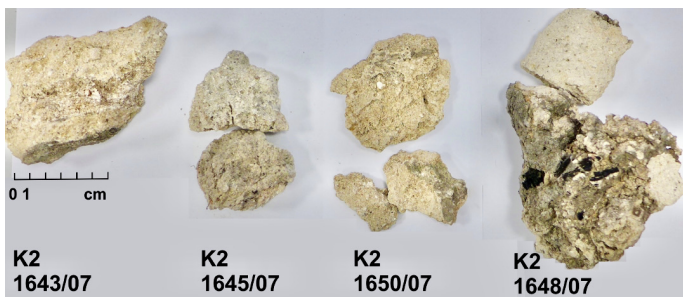


KRUSZWICA. ANALIZA ZAPRAW I FRAGMENTU TYNKU Z FRESKIEM

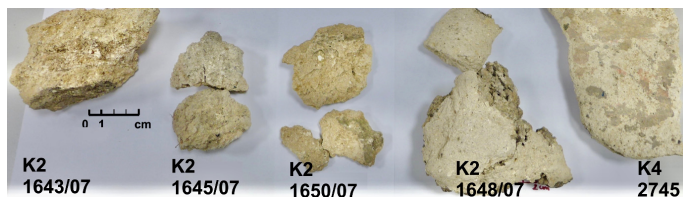
Danuta Michalska

Charakterystykę zapraw (ryc.1, zestawienie 1) oraz fragmentu tynku z Kruszwicy (ryc. 2, zestawienie 2) wykonano w oparciu o obserwacje makroskopowe oraz analizę SEM-EDS. Badania SEM-EDS prowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (Ryc. 3; zestawienie 1) Hitachi S-3700N, z katodą wolframową typu cartridge, przy wykorzystaniu systemu EDS Noran SIX. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM) i analiza elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) została przeprowadzona na Wydziale Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM w Poznaniu. Ustawienia BSE były następujące: napięcie przyspieszające 10-20 kV, apertura 3-4, 30Pa (zestawienia 1 i 2; ryc. 9-14).



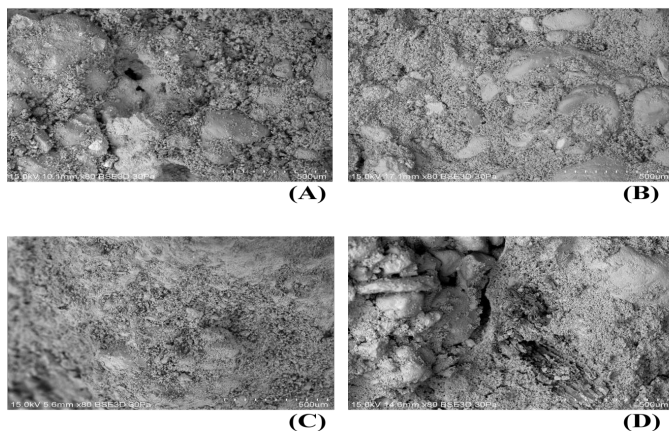
Ryc. 1. Zestawienie zdjęć makroskopowych próbek zapraw z Kruszwicy.

Zaprawy z Kruszwicy mają węglanowy charakter z drobnym kruszywem, pojedynczymi fragmentami tłuczonej cegły oraz z zaznaczającą się obecnością „lime lumps”. Obserwować można zarówno zwietrzelinę na powierzchni próbek jak i wtórną rekrystalizację. W kontekście datowania radiowęglowego, w przypadku zapraw z Kruszwicy, gdzie wpływ środowiska wyraźnie odbija się na stanie zachowania i postaci tych próbek, do pomiaru ^{14}C zdecydowanie bardziej niż spoiwo węglanowe nadają się fragmenty węgla drzewnych, (występujące m.in. w próbce K2, 1648/07, ryc.1; oraz dużo drobniejsze fragmenty w powierzchniowej warstwie tynku K4, 2745).



Ryc. 2. Zestawienie zdjęć makroskopowych próbek zapraw z Kruszwicy wraz z próbką tynku (K4, nr inwentarza 2745).

W obrębie wszystkich badanych próbek (ryc. 2) mamy do czynienia ze spoiwem o charakterze węglanowym. Widoczna jest częściowa rekrystalizacja spoiwa. Szkielet ziarnowy stanowi piasek kwarcowy, kwarcowo-skalenkowy, lokalnie występują fragmenty skał węglanowych. W próbce 1650 stwierdzono obecność gipsu.



Ryc. 3. Obserwacje w skaningowym mikroskopie elektronowym, powiększenie x 80. Zestawienie wszystkich analizowanych próbek, (A) Próbka 1643/07, (B) Próbka 1645/07, (C) Próbka 1648/07, (D) Próbka 1650/07.

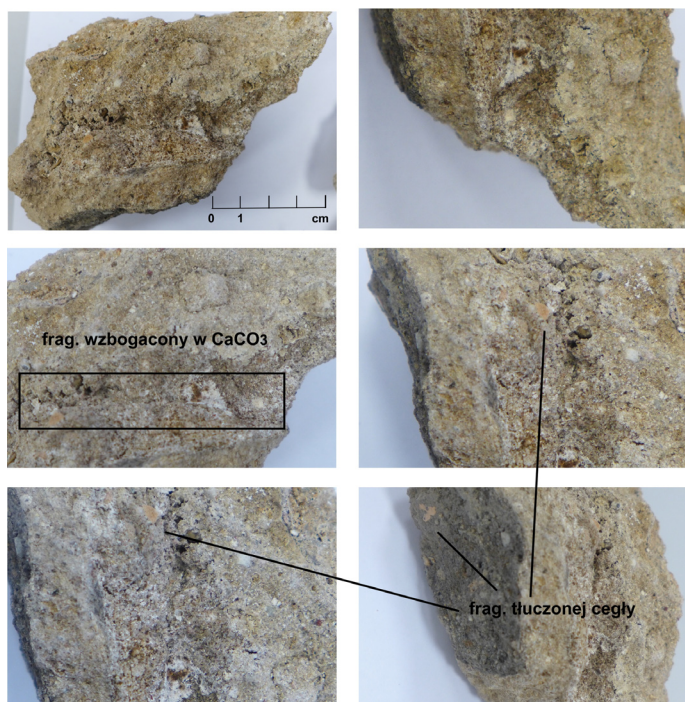
Obraz makroskopowy

Zaprawa K2, 1643/07

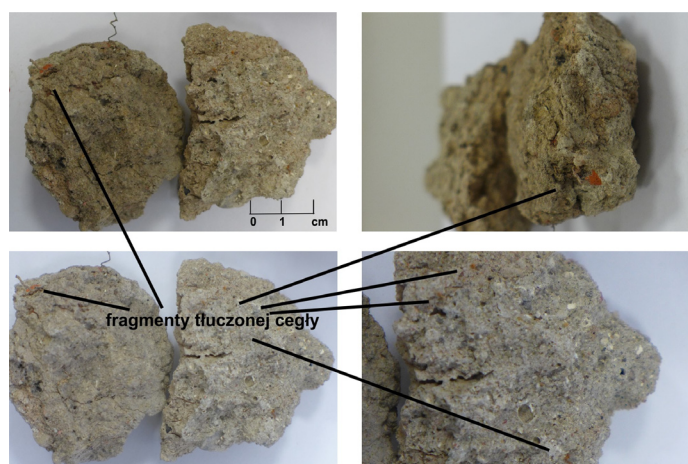
Zwietrzały fragment zaprawy 1643/07 (ryc. 4), ze śladami wtórnej krystalizacji; zaprawa o barwie żółta-wo-brązowej; kruszywo drobne, pojedyncze ziarna do 5mm; większość nie przekracza 2-3 mm. Występują pojedyncze „lime lumps”, oraz drobne fragmentami tłuczonej cegły maksymalnie wielkości 4mm (w najdłuższej osi). Wyraźna jest także cienka warstwa wzbogacona w CaCO_3 .

Zaprawa K2, 1645/07

Zaprawa 1645/07 (Ryc. 5) jest bardziej szara w stosunku do 1643/07 oraz 1650/07; kruszywo drobne 2-3 mm. Widoczne są drobne fragmenty tłuczonej cegły oraz drobne, kuliste formy „lime lumps” o średnicy około 2mm. Zaprawa wyraźnie zwietrzała, miejscami poprzerastana korzonkami; pojawiają się także ślady wyschniętej gliny.



Ryc. 4. Zaprawa 1643/07; obraz makroskopowy.



Ryc. 5. Zaprawa K2, 1645/07.

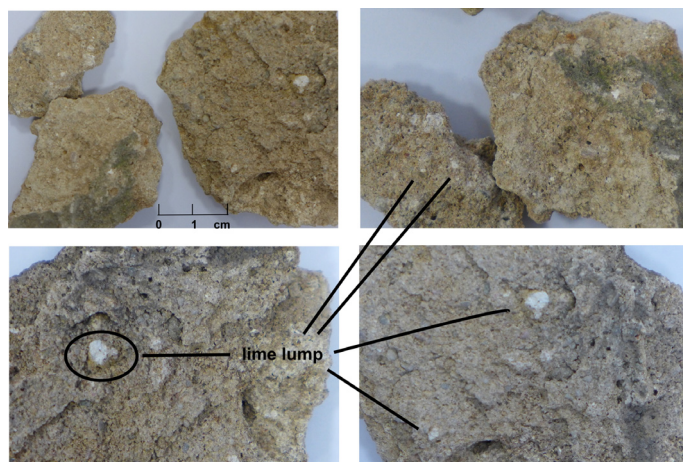
Zaprawa K2, 1650/07

Zaprawa 1650/07 (ryc. 6) o barwie żółtawo – brązowej, nieco zbliżona do K2, 1643/07. Obecność licznych „lime lumps” średnicy około 2 mm, pojedyncze fragmenty do 4 mm. Widoczne ślady rekrytalizacji, oraz zielonkawo- szara zwietrzelina.

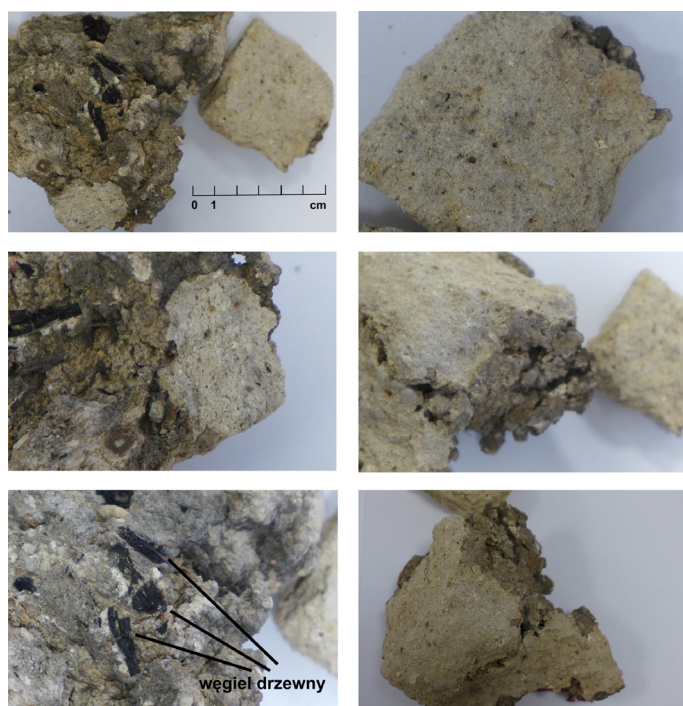
Zaprawa K2, 1648/07

Zaprawa 1648/07 (ryc. 7) o jasnej barwie, szaro-kremowej, nieco zbliżonej do barwy tynku K4, 2745/07. Posiada bardzo drobne kruszywo, liczne „lime lumps”, oraz ślady rekrytalizacji na powierzchni. W obrębie zaprawy występują także fragmenty węgla drzewnych – wielkości do 2 cm. W kontekście datowania radiowęglowego, w przypadku zapraw z Kruszwicy, gdzie wpływ wilgoci wyraźnie odbija się na stanie tych pró-

bek, do datowania zdecydowanie bardziej niż spoiwo węglanowe nadają się fragmenty węgla drzewnych.



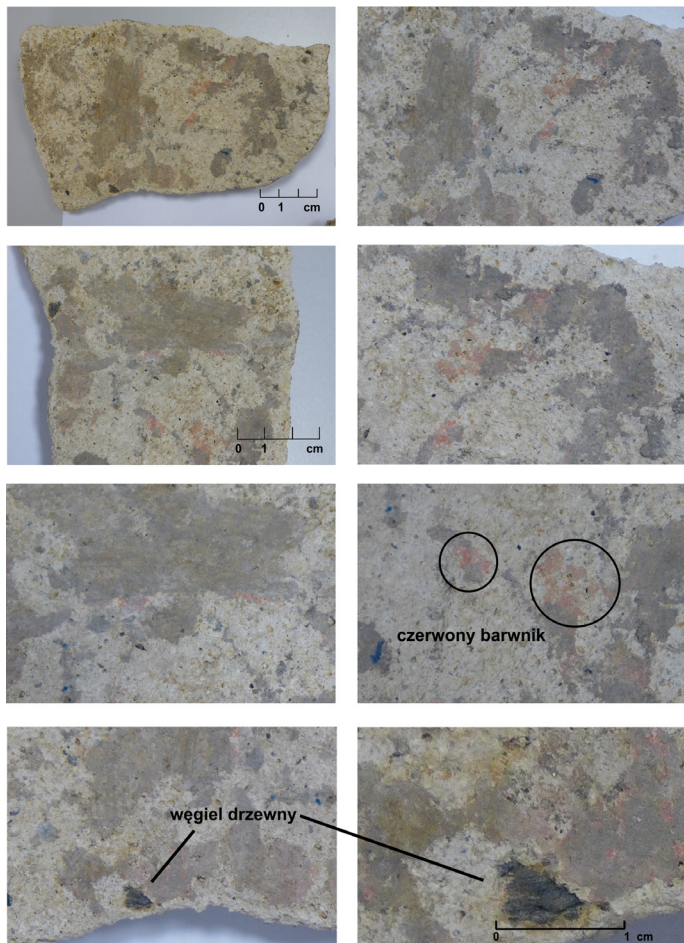
Ryc. 6. Zaprawa K2, 1650/07.



Ryc. 7. Zaprawa K2, 1648/07.

Tynk, K4,2745

Jasny, beżowy tynk K4,2745 (Ryc. 8-11) z pojedynczymi, drobnymi formami „lime lumps” oraz fragmentami węgli drzewnych. Na powierzchni – słabo zachowane fragmenty fresku, o wyraźnie czerwonym zabarwieniu.



Ryc. 8. Tynk z freskiem, K4, 2745.

Obserwacje SEM EDS próbek zapraw

Próbki wybranych spoiw węglanowych poddano obserwacjom w skaningowym mikroskopie elektronowym oraz analizom chemicznym z zastosowaniem spektrometru EDS. Obserwacje prowadzono przy ustawieniach parametrów technicznych mikroskopu ustalonych w ramach prac testowych. Dla każdej z próbek wykonane zostały analizy spoiwa i kruszywa poprzez zarówno analizę punktową, jak i mapping czyli przestrzenne rozmieszczenie pierwiastków w obrębie badanego fragmentu.

Próbka 1643/07 pochodzi z wykopu VA, z budowli kamiennej. Posiada szkielet ziarnowy składający się z dobrze obtoczonych ziaren. Ich średnice wahają się od 224 μm do największych, osiągających około 1,5 mm (ryc. 9) W obrębie spoiwa zauważyć można częściową rekrystalizację. Uzyskane wyniki analizy EDS wskazują na wę-

glanowy charakter spoiwa (ryc. 9). Charakterystyczny dla wszystkich fragmentów tej próbki jest wysoki pik żelaza i manganu. Wyraźnie zarysowany jest również pik Si.

Taki skład chemiczny powierzchni badanej próbki wskazuje na węglanowy charakter spoiwa oraz kwarcowy charakter kruszywa.

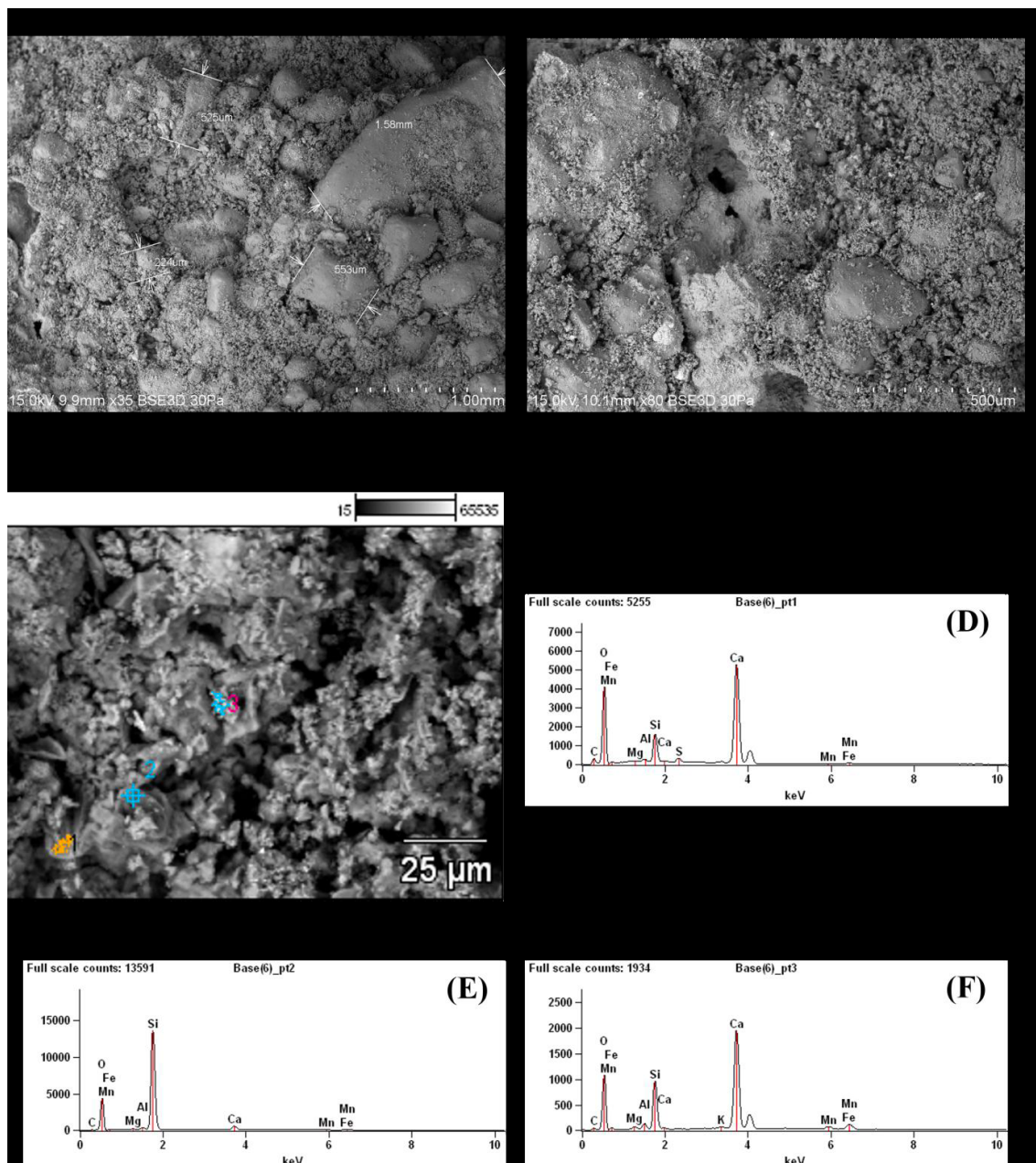
Próbka 1645/07 pochodzi z wykopu VA, z najniższego poziomu muru. W obserwacjach z użyciem SEM-EDS widoczne jest zróżnicowanie ziaren, zarówno pod względem średnicy, jak i kształtu. Najdłuższe osie ziaren wynoszą od 126 μm do 731 μm (ryc. 10), ziarna są zróżnicowane również pod względem kształtu. Dominują ziarna o kształcie zbliżonym do elipsoidalnego, występują również ziarna kuliste. Ziarna są z reguły dobrze obtoczone (ryc. 10). Zaprawa ma węglanowy charakter z piaskiem kwarcowo - skaleniowym w obrębie kruszywa.

Próbka 1648/07 pochodzi z wykopu IVB, z lica muru. Próbka ma miejscami charakter zbliżony bardziej do tynku niż zaprawy (ryc. 11) W obrębie tej próbki wyraźnie widać ślady rekrystalizacji spoiwa (ryc. 11).

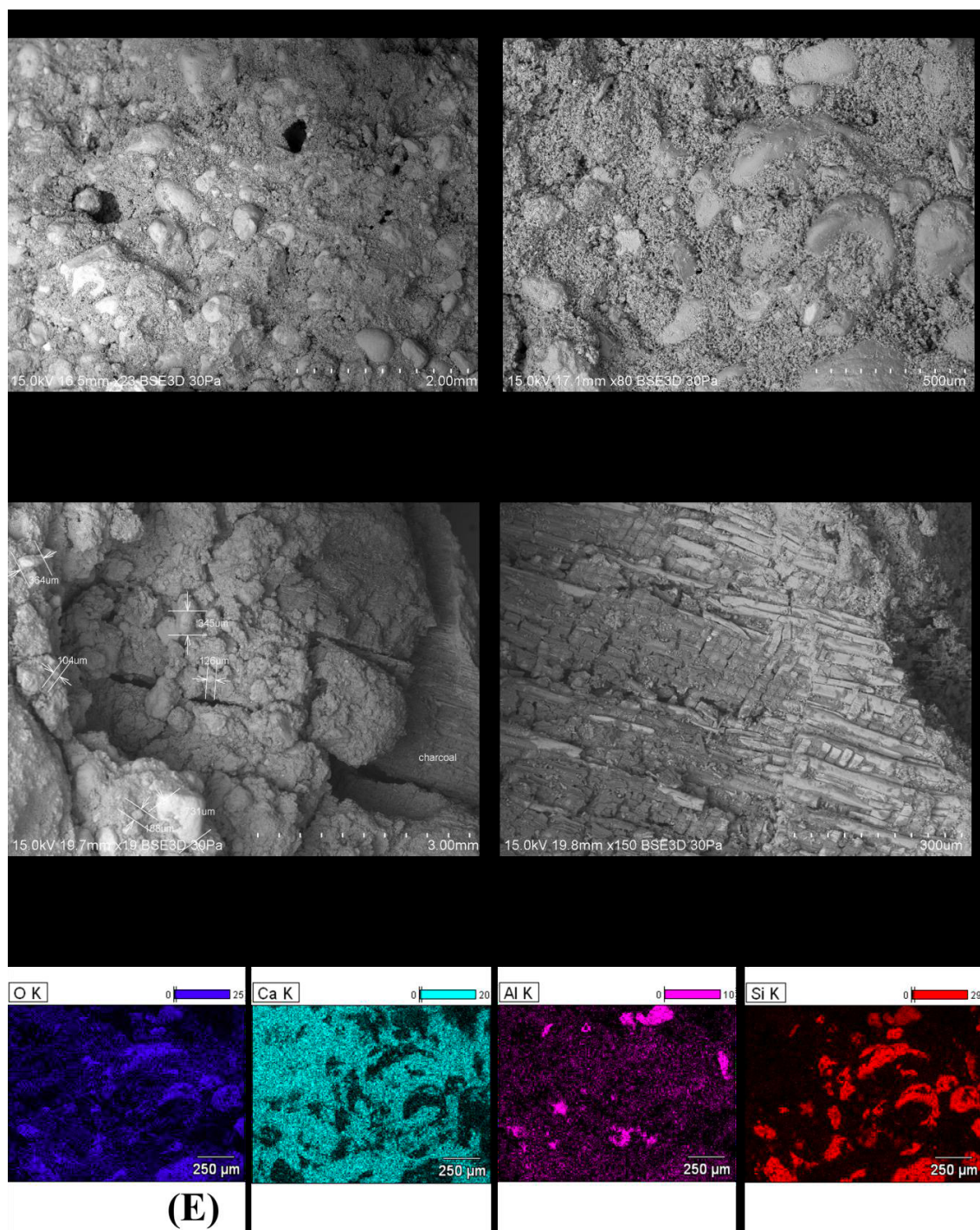
Próbka 1650 pochodzi z wykopu XXX, warstwy II, piwnicy 3. Próbki są częściowo zwiędzniętymi fragmentami zapraw, wielkości od 3 do 10 cm, szarej barwy. Barwa wykazuje pewną zmienność przestrzenną, mogącą być interpretowaną jako część zewnętrzna (bardziej zielonkawa) i część wewnętrzna (bardziej szara). Makroskopowo widoczne są w próbkach ślady rekrystalizacji spoiwa, występują także zanieczyszczenia w postaci drobnych korzonków. Szkielet zaprawy stanowią ziarna kruszywa o średnicach maksymalnie 5mm. Analizy wykonane dla tej próbki (ryc. 12) wskazują, iż ziarna kruszywa stanowią głównie kwarc, skalenie oraz pojedyncze fragmenty ceramiki, spoiwo natomiast ma charakter węglanowy.

Zestawienie 1. SEM-EDS zapraw z Kruszwicy

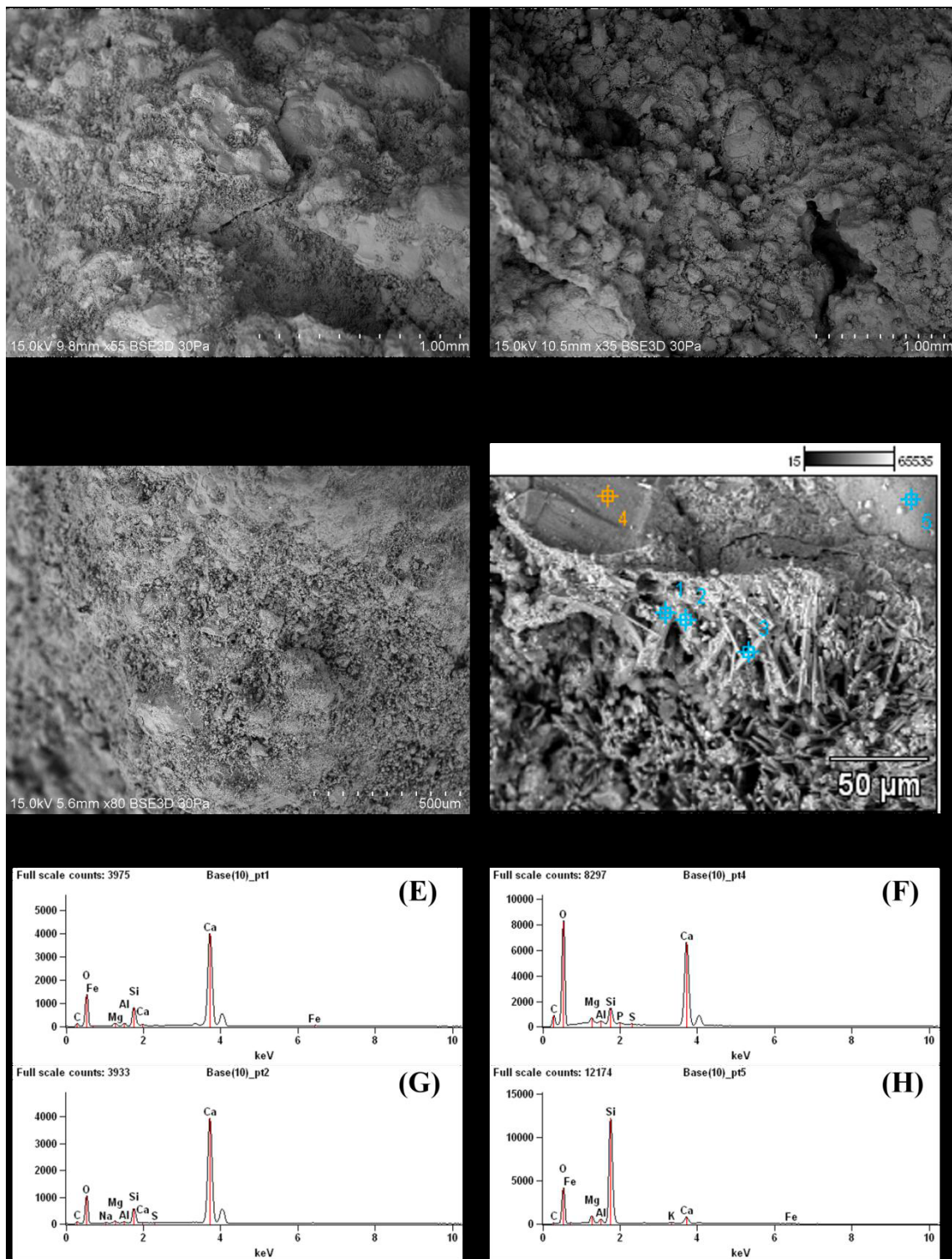
Wybrane zdjęcia i analizy SEM-EDS



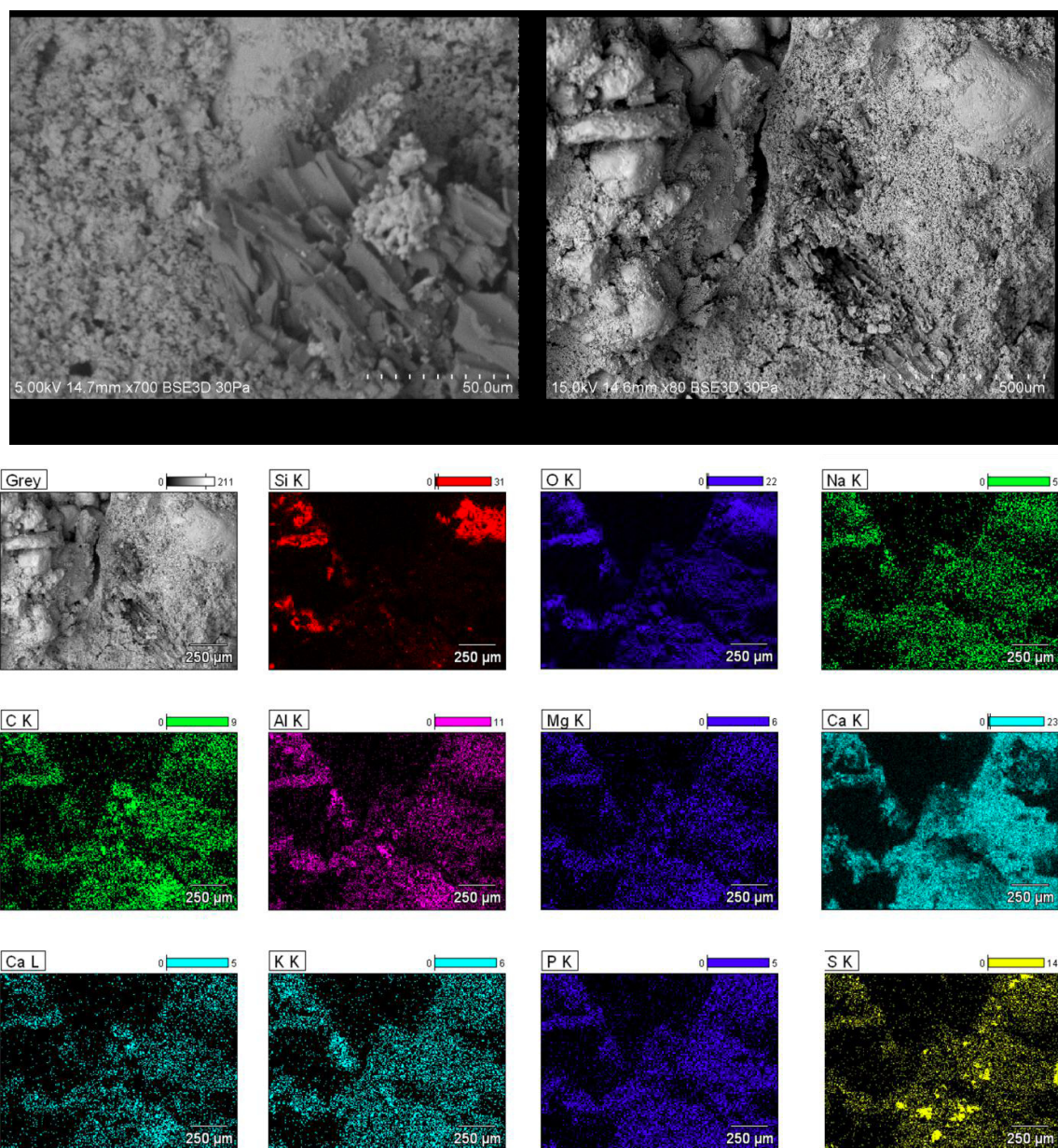
Ryc. 9. Obserwacje SEM-EDS próbki 1643/07. (A) powiększenie x80, widoczne ziarna kruszywa i spoiwo, (B) powiększenie x35, pomiar najdłuższych osi ziaren, (C) wybrany obszar spoiwa, powiększenie x850, widoczne punkty analizy EDS (D-F) skład chemiczny próbki w wybranych punktach, zaznaczonych na zdjęciu C.



Rycina 10. Obserwacje SEM-EDS próbki 1645/07, (A) powiększenie x23, widoczne ziarna kruszywa i spoiwo (B) powiększenie x80, (C) powiększenie x19, pomiary najdłuższych osi ziaren, węgiel drzewny (zaznaczony na zdjęciu *charcoal- węgiel drzewny*); (D) powiększenie x150, fragment węgla drzewnego, (E) Analiza EDS, rozmieszczenie przestrzenne wybranych pierwiastków dla zdjęcia B.



Rycina 11. Obserwacje SEM-EDS próbki 1648/07. (A) powiększenie x55, widoczne ziarna kruszywa i spoiwo, (B) powiększenie x35, nagromadzenie ziaren szkieletu, charakter tynku, (C) powiększenie x80, widoczna rekrytalizacja w obrębie spoiwa, (D) powiększenie x850, kryształy z rekrytalizacji spoiwa na krawędzi ziarna (E-H) skład chemiczny próbki w wybranych punktach, zaznaczonych na zdjęciu D.



Ryc. 12. Obserwacje SEM-EDS dla próbki 1650, (A) powiększeniu x700, widoczny fragment organiki (B) powiększenie x80, widoczne ziarna, spoiwo i fragment organiki (C) Analiza EDS dla zdjęcia B, mapowanie pierwiastków.

Zestawienie 2. Tynk z Kruszwicy

Tynk z freskiem Kruszwica

K4, Nr inw. 2745

Wykop XXXII

Lokal 231-247N; 74-88W

Nr planu 742/62; 1.IX.1962

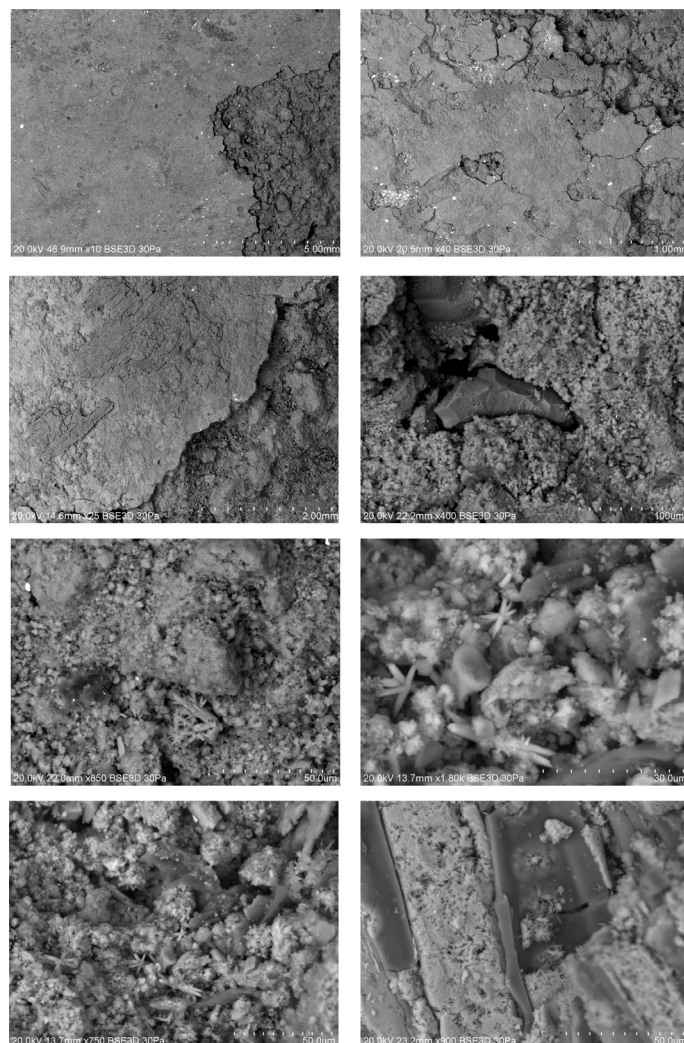
Opis makro i mikroskopowy:

Jasny tynk K4, 2745 (ryc. 8-11; zestawienie 1) o węglanowym charakterze, barwa jasno-beżowa, struktura zwięzła, bardzo drobne kruszywo, ziarna kruszywa rzadko przekraczające w najdłuższej osi 100 μm . Występują pojedyncze fragmenty „lime limps” oraz węgielki drzewne bardzo niewielkich rozmiarów. Na powierzchni tynku widoczne są ślady fresku, o barwie czerwonej. Są to niewielkie miejsca zabarwione na czerwono, w szerszych miejscach kolor ten przechodzi w ciemno szary z odcieniem brązu.

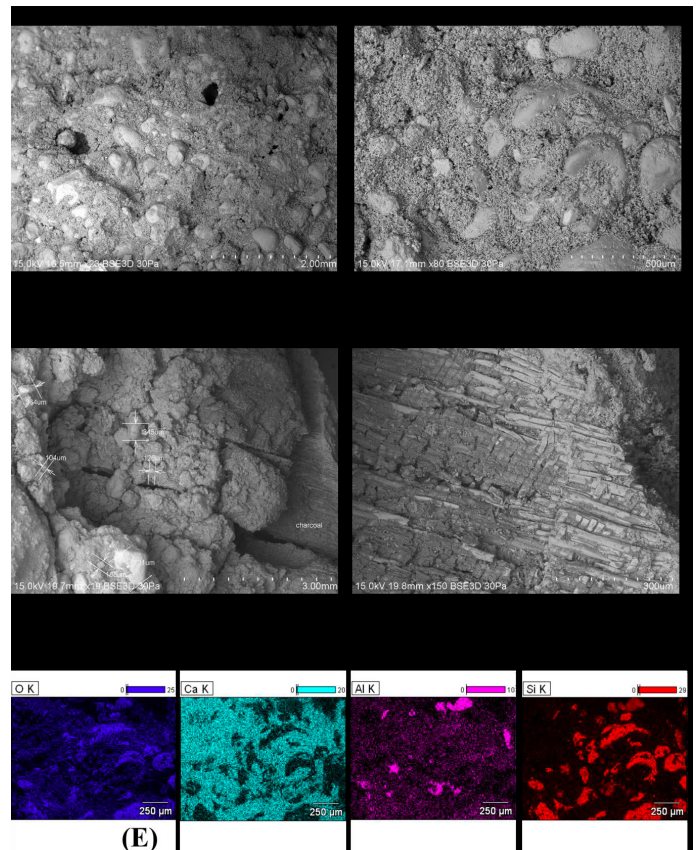
Badania przy użyciu mikroanalizatora EDS wykryły obecność powszechnie stosowanego we freskach ściennych w okresie rzymskim czerwonego pigmentu, cynobru (HgS).

Poza śladami czerwonego pigmentu na fragmentach fresku widoczne były także szare obszary. Śledząc literaturę, można przypuszczać, iż są to efekty przemian stosunkowo nietrwałego w kontakcie ze światłem i określonymi warunkami środowiskowymi - pigmen-

tu mineralnego. Początkowo przypisywaną wyłącznie roli światła przemianę α -cynobru do czarnej postaci β -cynobru, współcześnie wiąże się także z obecnością chloru. Prowadzone naukowe eksperymenty potwierdzają, ogromną rolę w zmianie zabarwienia światła, wilgoci, oraz obecności jonów chloru. Chlor odgrywa bardzo dużą rolę w procesie ciemnienia poprzez tworzenie światłoczułych związków chlorków rtęci (KOGELMAN NEIMAN et al., 2015).



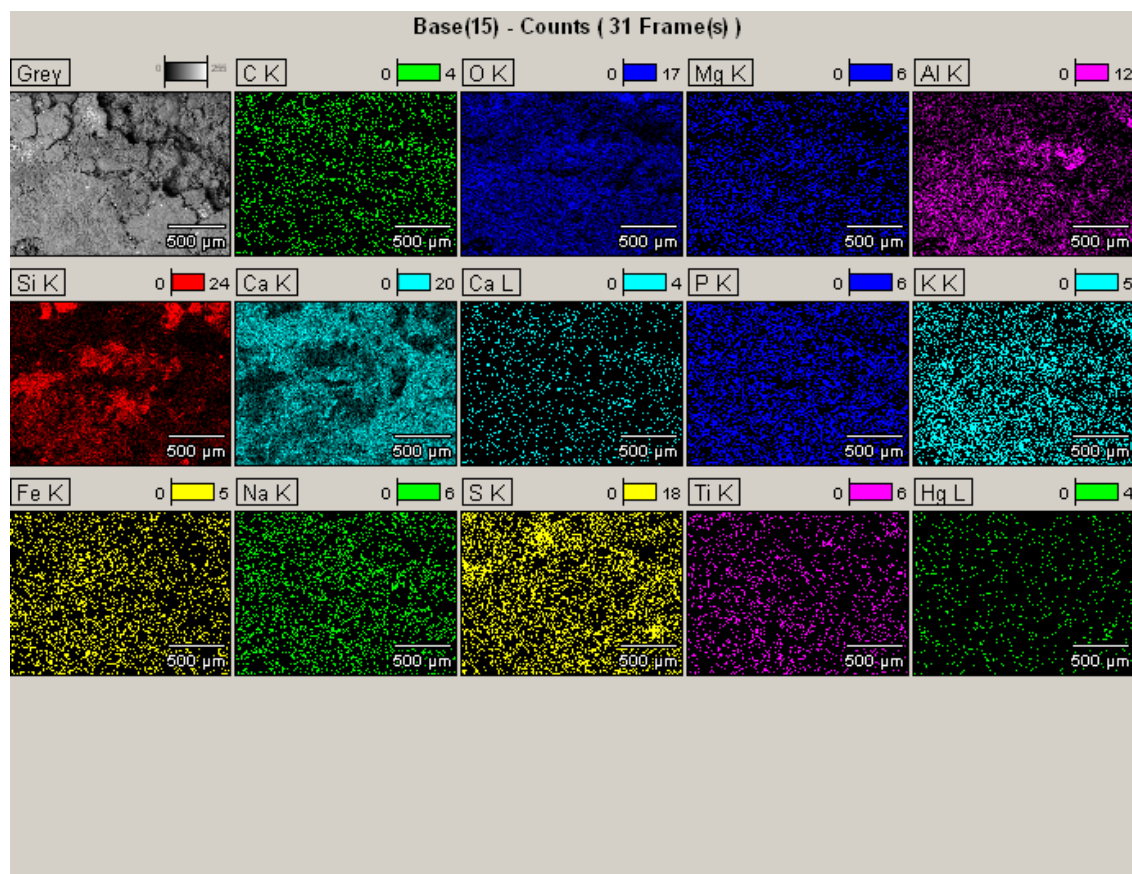
Ryc. 13. Tynk K4, 2745; warstwa powierzchniowa.



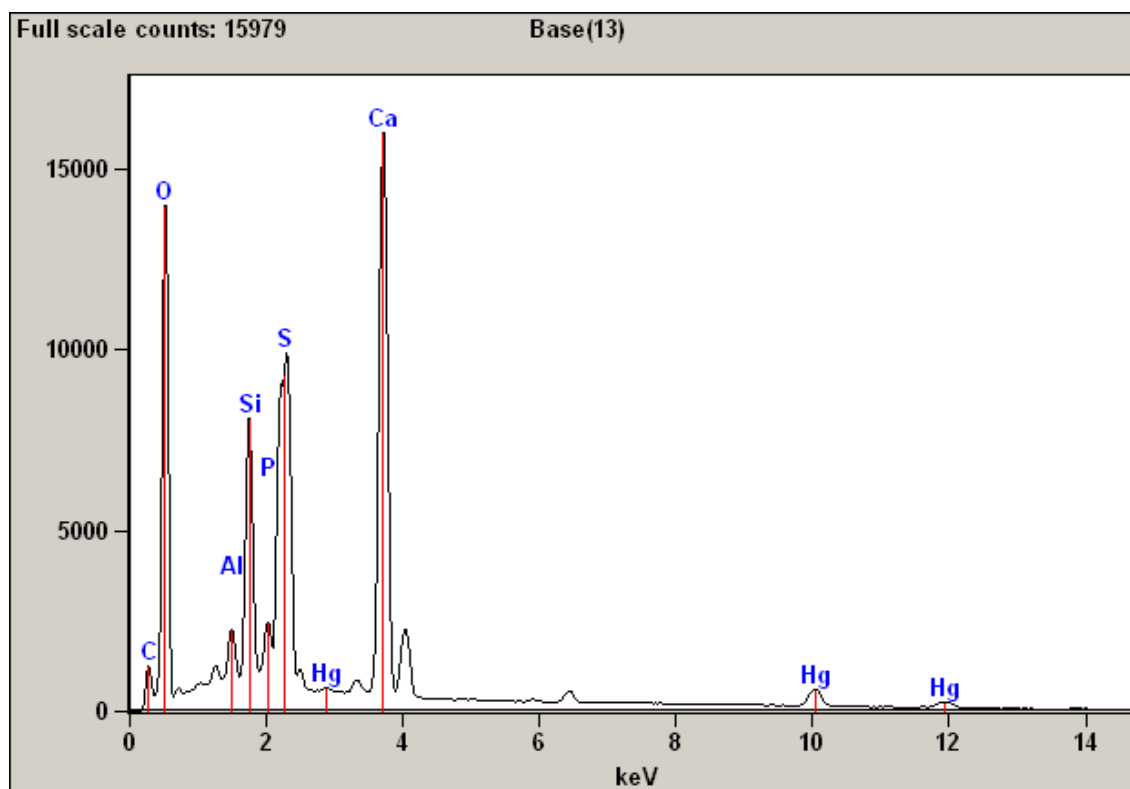
Ryc. 14. Tynk K4, 2745; fragmenty organiki.

Analiza EDS tynku K4, 2745

A) Mapping fragmenty tynku z freskiem, x65, 20.0 kV.

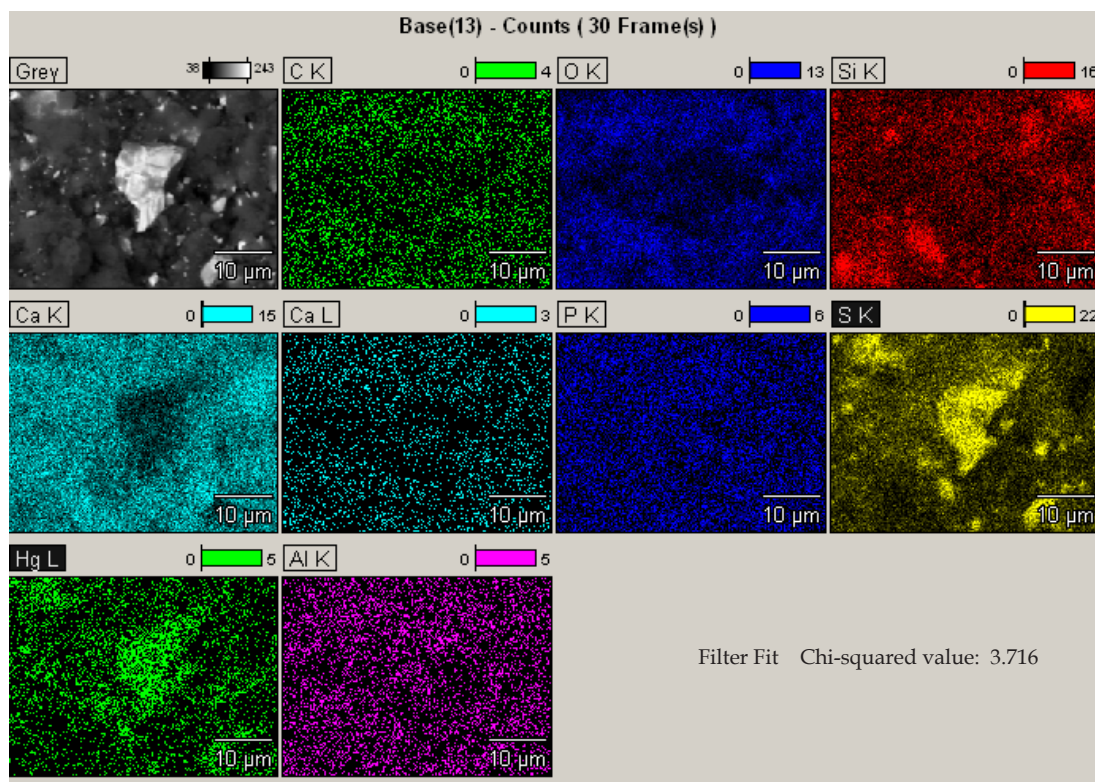


B) mapping warstwy o barwie czerwonej; tynk K4, 2745, x2700.

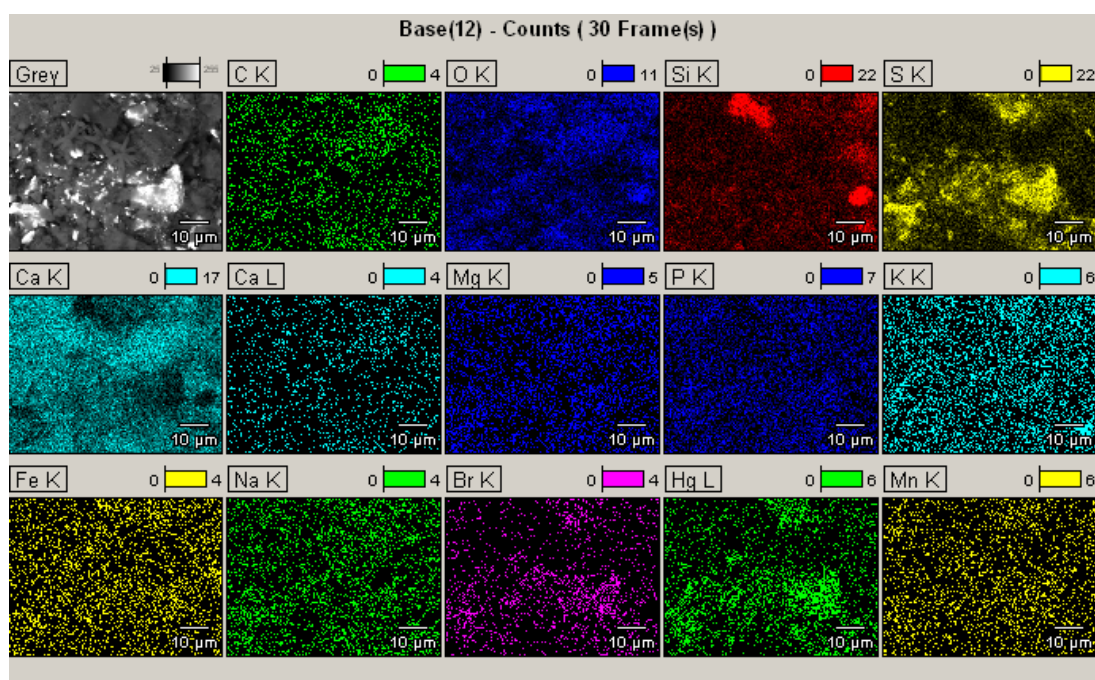


Filter Fit Chi-squared value: 14.618
 Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)
 Acc.Voltage: 20.0 kV Take Off Angle: 44.7 deg

Element Line	Element Wt.%	Atom %	Compnd Formula	Compnd Wt.%	Num. of Cations
C K	2.57	5.80	CO ₂	9.42	0.569
O K	36.11S	61.22	---	---	---
Al K	0.98	0.98	Al ₂ O ₃	1.84	0.096
Si K	5.64	5.44	SiO ₂	12.06	0.533
P K	1.46	1.28	P ₂ O ₅	3.35	0.126
S K	5.19	4.39	SO ₃	12.96	0.430
Ca K	26.56	17.97	CaO	37.16	1.762
Hg L	21.50	2.91	HgO	23.21	0.285
Total	100.00	100.00		100.00	3.8



C) mapping fragmentu z barwinkiem czerwonym, K4, 2745, powiększenie 1700x



Correction Method: Proza (Phi-Rho-Z)
Acc.Voltage: 20.0 kV Take Off Angle: 44.6 deg

Element Line	Element Wt. %	Atom %	Compnd Formula	Compnd Wt. %	Num. of Cations
C K	2.29	5.22	CO ₂	8.39	0.522
O K	35.05S	60.01	---	---	---
Na K	0.23	0.27	Na ₂ O	0.31	0.027
Mg K	0.34	0.38	MgO	0.56	0.038
Si K	6.98	6.81	SiO ₂	14.93	0.681
P K	1.19	1.05	P ₂ O ₅	2.72	0.105
S K	4.17	3.56	SO ₃	10.41	0.356
K K	0.55	0.38	K ₂ O	0.66	0.038
Ca K	26.71	18.26	CaO	37.38	1.825
Mn K	0.29	0.14	MnO	0.37	0.014
Fe K	1.29	0.63	Fe ₂ O ₃	1.85	0.063
Br L	2.05	0.70	Br	2.05	0.070
Hg L	18.87	2.58	HgO	20.37	0.258
Total	100.00	100.00		100.00	3.999