo niewielką i powolną utratę masy połączoną z słabym efektem endotermicznym zaznaczonym na krzywej DDSC w postaci szerokiego, choć płytkiego ugięcia. Jest to związane z procesem oddawania wody niezwiązanej (higroskopijnej).

W przypadku próbek: SWJ-1W oraz SWJ-2 opisywane wyżej ugięcia wyraźnie kontynuują się powyżej 100°C, co można interpretować jako efekt dysocjacji termicznej niewielkich ilości gipsu¹⁰. W próbce SWJ-4, tuż po przekroczeniu temperatury 100°C, widoczny jest dość dobrze zaznaczony efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze 121°C. Zakładając, że do temperatury 200°C zanotowana utrata masy jest wyłącznie spowodowana reakcją rozpadu gipsu, ilość tego składnika dla badanych próbek nie przekracza 1% wag. Tak niewielka ilość gipsu w zaprawie wskazuje, że przypuszczalnie jest to składnik o wietrzeniowym pochodzeniu, powstały wskutek wtórnych przemian spoiwa węglanowego¹¹.

W przedziale 200–600°C jedyny, dobrze zaznaczony (na krzywej DDSC) efekt termiczny ma miejsce w temperaturze 570°C. Jednocześnie trzeba zaznaczyć, że temu efektowi termicznemu nie odpowiada żaden proces zmiany masy próbki. Można go zatem zinterpretować jako wynik procesu przemiany polimorficznej kwarcu niskotemperaturowego w kwarc wysokotemperaturowy¹². W opisywanym wyżej przedziale temperaturowym na krzywej DTG widoczne są je niewielkie zafalowania, a w tym w zakresie 200–300°C, w pobliżu 350°C oraz w interwale: 400–500°C. Ten ostatni pik jest przypuszczalnie efektem rozpadu termicznego śladowych ilości magnezytu¹³, będącemu składową spoiwa badanych próbek¹⁴.

Pozostałe dwa efekty wagowe mogą być rezultatem dysocjacji termicznej uwodnionych węglanów magnezu (hydromagnezyt, nesquehonit)¹⁵, również obecnych w ilościach śladowych. Są to typowe (wraz z powyżej opisanym magnezytem) składniki zapraw powietrznych, opartych na wapnie zawierającym obok wodorotlenku wapniowego podrzędne ilości wodorotlenku magnezowego. Ten ostatni składnik podczas reakcji wiązania zaprawy przechodzi początkowo w opisane wyżej formy uwodnione węglanów, a z czasem rekrystalizuje do formy bezwodnej, czyli magnezytu. Niestety, z uwagi na fakt, że te drobnodispersyjne, uwodnione węglany występowały w badanej próbce w bardzo niewielkich ilościach, nie udało się oznaczyć ich cech morfologiczno-optycznych za pomocą tradycyjnej mikroskopowej analizy petrograficznej w świetle przechodzącym.

Niewielka utrata masy w zakresie 200–600°C, kiedy mają miejsce opisywane reakcje, wskazuje, że ilość faz magnezowych nie przekracza tu kilku procent wagowych. Wspomniane efekty termiczne również można interpretować jako efekt dysocjacji

¹⁰ Földvári 2011.

¹¹ Martínez-Ramírez et al. 1997, 780.

¹² Földvári 2011.

¹³ Földvári 2011.

¹⁴ Bruni et al. 1998, 162.

¹⁵ Bruni et al. 1998, 163.

termicznej niewielkich ilości wodorotlenków żelaza, najprawdopodobniej o składzie zbliżonym do getytu lub lepidokrokitu¹⁶.

Największa utrata masy, powiązana jednocześnie z silnym efektem endotermicznym, zachodzi powyżej 600°C. Jest to typowa reakcja dysocjacji termicznej węglanu wapniowego¹⁷, stanowiącego główny składnik spoiwa próbek. Jego ilość obliczona na podstawie utraty masy powyżej 600°C dla badanych próbek mieści się w zakresie 33–39% wag.

Nieco odmienny charakter przebiegu krzywych na termogramie przedstawia próbka wiśniowoczerwonej powłoki malarskiej (?) (SWJ-4; ryc. 12). Podobnie, jak w wypadku wyżej opisanych próbek, w temperaturze do 100°C zachodzi reakcja oddawania wody higroskopijnej. W przedziale temperaturowym 105–200°C ma miejsce (podobnie jak w wyżej opisanych próbkach) reakcja dehydratacji gipsu¹⁸. Jednak efekty termiczny i wagowy są tutaj znacznie silniejsze, a obliczona ilość tego składnika (na podstawie utraty masy) wynosi 52% wag. Tak wysoka zawartość może wskazywać na to, że jest to składnik pierwotny, choć ze względu na miejsce pobrania materiału (powierzchnia zewnętrzna) może on mieć charakter wtórny (wietrzeniowy) lub pochodzić z późniejszej rekonstrukcji tynku. W przedziale 200–600°C można zaobserwować tu również szereg efektów. Przykładowo, w temperaturze około 300°C widać relatywnie gwałtowną utratę masy próbki, pomimo tego, że na krzywej DDSC nie widać istotnego efektu termicznego (ryc. 12). Kolejny efekt wagowy ma swe maksimum na krzywej TG w temperaturze około 480°C. Z efektem tym związany jest dobrze widoczny efekt endotermiczny na krzywej DSC, z maksimum około 478°C. Ten ostatni pik jest przypuszczalnie efektem rozpadu magnezytu¹⁹, który stanowił jeden ze składników węglanowego spoiwa. Odpowiadająca temu procesowi utrata masy rzędu 2,4% wag. w przeliczeniu na „czysty” magnezyt daje wartość około 4,5% wag. (ryc. 12). Wcześniej opisywana reakcja może być zatem spowodowana dysocjacją uwodnionych form magnezytu. Przy założeniu, że do malowania zastosowano pigment żelazowy (np. zawierający hematyt), nie jest wykluczone, że uległ on przekształceniu do formy uwodnionej (wodorotlenków Fe). W takim przypadku składnik ten powinien występować jednak w ilości kilkunastu (a nie kilku) procent wagowych.

Na opisywanym diagramie (ryc. 12), w przedziale 600–800°C zachodzi reakcja dysocjacji termicznej węglanu wapniowego²⁰ znajdującego się w spoiwie zaprawy. Na podstawie utraty masy próbki (w tym zakresie temperatur) znajdującą się tam ilość kalcytu można wyliczyć na około 23% wag.

Na analizowanym termogramie, w zakresie powyżej 900°C obserwujemy wyraźny efekt endotermiczny oraz efekt utraty masy (ryc.12). Na tym etapie badań trudno go jednoznacznie przypisać konkretnej fazie, choć możliwe, iż jest to efekt rozpadu np.

¹⁶ Földvári 2011.

¹⁷ Földvári 2011.

¹⁸ Földvári 2011.

¹⁹ Földvári 2011.

²⁰ Földvári 2011.

chlorytów żelazowych (szamozyt, thuryngit)²¹ mogących być pierwotnie składnikiem pigmentu ziemnego (ochry) zawierającego hematyt²². W takim przypadku efekty opisane wcześniej jako odpowiadające za proces rozpadu gipsu oraz magnezytu, mogą być również interpretowane jako, odpowiednio: dehydratacja oraz dehydroksylacja kolejnego składnika pigmentów ziemnych, czyli minerałów ilastych²³.

Wyniki badań rentgenograficznych. Badaniom dyfraktometrycznym poddano trzy próbki powłok malarskich. W zbiorze tym znalazły się: malatura o zabarwieniu bladowiśniowym (próbka nr 2, pc. SWJ-2; ryc. 6), fragment warstwy malarskiej o ceglanobrazowym zabarwieniu (kolisty obszar z próbki nr 1, pc. SWJ-1; ryc. 7) oraz fragment pokrycia kolistego szarego malunku z próbki nr 1 (pc. SWJ-1W1; ryc. 8).

Na otrzymanym dyfraktogramie próbki SWJ-2 otrzymano dość wyraźne piki pochodzące od kalcytu (01-086-2334 ICDD), kwarcu (01-087-2096 ICDD) oraz gipsu (01-070-0984 ICDD) (ryc. 13). Nie odnotowano tu natomiast refleksów pochodzących od hematytu, realgaru lub wodorotlenków żelaza. Być może wykorzystany barwnik nie miał charakteru krystalicznego i był farbą ziemną o ochrowym charakterze np. wodorotlenkiem żelaza po rozpadzie rudy darniowej lub hematytu. Nie można również tu wykluczyć barwienia zaprawy substancją organiczną (np. krwią bydlęcą lub barwnikiem roślinnym).

Uzyskany rentgenogram pokazuje zespół refleksów obejmujący takie fazy jak: kwarc (01-086-1628 ICDD), kalcyt 00-005-0586 ICDD), gips (00-021-0816) oraz wysokosodowy plagioklaz (albit; 00-041-1480). W świetle uzyskanych wyników można stwierdzić, że do wapnistej wyprawki budującej kolisty obszar o ceglastoczerwonej barwie prawdopodobnie dodawano mączki ceglanej, aby uzyskać jednolite jej zabarwienie na niewielkiej powierzchni. Barwnik ten mógł być dodawany do wierzchniej warstwy zaprawy przez rurkę o średnicy zbliżonej do wielkości uzyskanego kolistego obszaru malowania.

Otrzymany wynik rentgenowskiej analizy fazowej szarej malatury jest podobny, jak w poprzednio opisywanej próbce (ryc. 14). Obecność na rentgenogramie refleksów kalcytu, gipsu kwarcu i skalenia (albitu) odzwierciedla raczej skład fazowy zaprawy i wskazuje na to, że zastosowany barwnik był substancją o amorficznym charakterze. Mogła to być sadza dodawana w niewielkiej ilości do zaprawy, zwęglona mączka kostna lub sproszkowany węgiel drzewny. Dokładne określenie składu fazowego i chemicznego tych drobnodispersyjnych domieszek organicznych wymaga jednak zastosowania innych metod analitycznych wykorzystywanych w oznaczaniu tego rodzaju substancji, np. chromatografii, spektroskopii w podczerwieni (FTIR), oznaczeń składu izotopowego węgla i innych.

Podsumowując, należy podkreślić, że w badanych próbkach powłok malarskich na ich dyfraktogramach (ryc. 13 i 14) odnotowano jedynie refleksy pochodzące od kalcytu, kwarcu, wtórnego gipsu oraz skalenia sodowo-wapniowego o składzie albitu. Nie

²¹ Eastaugh et al. 2004, 499.

²² Földvári 2011.

²³ Eastaugh et al. 2004, 499.

stwierdzono natomiast pików wskazujących na wykorzystywanie pigmentów mineralnych o uporządkowanej ich budowie wewnętrznej.

Uwagi końcowe. Badania mineralogiczno-petrograficzne zapraw tynkarskich i powłok malarskich pochodzących z prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie wykazały, że nie wykazują one większego zróżnicowania cech petrograficznych. Badane zaprawy tynkarskie składają się przeważnie z krzemianowego (czasem wapiennego) wypełniacza oraz węglanowego spoiwa. W składzie wypełniacza dominują ziarna frakcji piaszczystej, uzupełniane przez podrzędnie reprezentowane ziarna frakcji pyłowej. Głównym składnikiem jest kwarc i fragmenty skał (głównie granitoidy i wapień biogeniczne, rzadziej piaskowce, skały krzemionkowe, łupki kwarcowo-skalenkowe i inne). Marginalnie ilościowo są okruchy skaleni, odmian zarówno alkalicznych, jak i sodowo-wapniowych. Całość uzupełniają składniki typowo akcesoryczne, takie jak glaukonit, cyrkon, minerały rudne i inne.

Spoivo wypraw tynkarskich ma charakter węglanowy, jest to mikrokryształiczna masa mikrytowa, stosunkowo jednorodna, zawierająca relatywnie nieliczne skupienia mikrytowe (grudki wapna). Taki charakter spoiwa wskazuje, że do wyrobu zapraw zastosowano stosunkowo dobrze skalcynowane i wysezonowane wapno gazzone. Jego głównym składnikiem jest węglan wapnia (kalcyt), choć wykonane badania termiczne wskazują na obecność niewielkich ilości faz magnezowych, będących węglanami magnezu lub uwodnionymi węglanami magnezu. Ich obecność, choć w niewielkich ilościach, może sugerować że wapno palono ze skał węglanowych, zbudowanych głównie z kalcytu, choć zapewne zawierających niewielkie ilości minerałów w strukturze których wbudowany jest magnez (np. dolomit). Wspomniane wyżej niejednorodności w postaci grudek wapna zapewne reprezentują fragmenty nie w pełni skalcynowanych okruchów surowca węglanowego. Przyczynić się do tego mogła, zapewne panująca lokalnie, zbyt niska temperatura w wapienniku i/lub zbyt krótki czas kalcynacji wapna. Z drugiej strony, w niektórych zaprawach stwierdzono optycznie obecność nieregularnego kształtu przerostów o szklistej strukturze. Te wskazują na zbyt silne wypalenie surowca węglanowego, który jednak obok minerałów węglanowych zawierał przypuszczalnie niewielkie ilości składników krzemianowych, a które wskutek lokalnie zbyt wysokiej temperatury, reagując z powstającym wskutek kalcynacji tlenkiem wapniowym, formowały wspomniane wcześniej struktury o niskim stopniu krystalizacji. Tym niemniej, zarówno przerosty szkliste jak i grudki wapna są stosunkowo nieliczne, co świadczy o zastosowaniu dobrze przygotowanego wapna gazzonego.

Wykonane badania metodą termiczną wypraw tynkarskich wykazały obecność niewielkich ilości gipsu. Składnik ten zapewne ma charakter wtórny, wietrzeniowy, powstający wskutek reakcji zawartych w atmosferze tlenków siarki z węglanowym spoiwem. Wydaje się mało prawdopodobne, aby stanowił on w wypadku zapraw tynkarskich składnik dodany intencjonalnie.

W wypadku powłok malarskich, ze względu na ich formę wykształcenia (niewielka miąższość) wykonano jedynie badania metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Na ich podstawie można stwierdzić, że głównym składnikiem powłok jest kalcyt, zapewne wykształcony w formie mikrytu, podobnie jak ma to miejsce w przypadku podłoży tynkarskich. Istotnym składnikiem jest również gips. Wobec braku dodatkowych

informacji trudno jest jednak w tym przypadku określić genezę tego minerału. Może on stanowić zarówno celowo dodany komponent budulcowy podłoża warstwy malarskiej, jak również być składnikiem wtórnym, powstałym wskutek wietrzenia węglanów wapnia. Jest to tyle uzasadnione, że w porównaniu z niżej umiejscowioną wyprawą tynkarską, powierzchniowa warstwa malarska jest bardziej wyeksponowana na czynniki powodujące przemiany wtórne, stąd prawdopodobnie większa ilość gipsu. Skalenie i kwarc, które są obecne w składzie warstw malarskich, reprezentują zapewne drobne ziarna pochodzące z niżejległej warstwy tynkarskiej. Mało prawdopodobnie jest, aby stanowiły one składnik (wypełniacz) powłoki malarskiej, choć nie jest to całkowicie wykluczone. Co istotne, w żadnej z barwnych warstw malarskich nie udało się oznaczyć metodą dyfrakcji rentgenowskiej minerałów odpowiadających za ich zabarwienie. Stąd można przypuszczać, że zastosowany tu pigment zawierał składniki pochodzenia organicznego, takie jak np. sadza czy węgiel drzewny (szara warstwa malarska). Mogły to być również tzw. pigmenty ziemne, np. ruda darniowa składająca się z getytu lub pył ceglany czy charakteryzujące się nikłym stopniem krystaliczności (czerwona warstwa malarska).

Bibliografia

- Blaeuer C., Kueng A. 2007. Examples of microscopic analysis of historic mortars by means of polarizing light microscopy of dispersion and thin sections. *Materials Characterization* 58, 1199–1207.
- Bruni S., Cariati F., Fermo P., Pozzi A., Toniolo L. 1998. Characterization of ancient magnesian mortars coming from northern Italy. *Thermochimica Acta* 321, 161–165.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T., Siddall R. 2004. *The Pigment Compendium: A Dictionary of Historical Pigments*. Heinemen.
- Folk R.L., Ward W.C. 1957. Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* 27 (1), 3–26.
- Földvári, M. 2011. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest.
- Gradziński R., Kostecka A., Radomski A., Unrug R. 1986. *Zarys sedymentologii*. Warszawa.
- Langer-Kuźniarowa A. 1966. *Termogramy minerałów ilastych*. Warszawa.
- Majewski M. 1996. Ze studiów nad malowanymi dekoracjami elewacji architektury sakralnej Pomorza Zachodniego z przełomu XV i XVI wieku. *Ochrona Zabytków* 4 (195), 413-416.
- Martinez-Ramirez S., Puertas F., Blanco-Varela M.T., Thompson G.E. 1997. Studies on degradation of lime mortars in atmospheric simulation chambers. *Cement and Concrete Research* 27(5), 777–784.
- Middendorf B., Baronio G., Callebaut K., Hughes J. 2000. Chemical-mineralogical and physical-mechanical investigations of old mortars. W: P. Bartos,

C. Groot, J.J. Hughes (red.), *Proceedings of the International RILEM-workshop "Historic mortars: characteristics and tests"*. Paisley, 53–61.

Riccardi M.P., Duminuco P., Tomasi C., Ferloni P. 1998. Thermal, microscopic and X-ray diffraction studies on some ancient mortars. *Thermochimica Acta* 321, 207–214.

STRONY INTERNETOWE

Roduit N. 2014. JMicroVision: Image analysis toolbox for measuring and quantifying components of high-definition images. Version 1.2.2., [dostęp: 25 listopada 2014], < <http://www.jmicrovision.com> >.

Zusammenfassung

Ergebnisse von mineralogisch-petrographischen Untersuchungen von Baumörteln und Anstrichen in der Kirche St. Johannes der Täufer in Stargard

Dieser Beitrag präsentiert die Ergebnisse der mineralogisch-petrographischen Analyse von Mörteln und Malschichten aus dem 15. Jh., die aus dem Presbyterium der Kirche St. Johannes der Täufer in Stargard stammen. Kalkputzmörtel haben in ihrem Korngerüst meist Körner aus sandiger (seltener staubiger) Fraktion. Es dominiert hier abgerundeter Quarz, begleitet durch Bröckchen von Kalkstein (Biomikriten), Granitoiden, Sandsteinen, Feuersteinen und Quarz-Feldspat-Schiefern, Fragmente von alkalischen Feldspäten und Plagioklasen sowie Akzessorien wie Glaukonit, Zirkon und Eisenoxiden. In Bezug auf die granulometrischen Eigenschaften sind die Mörtel homogen, wobei mittelkörnige Fraktionen mit einem hohen Abrundungsgrad und einer sehr schlechten Sortierung vorherrschen. Ergebnisse von thermischen Analysen zeigen, dass es sich um Kalkmörtel mit geringem Eisenoxidanteil handelt, die Spuren von sekundären Kalziumsulfaten und Magnesiumcarbonaten enthalten. Bei diffraktometrischen Untersuchungen an Farbschichten wurden Quarz, Feldspat und Kalzit festgestellt. Aufgrund des feindispersiven Charakters der verwendeten Farbpigmente ist deren organische Herkunft sehr wahrscheinlich. Die Ähnlichkeit der modalen Zusammensetzung und der Mörtelkörnung deutet darauf hin, dass die Handwerker den Mörtel nach einem und demselben Rezept aus lokal vorkommenden Baumaterialien herstellten.

Składnik [% obj.]	Numer próbki					
	SWJ-1	SWJ-1W	SWJ-1W1	SWJ-2	SWJ-3	SWJ-4
Kwarc	22,3	34,2	18,4	33,7	27,6	29,7
Skalenie	2,4	1,1	0,8	1,5	2,7	0,4
Składniki lityczne	10,8	8,9	9,7	7,6	12,0	15,7
Minerały akcesoryczne	0,4	0,6	0,8	0,8	1,1	0,9
Spoivo węglanowe	64,1	55,2	70,3	56,4	56,6	53,3

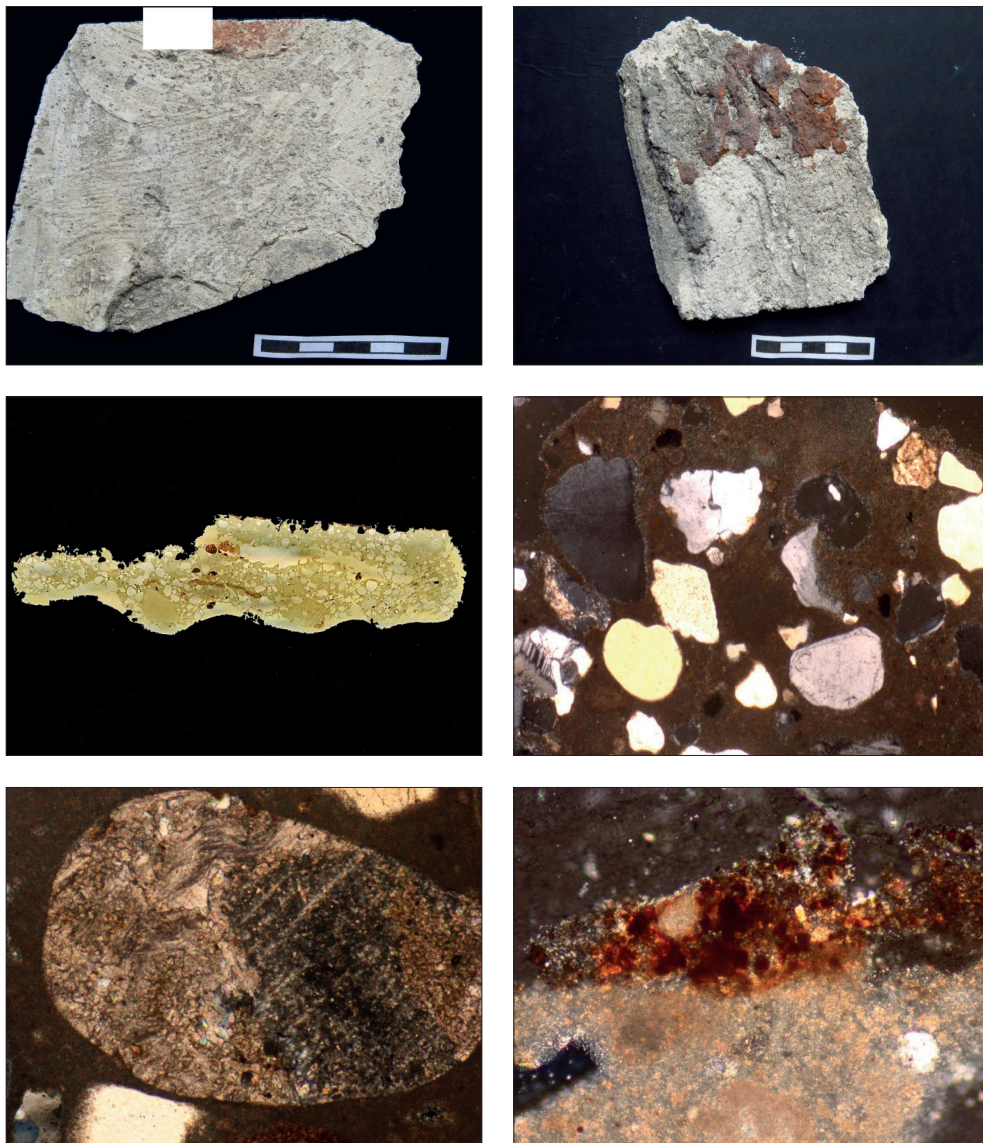
Tabela 1. Skład mineralny szkieletu ziarnowego i udział spoiwa w zaprawach tynkarskich z prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie (w % obj.)

Fracja	Przedziały [mm]	Numer próbki					
		SWJ-1	SWJ-1W	SWJ-1W1	SWJ-2	SWJ-3	SWJ-4
bardzo drobny pył	0,004-0,008	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
drobny pył	0,008-0,016	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
średni pył	0,016-0,031	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36
gruby pył	0,031 - 0,062	1,54	5,05	0,72	3,33	2,00	1,45
bardzo drobny piasek	0,062-0,125	9,23	10,10	6,52	8,33	4,80	3,64
drobny piasek	0,125-0,25	24,10	16,16	18,84	20,00	14,80	20,00
średni piasek	0,25-0,5	27,69	32,32	35,51	23,33	29,6	37,82
gruby piasek	0,5-1,0	30,77	30,30	31,16	40,00	39,2	27,64
bardzo gruby piasek	1,0-2,0	6,15	5,05	7,25	5,01	8,80	8,36
żwir	pow. 2,0	0,00	1,01	0,00	0,00	0,80	0,73
drugi kwartył		0,38	0,36	0,39	0,45	0,48	0,41
wysortowanie		1,16	1,10	1,09	1,13	1,11	1,11
średnia średnica		1,70	1,12	1,08	1,08	1,09	1,10

Tabela 2. Wyniki analizy granulometrycznej wewnętrznych zapraw tynkarskich z prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie (w % obj.)

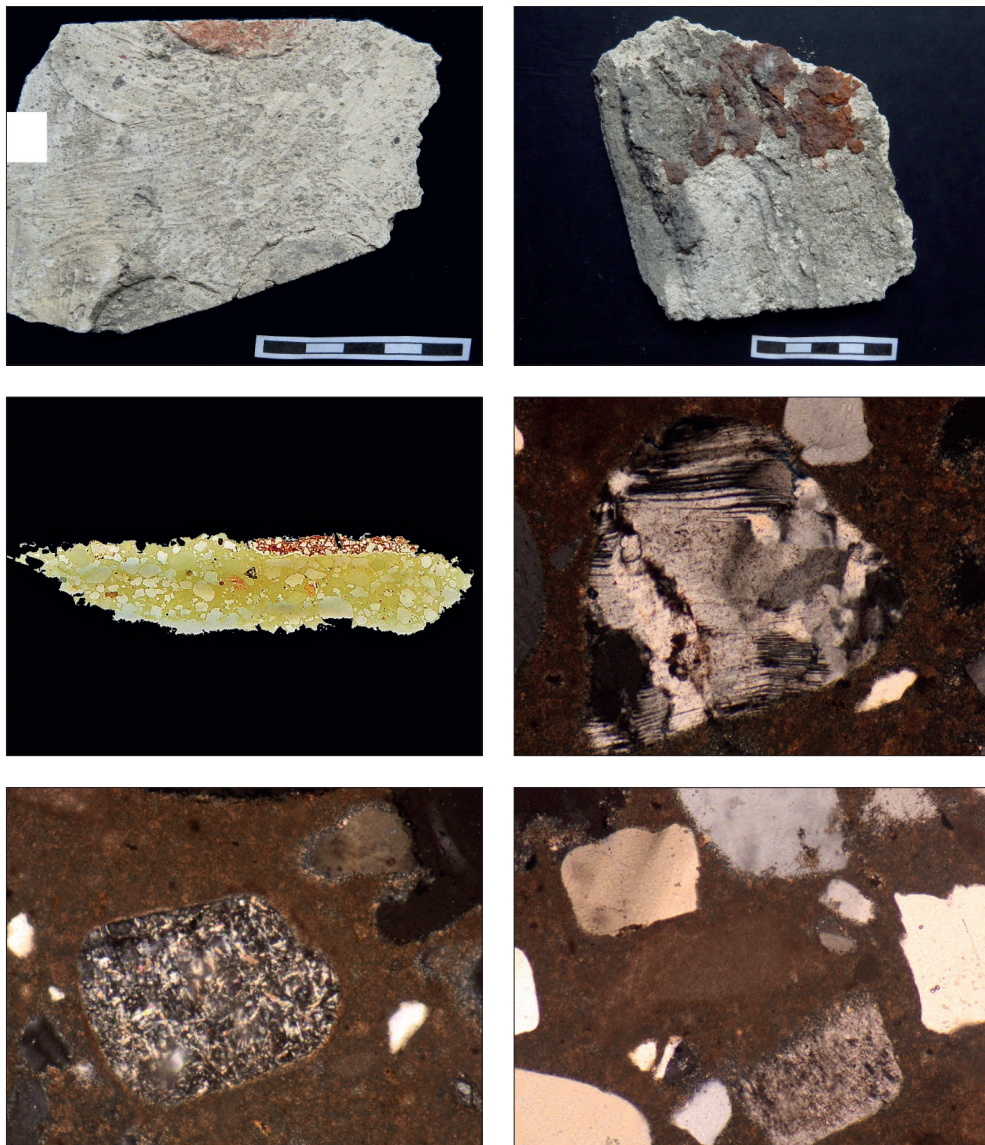
Nr próbki	Strata masy w [% wag.] w zakresie temperaturowym:			
	poniżej 105°C	105-200°C	200-600°C	powyżej 600 °C
SWJ-1W	0,13	0,19	1,98	14,59
SWJ-2	0,14	0,21	2,03	15,11
SWJ-4	0,15	0,26	1,76	17,22
SWJ-4 (warstwa malarska)	0,32	10,89	5,38	15,63

Tabela 3. Strata masy podczas nagrzewania próbek zapraw i warstw pokrycia malarskiego z prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie



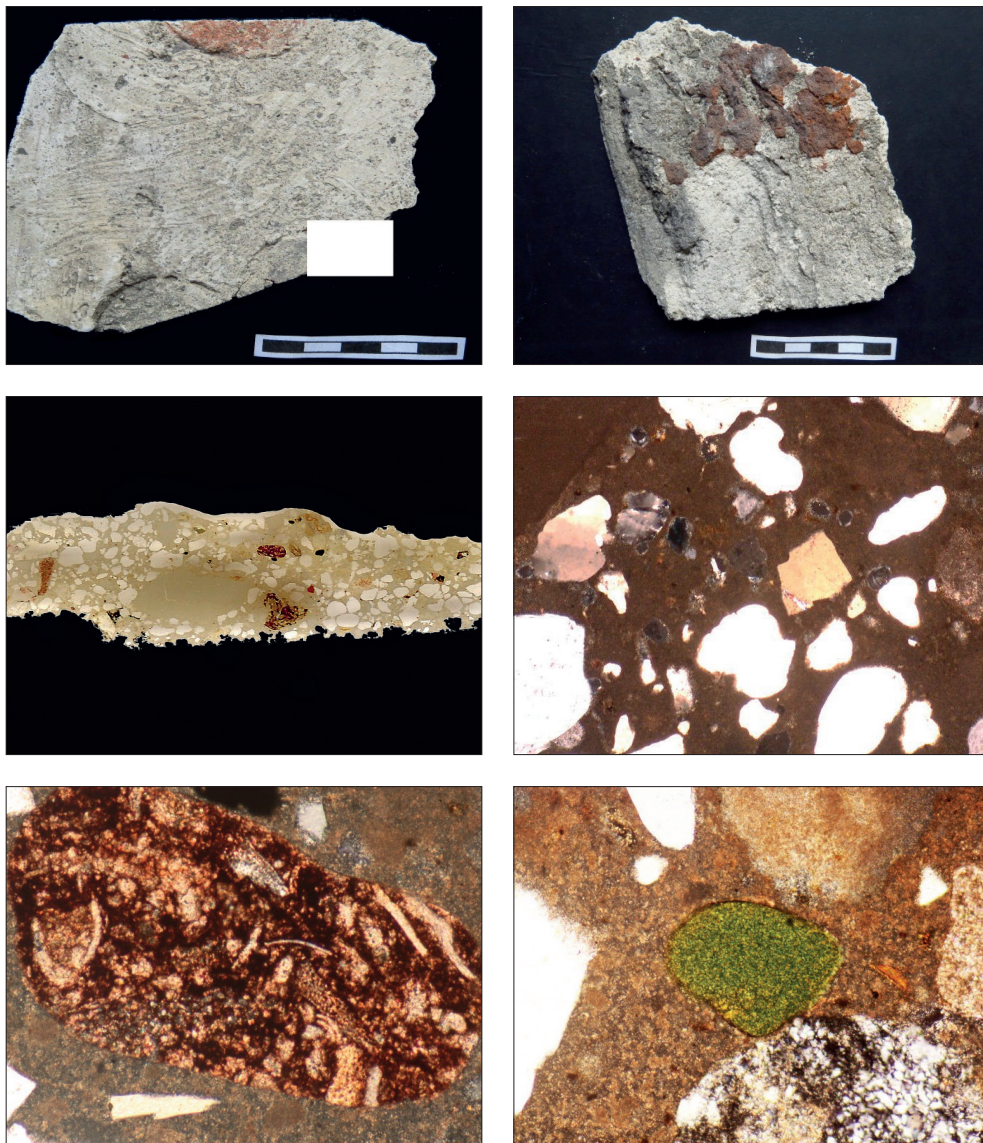
Rycina 1.

1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z miejscem pobrania materiału do badań petrograficznych (próbka SWJ-1)
2. Powierzchnia spodnia zaprawy tynkarskiej z pozostałością ceglanego podłoża (próbka SWJ-1)
3. Skan przekroju poprzecznego fragmentu zaprawy (pc. SWJ-1)
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-1). Mikrofotografia, pow. ok. 40 x, światło spolaryzowane
5. Zaokrąglony fragment tabliczki skaolinizowanego plagioklazu (z fałdkami załamowymi) tkwiący w wapnistym tle zaprawy (pc. SWJ-1). Mikrofotografia, pow. ok. 40 x, światło spolaryzowane
6. Przekrój poprzeczny pozostałości rdzawej powłoki malarskiej na wapnistym tle zaprawy (pc. SWJ-1). Mikrofotografia, pow. ok. 40 x, światło spolaryzowane



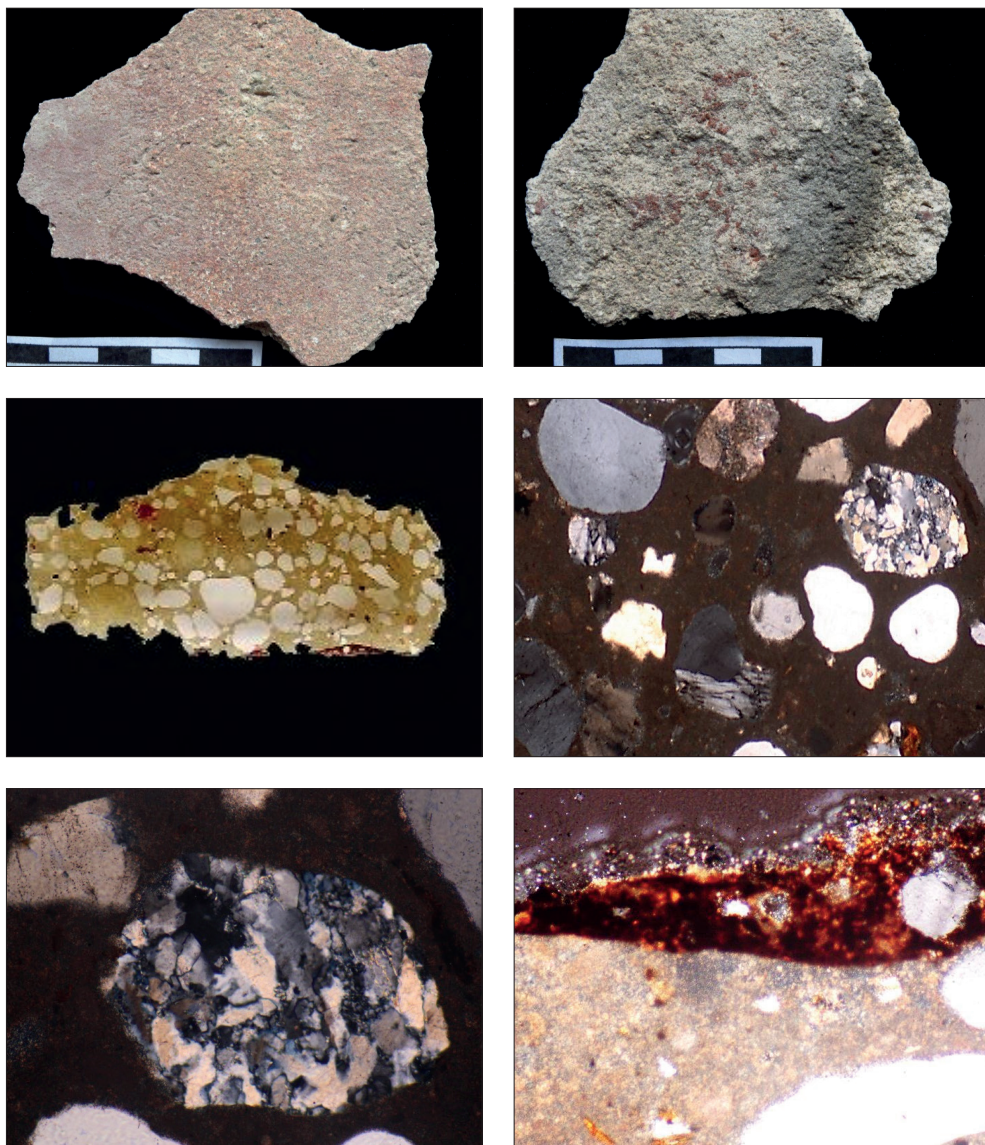
Rycina 2.

1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z miejscem pobrania materiału do badań petrograficznych (próbka SWJ-1a)
 2. Powierzchnia spodnia zaprawy tynkarskiej z pozostałością ceglanoego podłoża (próbka SWJ-1a)
- Ryc. 3. Skan przekroju poprzecznego zaprawy (pc. SWJ-1W). Pow. ok. 10 x.
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-1W). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
 5. Fragment zdeformowanej fałdowo tabliczki plagioklazu tkwiącej w szkielecie ziarnowym zaprawy (pc. SWJ-1W). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
 6. Obtoczone ziarno mułowca w szkielecie ziarnowym zaprawy (pc. SWJ-1W). Mikrofotografia, pow. ok. 60x, światło spolaryzowane



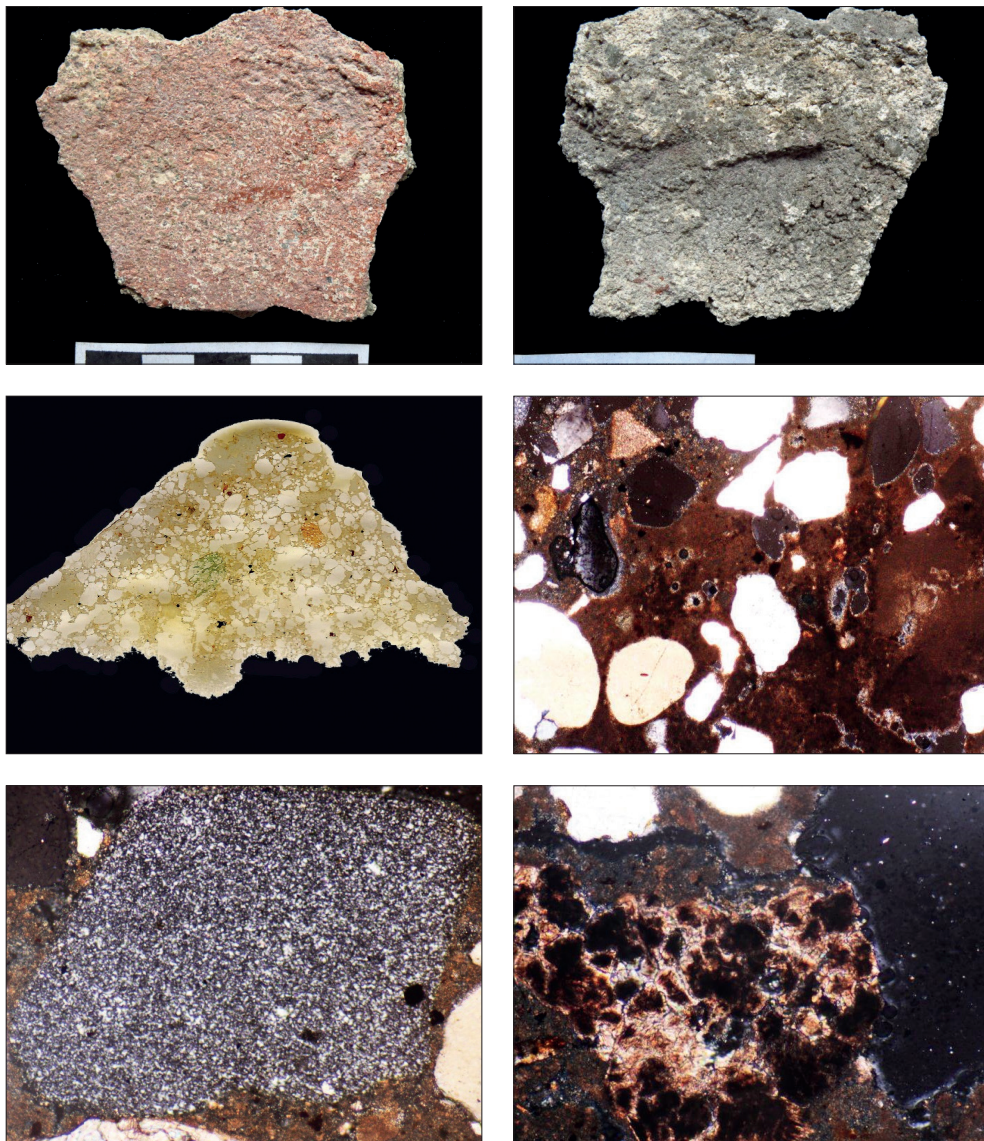
Rycina 3.

1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z miejscem pobrania materiału do badań petrograficznych (próbka SWJ-1)
2. Powierzchnia spodnia zaprawy tynkarskiej z pozostałością ceglanego podłoża (próbka SWJ-1)
Ryc. 3. Skan przekroju poprzecznego zaprawy (pc. SWJ-1W1). Pow. ok. 10 x
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-1W1). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
5. Fragmenty skamieniałości pokryte pylistym pigmentem żelazistym w obrębie wapienia organogenicznego w wapienistym tle zaprawy (pc. SWJ-1W1) Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
6. Ziarno glaukonitu (zielone) tkwiące w wapienistym tle zaprawy (pc. SWJ-1W1). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane



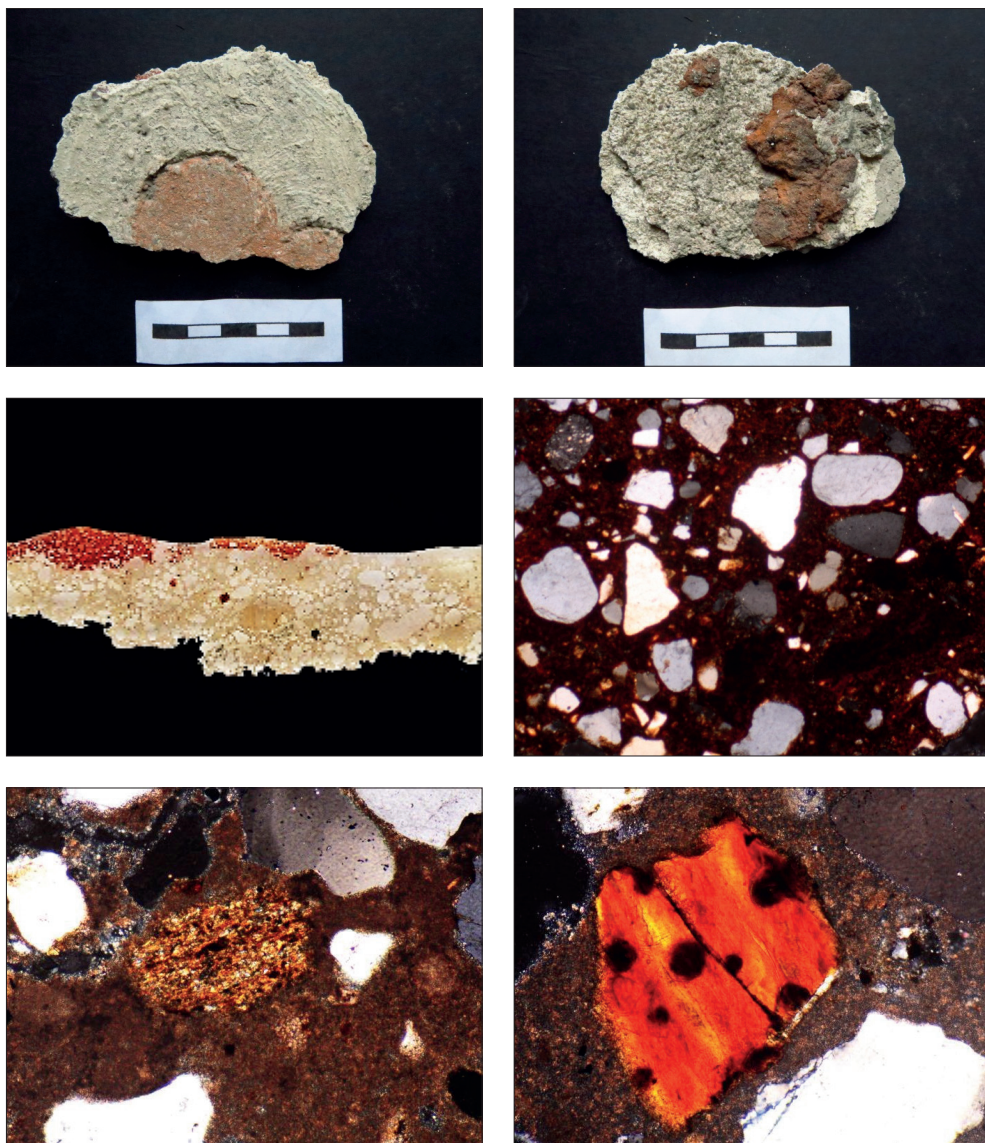
Rycina 4.

1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z pozostałościami warstwy malarskiej (próbka SWJ-2)
2. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z pozostałościami ceglanego podłoża (próbka SWJ-2)
3. Skan przekroju poprzecznego zaprawy (pc. SWJ-2). Pow. ok. 10x
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-2). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
5. Fragment blastomylonitu w szkielecie ziarnowym zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-2). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
6. Przekrój poprzeczny pozostałości powłoki malarskiej na wapienistym tle zaprawy (pc. SWJ-2). Mikrofotografia, pow. ok. 60 x, światło spolaryzowane



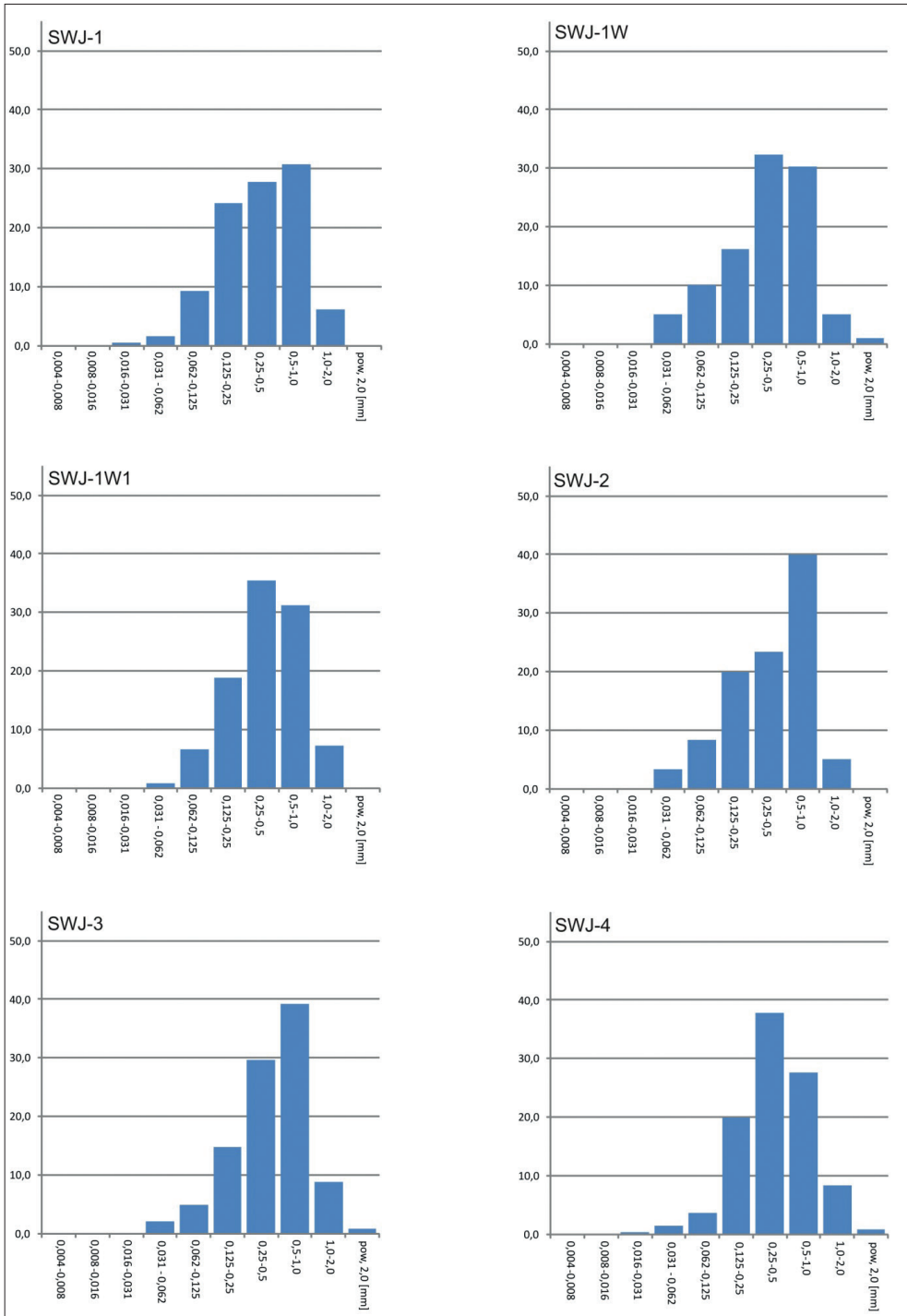
Rycina 5.

1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej z bładowiśniową warstwą malarską (próbka SWJ-3)
2. Powierzchnia spodnia zaprawy tynkarskiej (próbka SWJ-3)
3. Skan przekroju poprzecznego fragmentu zaprawy (pc. SWJ-3). Pow. ok. 10 x
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-3). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
5. Fragment krzemienia w szkielecie ziarnowym zaprawy (pc. SWJ-3). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
6. Fragment „rozmytej” skały żelazistej w wapiastym tle zaprawy (pc. SWJ-3). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane

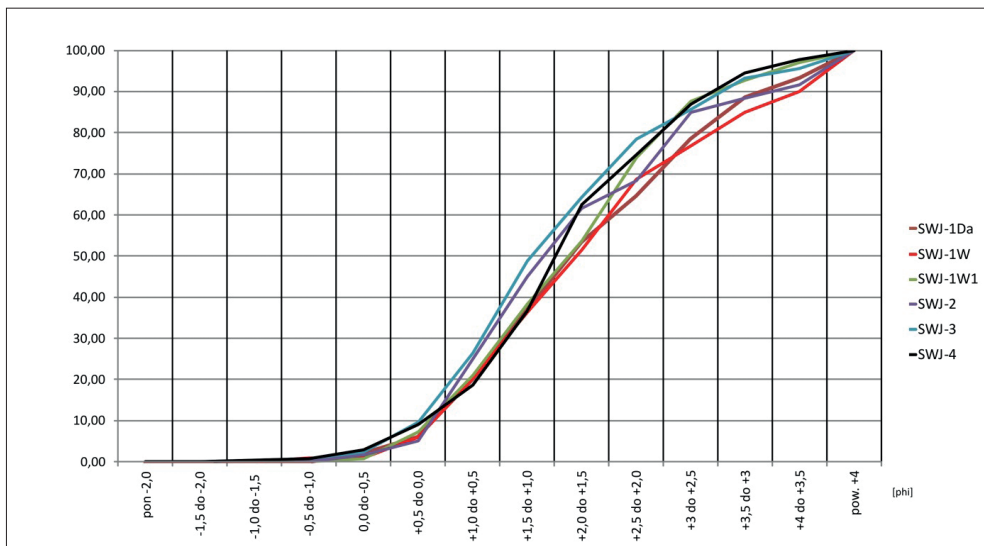


Rycina 6.

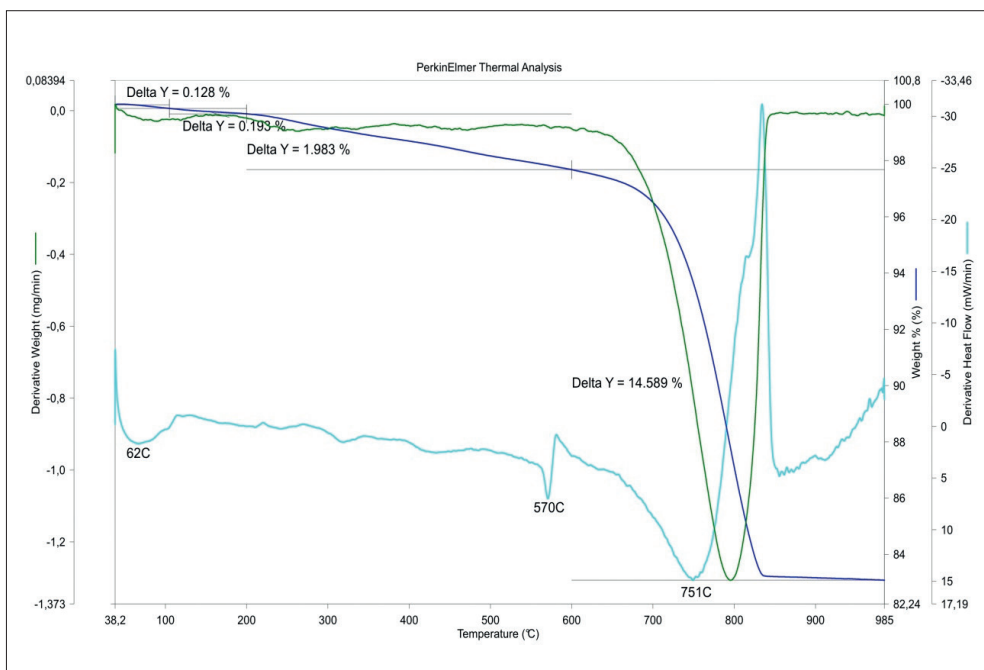
1. Powierzchnia wierzchnia zaprawy tynkarskiej (próbka SWJ-4)
2. Powierzchnia spodnia zaprawy tynkarskiej z pozostałościami ceglanego podłoża (próbka SWJ-4)
3. Skan przekroju poprzecznego fragmentu zaprawy (pc. SWJ-4). Pow. ok. 10 x
4. Szkielet ziarnowy zaprawy tynkarskiej (pc. SWJ-4). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
5. Fragment zmienionego łupka amfibolowego w szkielecie ziarnowym zaprawy (pc. SWJ-4). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane
6. Fragment blaszki biotytu z obwódkami pleochroicznymi w szkielecie ziarnowym zaprawy (pc. SWJ-4). Mikrofotografia, pow. ok. 40x, światło spolaryzowane



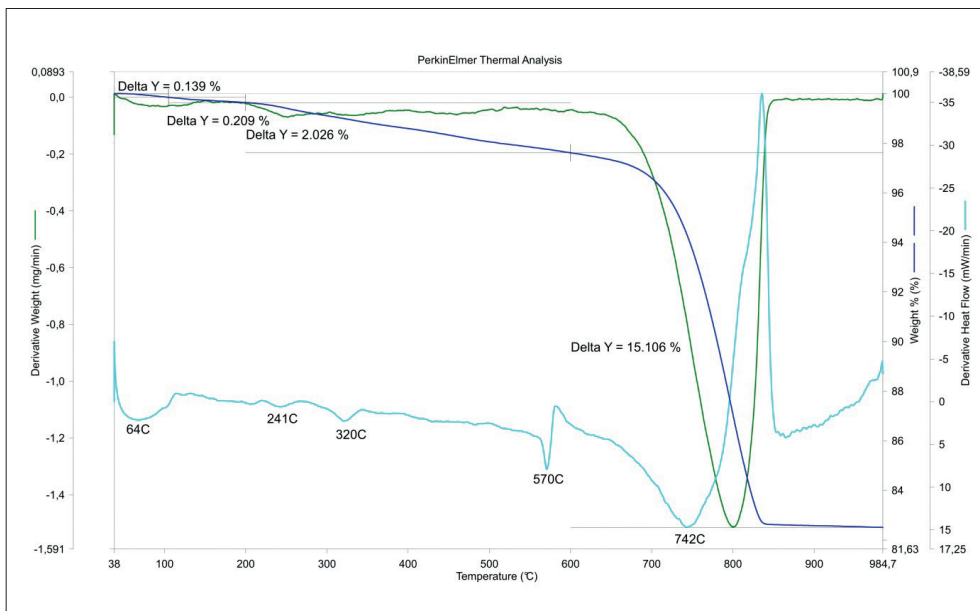
Ryc. 7. Histogramy uziarnienia szkieletu ziarnowego badanych próbek zapraw (w % obj.)



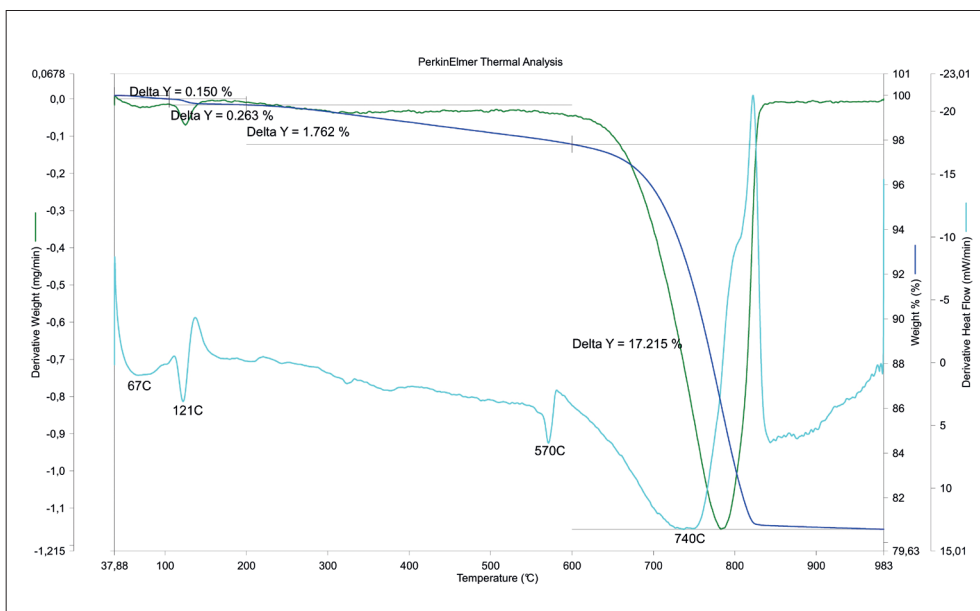
Ryc. 8. Krzywe kumulacyjne uziarnienia zapraw tynków wewnętrznych w prezbiterium kościoła św. Jana Chrzciciela w Stargardzie



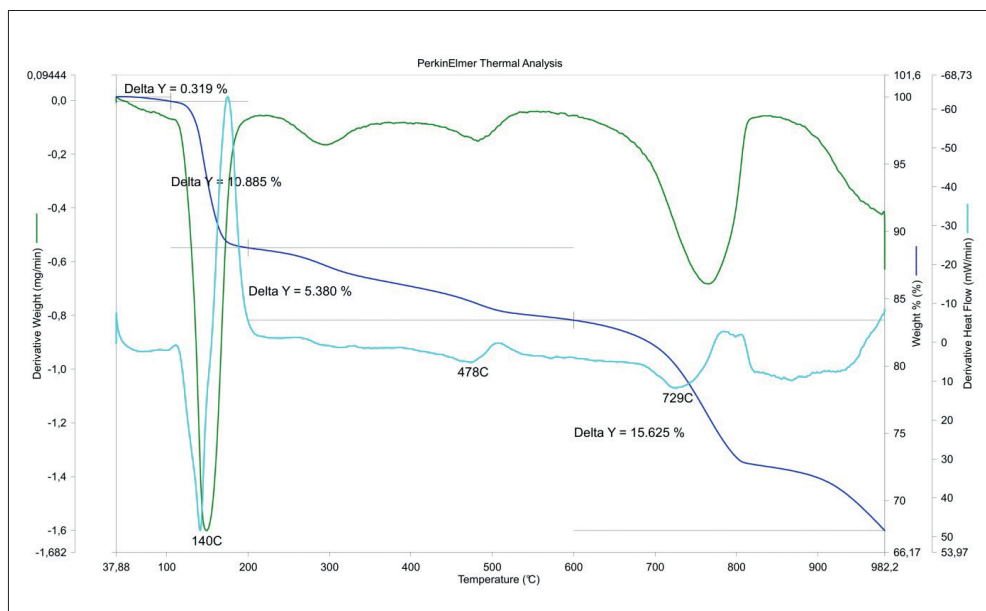
Ryc. 9. Termogram próbki zaprawy SWJ-1W (opis w tekście)



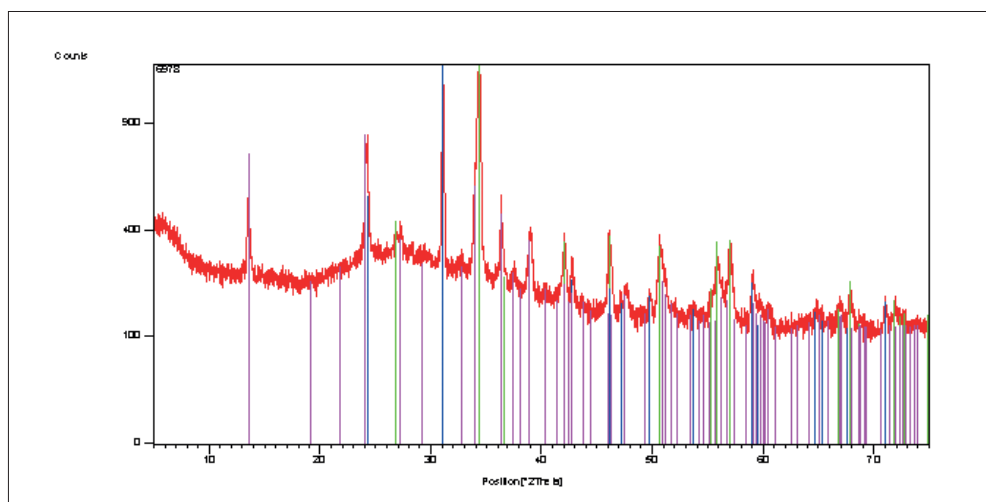
Ryc. 10. Termogram próbki zaprawy SWJ-2 (opis w tekście)



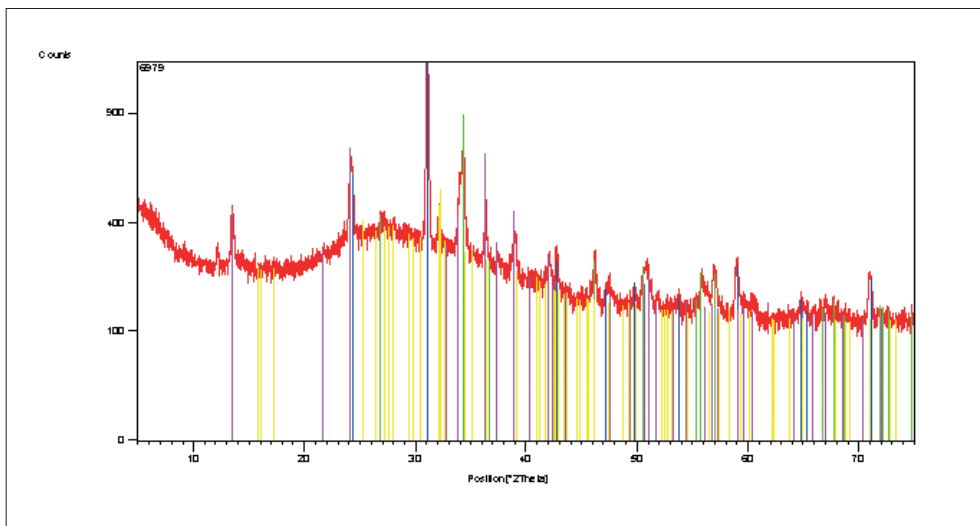
Ryc. 11. Termogram zaprawy z próbki SWJ-4 (opis w tekście)



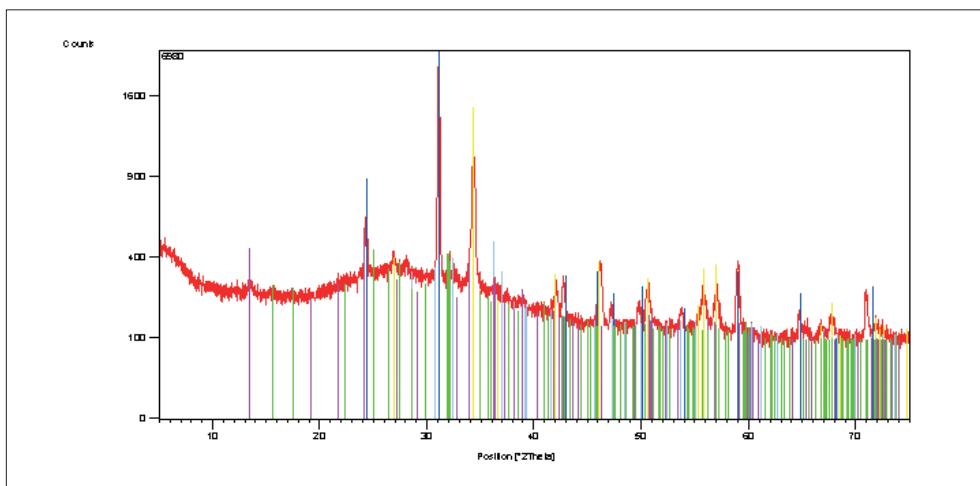
Ryc. 12. Termogram próbki warstwy malarskiej SWJ-4 (opis w tekście)



Ryc. 13. Dyfraktogram materiału pobranego z warstwy malarskiej (SWJ-2) o bładowiśniowym zabarwieniu.
 Zielony: 01-086-2334 ICDD, kalcyt CaCO_3 ; niebieski: 01-087-2096 ICDD, kwarc SiO_2 ;
 różowy: 01-070-0984 ICDD, gips $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$



Ryc. 14. Dyfraktogram materiału pobranego z kolistego obszaru pokrytego warstwą malarską o ceglastobrązowym zabarwieniu (SW-1). Niebieski: 01-086-1628 ICDD, kwarc SiO_2 ; zielony: 00-005-0586, kalcyt CaCO_3 ; różowy: 00-021-0816 ICDD, gips $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; żółty: 00-041-1480 ICDD, albit $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$



Ryc. 15. Dyfraktogram materiału pobranego z warstwy malarskiej pokrywającej kolisty obszar o szarym zabarwieniu (SWJ-W1). Zielony: 01-072-1214, kalcyt CaCO_3 ; różowy: 01-074-1905 ICDD, gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; niebieski: 01-082-0511 ICDD, kwarc SiO_2 ; żółty: 01-071-1156 ICDD, albit $(\text{Na,Ca})\text{Al}(\text{Si,Al})_3\text{O}_8$