

## **Badania kamieni, cegieł, zapraw i polichromii z elewacji Zamku Zygmunta Starego w Piotrkowie Trybunalskim**

Do badań otrzymano 4 próby kamieni, 4 próby spoiny, 5 prób cegły. Dla pobranych materiałów wykonano oznaczenia obecności soli rozpuszczalnych w wodzie, przeprowadzono analizę chemiczną dla określenia przybliżonego składu wyjściowego zapraw. Badania kamienia oraz badania zapraw i cegieł skierowano do badań petrograficznych, próbę polichromii poddano badaniom identyfikacyjnym

### **1. Miejsca pobrania prób**

Próby materiałów pobrano w następujących miejscach:

- Próba 2b elewacja południowa II kondygnacja okien, spoina
- Próba 3b elewacja południowa, II kondygnacja okien, nadproże, kamień
- Próba 4b elewacja południowa, nad nadprożem, cegła
- Próba 5b elewacja południowa,, powyżej II kondygnacji, cios kamienia
- Próba 6b elewacja południowa, pod ciosem kamienia, spoina
- Próba 7b elewacja południowa, pod ciosem kamienia, cegła
- Próba 8b elewacja południowa, II kondygnacja, pomiędzy oknami, farba

- Próba 9c elewacja wschodnia, powyżej II kondygnacji okien, spoina
- Próba 10c elewacja wschodnia, powyżej II kondygnacji okien, cegła
- Próba 11c elewacja wschodnia, powyżej II kondygnacji okien, cegła
- Próba 12c elewacja wschodnia, powyżej II kondygnacji okien, spoina
- Próba 13c elewacja wschodnia, okna II kondygnacji, nadproże, kamień
- Próba 15c elewacja wschodnia, II kondygnacja między oknami, cegła

- Próba 17c elewacja zachodnia II kondygnacja, naprawy
- Próba 18a elewacja zachodnia, II kondygnacja okien, nadproże, kamień

### **2. Badania obecności soli rozpuszczalnych w wodzie**

#### **2.1. Metodyka badań**

Badania przeprowadzono metodą ekstrakcji w wodzie destylowanej z wysuszonego i rozdrobnionego materiału budowlanego i pomiarze przewodnictwa elektrolitycznego w mikrokomputerowym konduktometrze/pH-metrze typu CPC-551 firmy Elmetron. Analizę jakościową jonów wykonano z roztworów odparowanych do niewielkiej objętości.

## 2.2. Wyniki badań.

Otrzymane wyniki podano tabelach 1-3.

**Tabela 1. Analiza chemiczna soli rozpuszczalnych w wodzie obecnych w spoinie**

Nr próby	ilość soli %	pH roztworu	analiza jakościowa				
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
2b	2,53	6,81	+	-	+	+	+
6b	2,93	7,09	+	śl	+	+	+
9c	1,75	6,67	+	-	+	+	+
12c	1,21	6,70	+	śl	+	+	+

**Tabela 2. Analiza chemiczna soli rozpuszczalnych w wodzie obecnych w cegle**

Nr próby	ilość soli %	pH roztworu	analiza jakościowa				
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
7b	0,59	6,74	+	-	-	+	+
10c	0,80	6,09	+	-	-	+	+
11c	1,16	6,20	+	-	-	+	+
15c	1,33	5,30	+	śl	+	+	+

**Tabela 3. Analiza soli rozpuszczalnych w wodzie obecnych w kamieniu**

Nr próby	ilość soli %	pH roztworu	analiza jakościowa				
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>
3b	2,24	7,06	+	śl	śl	+	+
3c	3,27	6,38	++	śl	śl	+	+
18a	0,27	7,47	śl	-	-	+	+

Z analiz wynika, że w zaprawie pochodzącej ze spoin występują dość duże ilości rozpuszczalnych w wodzie soli. Ich ilość waha się od 1,2 do 3%. Są to siarczany, azotany, sporadycznie (śladowo) chlorki wapnia i sodu.

W cegle wykryto nieco mniejsze ilości soli: od 0,6 do 1,3 %. Są to głównie siarczany wapnia i sodu (w próbie 15c także azotany).

W kamieniu (tabela 3) znajdują się zróżnicowane ilości soli: od niewielkiej ilości w próbie nr 18a (0,3%) do bardzo wysokiej (próba nr 13c). Skład jakościowy jest zbliżony do soli rozpuszczalnych w wodzie obecnych w pozostałych materiałach: przeważają siarczany wapnia i sodu.



### 3. Badania przybliżonego składu wyjściowego zapraw pochodzących ze spoin

#### 3.1. Metodyka badań

Dla prób wykonano wpięrw badania makroskopowe, określając ich barwę, fakturę i twardość.

Zaprawy poddano następnie działaniu 2m HCl, wydzielono część nierozpuszczalną w kwasie, określając masę poszczególnych składników.

Analizę petrograficzną wypełniacza przeprowadzono w świetle odbitym mikroskopu stereoskopowego.

#### 3.2. Opis makroskopowy prób

Obserwacje prób przedstawiono w tabeli 4

**Tabela 4. Opis prób zapraw ze spoin**

Nr próby	opis makroskopowy
2b	Zaprawa barwy jasnożółtej, o fakturze gruboziarnistej, niezbyt mocna, pokryta czarnymi nawarstwieniami
6b	Zaprawa barwy żółtej, drobnoporowata, słaba, łatwo rozkrusza się w palcach, pokryta szarymi nawarstwieniami
9c	Zaprawa barwy żółtej, drobnoporowata, z białymi skupiskami wapna, słaba, pokryta szarymi nawarstwieniami
12c	Zaprawa barwy żółtej, drobnoporowata, mocna, pokryta nawarstwieniami barwy szarej

#### 3.3. Wyniki badań

Uzyskane na drodze badań chemicznych wyniki zestawiono w tabeli 4 i 5

**Tabela 5. Przybliżony, masowy skład zaprawy**

Nr próby	CaCO <sub>3</sub> %	cz. nrp. HCl %	mat ilaste %	spoiwo/wypełn.
2b	60,7	39,3	-	nie określono
6b	13,7	86,3	-	1:6
9c	16,4	83,6	-	1:5
12c	23	70,1	7,0	1:3

**Tabela 6. Skład jakościowy wypełniacza nierozpuszczalnego w HCl**

Nr próby	skład jakościowy
2b	Kwarc średnio i gruboziarnisty z przewagą dobrze obtoczonego, skalenie, niezidentyfikowane minerały ciemne, glaukonit, okruchy ceramiczne, macerał roślinny
6b	Kwarc z przewagą średnioziarnistego, dobrze obtoczony, skalenie, węgiel drzewny, macerał roślinny
9c	Kwarc o różnej wielkości ziaren, różnym stopniu obtoczenia, skalenie, niezidentyfikowane minerały ciemne, glaukonit, węgiel drzewny, włókna drewniane okruchy ceramiczne
12c	Kwarc o różnej wielkości ziaren, różnym stopniu obtoczenia, skalenie, niezidentyfikowane minerały ciemne, glaukonit, mika, okruchy ceramiczne, węgiel drzewny, macerał roślinny, materiały ilaste

Na podstawie badań zapraw ze spoin można stwierdzić, że wykonano je na spoiwie wapiennym z dużym dodatkiem piasku (próby 6b i 9b). Stosunek spoiwa do wypełniacza dla tych zapraw wynosi od 1:5 do 1:6. W składzie wypełniacza obok ziaren kwarcu znajdują się też włókna drewniane, macerał roślinny, węgiel drzewny – typowe dodatki do zaprawy wapiennej. Zaprawy różnią się makroskopowo: w próbie 9c znajdują się białe skupiska wapna, których nie stwierdzono w próbie nr 6b. Obie zaprawy są słabe, rozkruszają się bez trudu w palcach.

Zaprawa nr 2b różni się znacznie składem ze względu na bardzo dużą ilość rozpuszczalnego w kwasie  $\text{CaCO}_3$ , na drodze oznaczeń chemicznych nie można jednak rozstrzygnąć czy obok spoiwa wapiennego występuje także wapień jako składowy materiał kruszywa. Problem ten można rozwiązać na drodze badań petrograficznych. Próba odróżnia się także makroskopowo (barwą i fakturą) od pozostałych zapraw.

Także zaprawa 12 c jest różna od pozostałych: dodano do jej składu gliny, udział wapna także jest większy. Zaprawa jest „tłustsza”, stosunek masowy spoiwa do wypełniacza wynosi ok. 1:3.

## 4. Badania pigmentów i spoiw

### 4.1 Opis próby

Badania warstwy malarskiej wykonano dla próby nr 8b.

Jest to mieszanina białych płytek o lekko błyszczącej powierzchni i drobnych czerwonych okruchów zawierających ziarenka kwarcu.

W niektórych białych kawałkach na odwrocie widoczne jest odbicie czerwieni, prawdopodobnie jest to cegła, którą pokryto warstwą bieli.

### 4.2. Analiza warstwy

Analiza warstwy białej:

- w 2 m NaOH warstwa pozostaje niezmieniona
- w 2 m HCl rozpuszcza się na gorąco
- po ostudzeniu z roztworu rekrystalizują bezbarwne igły gipsu  $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$
- po wyprażeniu warstwa zachowuje białe zabarwienie, staje się bardziej sypka
- w pozostałości po prażeniu wykryto obecność fosforanów pochodzących z rozkładu kazeiny

**Wniosek:** Jest to warstwa gipsowa o spoiwie kazeinowym. Błyszcząca warstewka na powierzchni może być wynikiem powleczenia warstwy gipsowej mleczkiem kazeinowo-gipsowym.



## **5. Badania petrograficzne**

Badaniom poddano próby kamieni naturalnych (próby 3b, 13c), ceramiki (próby 7b, 15c) i zaprawy (próba 2b).

Badania przeprowadzono w mikroskopie Zeiss Axiolab ze stolikiem integracyjnym do analizy planimetrycznej, fotografie wykonano aparatem cyfrowym Canon G2.

### **5.1. Wyniki badań**

Rezultaty badań przedstawiono w zamieszczonych tabelach i zilustrowano fotografiami 1-10. Krótszy bok zdjęcia odpowiada długości ok. 4,0 mm.

Górne fotografie poszczególnych prób zostały wykonane z użyciem 1nikola (1n), dolne z dwoma nikolami skrzyżowanymi (2n).

<b>1. Numer próbki:</b> <b>SK0101</b> (3b)	<b>2. Rodzaj skały:</b> wapien organogeniczny, piaszczysty	
<b>3. Barwa próbki:</b> żółto-szara	<b>4. Zwięzłość próbki:</b> zwięzła	<b>5. Reakcja z HCl:</b> burzliwa
<b>6. Struktura skały:</b> Bezlądna		
<b>7. Opis</b>		
<p> Skała osadowa, z grupy skał przejściowych pomiędzy skałami węglanowymi a skałami detrytycznymi. Składa się głównie z węglanu wapnia, oraz podrzędnych ilości materiału detrytycznego. </p> <p> Główną część skały tworzą elementy szkieletowe organizmów żywych, zbudowane z węglanu wapnia o różnym stopniu krystaliczności. Przeważającą większość stanowią skupienia węglanowe, powstające w wyniku działalności przyżyciowej glonów z rodzaju <i>Lithotamnia</i>. Ich wielkość nie przekracza 1,0 mm. Obok nich w skale spotyka się elementy szkieletowe małżoraczków, mszywiolów, oraz dość liczne otwornice. Występujący w skale zestaw skamieniałości, wysoka porowatość i słaba kompaktacja osadu wskazują na młody, trzeciorzędowy wiek skały. </p> <p> Pomiędzy elementami szkieletowymi, sporadycznie spotyka się drobne ziarna kwarcu. Mają one wielkość dochodzącą do około 0,2 mm. Są izometryczne, rzadziej lekko wydłużone. Wykazują średni stopień obtoczenia, są półobtroczone do półostrokrawędzistych. Są to wyłącznie ziarna monokrystaliczne, zrostów polikrystalicznych nie obserwuje się. </p> <p> Obok kwarcu, lecz wyraźnie rzadziej, występują w skale skupienia glaukonitu. Lokują się one pomiędzy elementami szkieletowymi i ziarnami detrytycznego kwarcu. Mają one lekko wydłużone, owalne kształty. Ich wielkość nie przekracza 0,2 mm. Składają się z mikrokystalicznych łuseczek glaukonitu, o charakterystycznym, trawiastzielonym zabarwieniu. </p> <p> Minerały nieprzezroczyste mają charakter składnika akcesorycznego, choć występują stosunkowo licznie. Mają ksenomorficzne kształty, wykształcone są jako nieregularnego kształtu skupienia. Część z nich występuje w przestrzeniach pomiędzy elementami szkieletowymi i składnikami detrytycznymi, a część wypełnia pierwotne pory w elementach szkieletowych organizmów żywych, niekiedy całkowicie. Znaczna część minerałów nieprzezroczystych jest lekko zwietrzała, otoczona obwódką wietrzeniową o żółtawo-brunatnym zabarwieniu. </p> <p> W przestrzeniach pomiędzy elementami szkieletowymi i ziarnami detrytycznymi lokuje się mikrokystaliczny węglan wapnia – mikryt, który spełnia rolę spoiwa i substancji wypełniającej. Ma on brunatne zabarwienie i charakteryzuje się słabą przezroczystością. Znaczna część przestrzeni nie jest całkowicie wypełniona, co nadaje skale wysoka porowatość. </p>		



**8. Stosunki objętościowe w skale:**

Węglany nieprzezroczyste	Pory	Skł. detrytyczne (kwarc+glaukonit)	Min.
~87,0% ~ 0,5%	~8,5%	~ 4,0%	

**9. Porowatość:**

bardzo wysoka

**10. Stopień diagenety:**

śladowy (skała wykazuje wysoką porowatość o pierwotnym charakterze, elementy szkieletowe dobrze zachowane, posiadają liczne pory, nie wykazują deformacji)

<b>1. Numer próbki:</b> <b>SK0102</b> (13c)	<b>2. Rodzaj skały:</b> wapień organogeniczny, piaszczysty	
<b>3. Barwa próbki:</b> żółto-szara	<b>4. Zwięzłość próbki:</b> zwięzła	<b>5. Reakcja z HCl:</b> burzliwa
<b>6. Struktura skały:</b> Bezlądna		
<b>7. Opis</b>		
<p>Badana skała ma charakter osadowy, charakteryzuje się mieszaną genezą. Część składników jest pochodzenia organogenicznego, są to elementy szkieletowe organizmów żywych, zbudowane z węglanu wapnia. Pozostała część składników to ziarna detrytyczne, zdominowane przez kwarc, któremu towarzyszą podrzędne ilości glaukonitu, oraz akcesoryczne ilości minerałów nieprzezroczystych, pojedyncze ziarna rutylu, amfibolu i cyrkonów. Całość spaja węglan wapnia.</p> <p>Przeważającą część skały budują elementy szkieletowe organizmów żywych. Zwykle w skale spotyka się skupienia brunatno zabarwionego mikrytu, będące rezultatem przyżyciowej działalności glonów wapiennych z rodzaju <i>Lithothamnium</i>. Mają one wielkość zwykle dochodzącą do 1,0 mm. Rzadkie, wydłużone, osiągają wielkość do około 3,0 mm. Towarzyszą im fragmenty części twardych mszywiolów, czy też małżoraczków. Obok nich, równie licznie spotyka się skorupki otwornic. Zestaw skamieniałości wskazuje na stosunkowo młody, trzeciorzędowy wiek skały.</p> <p>Ziarna detrytyczne to głównie kwarc, wykształcony w postaci pojedynczych ziaren, o wielkości maksymalnie dochodzącej do około 0,3 mm. Występuje dość licznie, zwykle rozmieszczony bezładnie i stosunkowo równomiernie w całej skale, pomiędzy elementami szkieletowymi. Bardzo rzadko można zaobserwować większe nagromadzenia kwarcu, w postaci lekko wydłużonych agregatów, o wielkości maksymalnie dochodzącej do 2,0 mm. W obrębie takich skupień ziarna kwarcu spaja drobnokrystaliczny węglan wapnia – mikryt. Kwarc występujący zarówno w obrębie skupień, jak i kwarc rozproszony w skale, ma postać monokrystalicznych ziaren, o kształcie izometrycznym do lekko wydłużonego. Jest stosunkowo słabo wyoblony, półobtoczony do półostrokrawędzistego.</p> <p>Obok kwarcu w skale również występuje glaukonit. Są to mikrokrystaliczne łuseczki o charakterystycznym, trawiastzielonym zabarwieniu, które tworzą owalne skupienia o wielkości maksymalnie dochodzącej do 0,2 mm. Są one rozmieszczone bezładnie w skale, pomiędzy elementami szkieletowymi organizmów. W większości wypadków skupienia te mają dość regularny, wyoblony kształt, rzadziej są one zdeformowane, czy też pofragmentowane. Skupienia glaukonitu lokują się w przestrzeniach pomiędzy elementami szkieletowymi.</p> <p>Minerały nieprzezroczyste występują w niewielkich ilościach. Są to ksenomorficzne, rzadziej hipautomorficzne ziarna o wielkości do 0,1 mm. Są czarne, rzadziej czarno-brunatne, lekko prześwitujące. Lokują się w przestrzeniach pomiędzy elementami szkieletowymi i ziarnami detrytycznymi. Niektóre dość silnie podwietrzale, otoczone żółtobrunatną obwódką, podbarwiającą otaczający ziarno minerału nieprzezroczystego mikryt.</p> <p>Rutyl występuje akcesorycznie, w skali preparatu to jedno ziarno, o wielkości około 0,1 mm, w formie krótkiego słupka. Wykazuje charakterystyczny silnie dodatni relief, jest</p>		



żółtawobrazowe, z lekkim pleochroizmem. Przy skrzyżowanych nikolach wykazuje ekstremalnie wysokie barwy interferencyjne, wynikające z bardzo silnej dwójłomności tego minerału.

Obok rutylu również występuje akcesorycznie amfibol, w skali preparatu to jedno ziarno. Ma ono wielkość około 0,15 mm, forma krótkiego słupka. Minerał o dodatnim reliefie, barwny i pleochroiczny, od bladozielonego po zielony. Przy skrzyżowanych nikolach wykazuje barwy interferencyjne II rzędu.

Ostatni minerał akcesoryczny – cyrkon, występuje nieco częściej niż poprzednie. W skali preparatu to kilka ziaren. Mają one wielkość poniżej 0,1 mm, kształt izometryczny. Są bezbarwne i niepleochroiczne, o dodatnim reliefie, bez widocznej łupliwości. Przy skrzyżowanych nikolach wykazuje dość wysokie barwy interferencyjne III rzędu.

Wszystkie ziarna minerałów akcesorycznych występują w przestrzeniach pomiędzy elementami szkieletowymi organizmów i ziarnami detrytycznymi.

Wszystkie wyżej opisane składniki skały spaja mikrokryształiczny węglan wapnia – wykształcony w postaci mikrytu. Ma on brunatną barwę, i charakteryzuje się słabą przezroczystością. Wypełnia częściowo przestrzenie pomiędzy elementami szkieletowymi i ziarnami detrytycznymi.

#### 8. Stosunki objętościowe w skale:

Węglany nieprzezroczyste	Pory	Skł. detrytyczne (kwarc+glaukonit)	Min.
~88,0% ślady	~10,5%	~ 1,5%	

#### 9. Porowatość:

bardzo wysoka

#### 10. Stopień diagenety:

śladowy (skała wykazuje wysoką porowatość o pierwotnym charakterze, elementy szkieletowe dobrze zachowane, posiadają liczne pory, nie wykazują deformacji)



<b>1. Numer próbki:</b> <b>C0101</b> (7b)	<b>2. Rodzaj skały:</b> ceramika (cegła)	
<b>3. Barwa próbki:</b> czerwono-brunatna	<b>4. Zwięzłość próbki:</b> zwięzła	<b>5. Reakcja z HCl:</b> brak
<b>6. Szkielet ziarnowy:</b> <u>Typ szkieletu ziarnowego:</u> rozproszony, lokalnie zwarty		
<p><b>7. Skład mineralny:</b> kwarc, skalenie, fragmenty skał, oksyhornblenda, granat, cyrkon, biotyt, minerały nieprzezroczyste.</p> <p><i>Kwarc</i> – jest to najlichnieszy składnik, budujący szkielet ziarnowy. Wielkość ziaren kwarcu jest dość zróżnicowana, największe ziarna dochodzą do około 1,0 mm, natomiast najmniejsze mają rozmiary niekiedy poniżej 0,05 mm. Forma ziaren zmienna, najczęściej są one zbliżone kształtem do ziaren izometrycznych, lub lekko wydłużonych. Ziarna silnie wydłużone obecne, lecz stanowią niewielką część całej populacji. Stopień obtoczenia ziaren bardzo zmienny, obserwuje się obecność praktycznie wszystkich form obtoczenia – od ziaren obtoczonych, po ziarna ostrokrawędziste. Ze względu na dość szeroki zakres wielkości ziaren kwarcu, można zaobserwować pewną zależność pomiędzy rozmiarami a stopniem obtoczenia. Ziarna większych rozmiarów częściej reprezentują formy nieco lepiej obtoczone, w porównaniu do ziaren mniejszych, które są słabiej wyoblone. Wśród ziaren najmniejszych częściej również spotkać można formy silniej wydłużone. W przeważającej większości wypadków ziarna kwarcu to monokryształy. Zrosty polikrystaliczne są bardzo rzadkie, ich występowanie zasadniczo ogranicza się do ziaren o rozmiarach największych. Większość ziaren kwarcu wygasza światło normalnie, choć część charakteryzuje się wygaszaniem falistym. Wrostków innych minerałów w ziarnach kwarcowych nie obserwuje się, zawierają one jedynie typowe dla tego minerału banieczki inkluzji ciekło-gazowych.</p> <p><i>Skalenie</i> – jest to składnik, który w porównaniu do kwarcu występuje stosunkowo rzadko, jako detrytyczne ziarna, rozmieszczone bezładnie pomiędzy ziarnami kwarcowymi. Wielkość ziaren skalenia nie przekracza 0,4 mm. Są to ziarna o formach lekko wydłużonych, średnio obtoczone. Ich stopień wyoblenia jest wyraźnie lepszy w porównaniu z kwarcem, choć i w obrębie populacji ziaren skalenia spotyka się ziarna ostrokrawędziste. W większości wypadków z grupy skalenia w próbce spotyka się skalenie alkaliczne – wykształcone jako przerosty pertytowe, oraz nieco mniej liczne ziarna mikroklinów, o charakterystycznej kratce bliźniaków. Znacznie rzadziej w porównaniu do ilości skalenia alkalicznego występują ziarna plagioklazów, wykazujące zbliżniaczenia polisyntetyczne. Stan zachowania skalenia bardzo dobry, w większości wypadków ziarna są czyste i klarowne, nie wykazują oznak wietrzenia. Jedynie w niektórych kryształach można zaobserwować drobne wzrostki minerałów wtórnych, zwykle drobne łuseczki serycytu.</p> <p><i>Fragmenty skał</i> – podobnie jak skalenie występują rzadko. Ich wielkość zwykle nie przekracza 1,0 mm, obecne jedynie jedno większe ziarno o wielkości około 3,5 mm. Są to ziarna o kształtach zwykle zbliżonych do izometrycznego, o średnim stopniu obtoczenia – półostrokrawędziste do półobtoczonych. Pod względem litologicznym są to ziarna granitoidów, składające się w większości wypadków z ziaren minerałów jasnych, głównie kwarcu oraz towarzyszących im skalenia. Rzadko obecne akcesoryczne ilości minerałów ciemnych.</p>		



*Oksyhornblenda* – kilka ziaren o wielkości maksymalnie dochodzącej do 0,2 mm. Są to wydłużone kryształy, o zaokrąglonych zakończeniach. Wykazują dodatni relief, są barwne i silnie pleochroiczne, od barwy zielonobrunatnej po brunatną. Widoczny jeden system łupliwości, rzadko dwa. Przy skrzyżowanych nikolach wykazuje wysokie barwy interferencyjne III rzędu.

*Granat* – kilka detrytycznych ziaren o wielkości dochodzącej do około 0,2 mm. Są one słabo obtoczone – półostrokrawędziste, o nieregularnych kształtach. Charakteryzują się bardzo wysokim reliefem, nie wykazują łupliwości. Bezbarwne, a przy skrzyżowanych nikolach izotropowe.

*Cyrkon (?)* – kilka drobnych ziaren o kształtach zbliżonych do izometrycznego, wielkości poniżej 0,1 mm. Charakteryzują się silnie dodatnim reliefem, bezbarwne i niepleochroiczne, bez widocznej łupliwości. Przy skrzyżowanych nikolach widoczne barwy interferencyjne III rzędu.

*Biotyt* – sporadycznie w obrębie szkieletu ziarnowego można zaobserwować niewielkie blaszki o rozmiarach dochodzących do 0,1 mm. Są one zabarwione, słabo pleochroiczne od brązowych do jasnobrązowych. W niektórych większych blaszkach można zaobserwować jeden system dobrej łupliwości. Barwy interferencyjne lekko osłabione, II rzędu.

*Minerały nieprzezroczyste* – obecne w skale w różnym stopniu zachowania. Część ziaren w dobrym stanie, o dobrze zdefiniowanych granicach z tłem próbki. Zwykle ksenomorficzne, rzadko można zaobserwować hipautomorficzne kształty o wielokątnych zarysach. Ich wielkość nie przekracza 0,3 mm. Część zmieniona, rozłożona, charakteryzuje się zlewnymi z tłem granicami. Zabarwiona na czarno lub czarno brunatno, całkowicie nieprzezroczyste, lub prześwitujące na brunatno czy ciemno-pomarańczowo.

#### 6c. Wielkość ziarn szkieletu ziarnowego:

Szkielet ziarnowy próbki ma charakter rozproszony, choć lokalnie niektóre ziarna stykają się ze sobą tworząc szkielet typu zwartego. Przestrzenie pomiędzy szkieletem wypełnia kryptokrystaliczna masa, o charakterze spoiwa. Wielkość jak i stopień obtoczenia ziaren szkieletu zmienne, od ziaren małych, po ziarna duże, dochodzące do 1,0 mm.

#### 6d. Morfologia ziarn:

Bardzo zmienna, obecne zarówno formy obtoczone, jak i ostrokrawędziste, izometryczne jak i wydłużone, z całą gamą form pośrednich.

7. **Spoiwo (tło)** – wykształcone w typowy sposób dla ceramiki czerwonej, kryptokrystaliczne do mikrokryystalicznego, niejednorodne. Zabarwione na zmienne odcienie, od żółtopomarańczowego przez pomarańczowe do rzadziej barwy ciemnobrunatnej. Wykazuje zmienny stopień przezroczystości. Lokalnie można zaobserwować zachowane drobnoluseczkowe minerały ilaste, często ułożone w przybliżeniu równolegle względem siebie. Lokalnie tło osiąga barwę ciemnobrunatną, w obrębie nieregularnych stref, niekiedy o podłużnym kształcie i nieostrych granicach, gdzie występuje prawdopodobnie większe nagromadzenie związków żelaza. Rozmieszczenie ziaren szkieletu ziarnowego w obrębie spoiwa dość równomierne, jednorodne.

#### **12. Stosunki procentowe (przybliżone) w próbce:**

Spoiwo	Skalenie+kwarc+skały	Pory	Inne
~60,5%	~33,0%	~6,0%	mniej niż 0,5%



<b>1. Numer próbki:</b> <b>C0102</b> (15c)	<b>2. Rodzaj skały:</b> ceramika (cegła)	
<b>3. Barwa próbki:</b> czerwono-brunatna	<b>4. Zwięzłość próbki:</b> zwięzła	<b>5. Reakcja z HCl:</b> Brak
<b>6. Szkielet ziarnowy:</b> Typ szkieletu ziarnowego: rozproszony, lokalnie zwarty		
<p><b>7. Skład mineralny:</b> kwarc, skalenie, fragmenty skał, biotyt, oksyhornblenda, granat, cyrkon, minerały nieprzezroczyste.</p> <p><b>Kwarc</b> – stanowi główny składnik, wchodzący w skład szkieletu ziarnowego. Są to w przeważającej większości ziarna monokrystaliczne. Zrosty są obecne, lecz należą do rzadkości, obserwuje się je praktycznie wyłącznie w obrębie populacji ziaren największych. Wielkość ziaren kwarcowych bardzo zmienna, waha się od około 1,0 mm do ziaren o wielkości poniżej 0,05 mm. Forma ziaren zróżnicowana, w większości wypadków mają one formę zbliżoną do izometrycznej, lub są lekko wydłużone. Stopień obtoczenia ziaren kwarcu silnie zróżnicowany. Część ziaren jest obtoczona do półobtoczonych, takie formy częściej obserwuje się w wypadku ziaren większych. Ziarna mniejsze zwykle są nieco gorzej obtoczone, półostrokrawędziste do ostrokrawędzistych. Typowe dla ziaren kwarcu jest wygaszanie światła normalnie, choć znaczna część ziaren wygasa faliście. Wrostków innych minerałów w ziarnach detrytycznego kwarcu nie spotyka się, zawierają one jedynie submikroskopowych rozmiarów banieczki inkluzji ciekło-gazowych.</p> <p><b>Skalenie</b> – występują rzadko, szczególnie w porównaniu do ilości ziaren kwarcu. Mają one wielkość nie przekraczającą około 0,5 mm, najmniejsze zaś mają rozmiary minimum 0,1 mm. Zwykle skalenie tworzą ziarna lekko wydłużone, są one lepiej obtoczone w porównaniu do ziaren kwarcu, choć i one tworzą ziarna półostrokrawędziste. Najliczniej w próbce występują ziarna skalenia alkalicznych, reprezentowane zarówno przez pertyty jak i ziarna mikroklinów, o charakterystycznej mikroklinowej kratce bliźniaków. Natomiast dość sporadycznie spotyka się ziarna plagioklazów, zbliżniaczonych polisyntetycznie. W większości wypadków ziarna skalenia są dobrze zachowane, jedynie niektóre osobniki są lekko przyprószone serycytem.</p> <p><b>Fragmenty skał</b> – występują podrzędnie, mają wielkość podobnie jak kwarc nie przekraczającą 1,0 mm. Są to ziarna granitoidów, stanowiące z reguły zrosty kwarcu i różnych odmian skalenia, pomiędzy którymi niekiedy spotyka się niewielkie ilości minerałów ciemnych, takich jak biotyt czy amfibol. Forma ziaren skał zwykle zbliżona jest do izometrycznej, stosunkowo rzadko spotyka się ziarna lekko wydłużone. Stopień obtoczenia zróżnicowany, z reguły są to formy od ostrokrawędzistych po półobtroczone.</p> <p><b>Biotyt</b> – występuje sporadycznie, rozsiany pomiędzy ziarnami dominującego w składzie szkieletu kwarcu. Są to niewielkie blaszki, o rozmiarach poniżej 0,2 mm. Mają one osłabiony pleochroizm, od jasnożółtego po żółty. W większych osobnikach można dostrzec ślady doskonałej łupliwości. Barwy interferencyjne, obserwowane przy skrzyżowanych nikolach II rzędu.</p> <p><b>Oksyhornblenda</b> – występuje akcesorycznie, w skali preparatu to kilka ziaren, w formie krótkich słupków, o zaokrąglonych narożach. Mają one wielkość nie przekraczającą 0,3 mm. Ziarna oksyhornblendy wykazują dodatni relief, posiadają co najmniej jeden system dobrej łupliwości. Są silnie pleochroiczne, od zielono brązowych po brunatne. Przy skrzyżowanych nikolach wykazują stosunkowo wysokie barwy interferencyjne, III rzędu.</p> <p><b>Granat</b> – podobnie jak oksyhornblenda występuje akcesorycznie. Są to ostrokrawędziste lub</p>		



półostrokrawędziste ziarna, będące fragmentami większych osobników. Ich wielkość nie przekracza 0,2-0,3 mm. Charakteryzują się silnie dodatnim reliefem, są bezbarwne i nie posiadają łupliwości. Przy skrzyżowanych nikolach ziarna granatów są izotropowe.

*Cyrkon* – kolejny składnik akcesoryczny. Ma postać izometrycznych ziaren, o wielkość poniżej 0,1 mm. Charakteryzują się one silnie dodatnim reliefem, są bezbarwne i niepleochroiczne, nie posiadają łupliwości. Przy skrzyżowanych nikolach wykazują stosunkowo wysokie barwy interferencyjne, III rzędu.

*Minerały nieprzezroczyste* – występują licznie, są w różnym stopniu zachowane. Część ziaren to ksenomorficzne, rzadko wielokątne – hipautomorficzne kryształy, całkowicie nieprzezroczyste, zabarwione na czarno, rzadziej czarno-brunatno. Te charakteryzują się dobrze zdefiniowanymi granicami z tłem próbki. Inne są słabo zachowane, całkowicie ksenomorficzne, o zlewnych granicach z tłem. Te zwykle zabarwione są na czarno brunatno czy też brunatno, często lekko prześwitują.

#### 6c. Wielkość ziarn szkieletu ziarnowego:

Szkielet ziarnowy próbki ma charakter zwykle ma charakter rozproszony, rzadko jest zwarty, gdy lokalnie ziarna szkieletu się stykają niewielkimi powierzchniami. Wielkość ziaren szkieletu nie przekracza 1,0 mm.

#### 6d. Morfologia ziarn:

Zróznicowana, występują zwykle ziarna izometryczne do lekko wydłużonych. Stopień obtoczenia bardzo zmienny, od ziaren ostrokrawędzistych po ziarna obtoczone.

7. **Spoiwo (tło)** – ma postać krypto- lub mikrokrystaliczną. Zwykle jest to stosunkowo homogeniczna masa, w obrębie której trudno wyróżnić budujące ją składniki. Rzadko, lokalnie, można zaobserwować relikty minerałów blaskowych, które często są ułożone w przybliżeniu równolegle względem siebie. Tło zabarwione na różne odcienie, i w różnym stopniu przezroczyste, w zależności od ilości rozproszonych minerałów żelaza. Część tła jest średnio przezroczyste, w barwach od pomarańczowej po jasnobrązową. Lokalnie znacznie ciemniejsze, brązowe po ciemnobrunatne, bardzo słabo przezroczyste.

#### **12. Stosunki procentowe (przybliżone) w próbce:**

Spoiwo	Skalenie+kwarc+skały	Pory	Inne
~64,5%	~27,0%	~8,0%	mniej niż 0,5%



<b>1. Numer próbki:</b> <b>ZW0101</b> (2b)	<b>2. Rodzaj skały:</b> Zaprawa	
<b>3. Barwa próbki:</b> kremowo-szara	<b>4. Zwięzłość próbki:</b> słaba	<b>5. Reakcja z HCl:</b> Burzliwa
<p><b>6. Szkielet ziarnowy</b>                      <u>6a. Typ szkieletu ziarnowego:</u> rozproszony</p> <p><u>6b. Skład mineralny:</u> kwarc, skalenie, biotyt, amfibol, fragmenty skał, skupienia mikrytowe.</p> <p><i>Kwarc</i> – osiąga maksymalnie wielkość około 4,0 mm, zwykle ziarna są znacznie mniejsze, o rozmiarach kilku dziesiątych części milimetra. Są to głównie ziarna monokrystaliczne, zrosty polikrystaliczne występują bardzo rzadko. Forma ziaren kwarcu zwykle izometryczna, lub lekko wydłużona. Ziaren typowo wydłużonych zasadniczo nie spotyka się. Stopień obtoczenia ziaren zmienny, od ziaren obtoczonych po ziarna półostrokrawędziste. Cechą charakterystyczną znacznej części ziaren kwarcowych jest wygaszanie faliste. Kwarc nie zawiera wrostków innych minerałów, obecne jedynie submikroskopowe banieczki inkluzji ciekło-gazowych, których obecność powoduje zmętnienie ziarna.</p> <p><i>Skalenie</i> – mają charakter składnika akcesorycznego, w badanej części zaprawy obecne kilka ziaren. Mają one wydłużone kształty, są dość dobrze wyoblone, reprezentując formy półobtroczone. Wielkość ziaren skalenia nie przekracza 0,6 mm. Są to przede wszystkim ziarna skalenia alkalicznych, rzadziej spotyka się zbliżniaczone polisyntetycznie plagioklasy. Ziarna skalenia są świeże i nie zwietrzałe, nie obserwuje się oznak serycytyzacji.</p> <p><i>Biotyt</i> – dwie blaszki, o wielkości około 0,3-0,4 mm, dość dobrze zachowane, nie postrzępione jak typowe miki pochodzenia osadowego. Wykazują one dodatni relief, posiadają jeden system doskonałej łupliwości. Lekko podwietrzałe, o osłabionym pleochroizmie, żółtawe, żółto-brązowe. Przy skrzyżowanych nikolach jednak wykazują nadal typowe dla biotytów barwy interferencyjne II rzędu, nie obserwuje się cech chlorytów, które powstają kosztem biotytu.</p> <p><i>Amfibol</i> – jedno ziarno, lekko wydłużone w formie krótkiego słupka. O wielkości około 0,2 mm, o dodatnim reliefie, silnie pleochroiczne, od bladzielonego po ciemnozielone. Obecny w obserwowanym przekroju ziarna jeden system łupliwości, przy skrzyżowanych nikolach wykazuje ono barwy interferencyjne II rzędu.</p> <p><i>Fragmenty skał</i> – w obrębie zaprawy prawdopodobnie występują pewne ilości ziaren skał. Świadczy o tym obecność jednego, lecz dużego ziarna wapienia, który zajmuje ponad 80% objętości badanej próbki. Zasadniczo sama zaprawa występuje na przeciwnych brzegach ziarna, osiągając miąższość do około 4,0-6,0 mm. Jest to ziarno wapienia mikrytowego, lekko porowatego, zawierającego nieliczne, drobne fragmenty elementów szkieletowych organizmów żywych, które zbudowane są nieco grubiej ziarnistego kalcytu, w porównaniu do dominującego mikrytu.</p> <p><i>Skupienia mikrytowe</i> – występują stosunkowo licznie, nadając niejednorodny charakter spoiwu. Mają owalne kształty składają się z czystego mikrytu. Mają wielkość nie przekraczającą 0,5 mm, zwykle obecne mniejsze. Najmniejsze osiągają wielkość około 0,025 mm. Posiadają ostre granice z spoiwem, są one nieco słabiej przezroczyste i zabarwione na intensywniejszy, brunatny kolor.</p>		



**6c. Wielkość ziaren szkieletu ziarnowego:**

Szkielet ziarnowy zdominowany jest przez rozsiane i stosunkowo nieliczne ziarna kwarcu. Prawdopodobnie istotnym składnikiem zaprawy są ziarna będące fragmentami wapieni. Wielkość ziaren kwarcu nie przekracza 1,0 mm, ziarna wapieni mogą osiągać znacznie większe rozmiary, rzędu kilku milimetrów. Szkielet ziarnowy ma charakter rozproszony, ziarna szkieletu nie stykają się ze sobą.

**6d. Morfologia ziarn:**

Ziarna zwykle są izometryczne, stopień obtoczenia zwykle średni.

**7. Spoiwo** – mikrokryształiczne, zbudowane z kryształów o submikroskopowej wielkości. Składa się z kalcytu, wykształconej w postaci mikrytu, słabej przezroczystości, zabarwione na brunatno. Przy skrzyżowanych nikolach wykazuje dość wysokie barwy interferencyjne, wyższych rzędów, maskowane przez brunatne zabarwienie.

**8. Stosunki procentowe w próbce:**

Ze względu na fakt, iż większa część badanej próbki zajmuje dużych rozmiarów ziarno wapienia, analizy planimetrycznej nie wykonano, ponieważ otrzymane wyniki nie byłyby reprezentatywne.

## 5.2. Podsumowanie

Badania petrograficzne przeprowadzono dla pięciu próbek: ceramiki, skał i zaprawy, pochodzących z zamku Zygmunta Starego w Piotrkowie Trybunalskim. Skały reprezentowały próbki oznaczone symbolami: 3b (SK0101) i 13c (SK0102). Ceramikę reprezentowały próbki 7b (C0101) i 15c (C0102). Próbka zaprawy oznaczona była symbolem 2b (ZW0101). Próbki skał węglanowych (13c i 3b), wykazują daleko idące podobieństwa. Składają się z węglanowych szczątków elementów szkieletowych organizmów żywych, pomiędzy którymi występują podrzędne ilości detrytycznego kwarcu, glaukonitu, minerały nieprzezroczyste i akcesoryczne. Na podstawie obecnych w skale skamieniałości można określić wiek skały na trzeciorzędowy. Wykształcenie ziaren detrytycznych, ich udział ilościowy, podobny charakter mineralogiczny, dokumentują identyczny charakter obu skał. Drobne różnice wynikają między innymi z większej ilości składników detrytycznych (kwarc, glaukonit) w próbce 3b, gdzie obserwuje się niekiedy drobne skupienia kwarcu, spojone mikrytem. W obrębie próbki 13c składników detrytycznych jest znacznie mniej, nie spotyka się wspomnianych skupień kwarcowych. Ponadto w obrębie próbki 3b występują minerały akcesoryczne, takie jak rutyl, amfibol czy cyrkon, których obecności nie obserwuje się w próbce 13c. W tej ostatniej znacznie większy udział mają minerały nieprzezroczyste, w porównaniu do próbki 3b.



Opisane powyżej cechy obu skał, pomimo występujących mało istotnych różnic, pozwalają stwierdzić, iż pochodzą one z jednego źródła. Charakter petrograficzny, wiek skały jak i bezpośrednie porównanie z posiadanym materiałem pozwalają stwierdzić, iż jest to wapień pińczowski. Obserwowane różnice mogą wynikać z niewielkiego zróżnicowania złoża, w obrębie jednego wystąpienia.

Porównując próbki ceramiki 7b i 15c, dostrzec można, iż posiadają one szereg cech wspólnych. Szkielet ziarnowy wykształcony jest w taki sam sposób. Zdominowany jest przez ziarna kwarcu, oraz towarzyszące im fragmenty skał, ziarna skaleni, oraz szereg minerałów akcesorycznych. Wielkość ziaren kwarcu jest bardzo podobna, ziarna tego minerału nie przekraczają 1,0 mm, wykazując jednocześnie podobną morfologię. Ziarna skał są reprezentowane przez tą samą odmianę litologiczną – granitoidy. Udział ziaren w obu próbkach również podobny, stanowią one od 27 do 33% obj. Na podstawie cech petrograficznych szkieletu ziarnowego, można przyjąć, iż do wyrobu ceramiki reprezentowanej przez obie próbki wykorzystano ten sam materiał detrytyczny.

Próbka zaprawy składa się w większości z dużego ziarna wapienia, który prawdopodobnie stanowi składnik szkieletu ziarnowego. Poza wapieniem, w składzie szkieletu obserwuje się typowy, detrytyczny kwarc, oraz podrzędne ziarna skaleni o fragmentów granitoidów. Spoiwo węglanowe, niehomogeniczne, widoczne monokrystaliczne skupienia mikrytowe.

## 6. Omówienie wyników

- Na podstawie wykonanych badań można wnioskować, że materiałami, w których występuje największa ilość soli są zaprawy spoinujące cegłę, co świadczy o ich poprawnym doborze, gdyż przejmują one sole z cegły, chroniąc ją przed niszczeniem. W kamieniu występuje dość duża ilość soli, zwłaszcza w próbach pobranych z nadproży.

Skład jakościowy soli we wszystkich materiałach jest zbliżony. Jest to głównie siarczan wapnia  $\text{CaSO}_4$ , którego obecność sugeruje, że pochodzą głównie z zanieczyszczeń powietrza.

- Skład zapraw spoinujących jest dość zróżnicowany, chociaż większość została wykonana na wapień z dodatkiem piasku w proporcji masowej ok. 1:5, wyróżniono też obecność włókien drewnianych, węgla drzewnego, macerału roślinnego-typowych dodatków do wapiennej zaprawy. Wśród badanych prób znajduje się też



zaprawa wapienna z większym udziałem spoiwa i dodatkiem gliny o proporcji masowej 1:3.

Zaprawa oznaczona numerem 2b odróżniająca się zdecydowanie nie tylko makroskopowo ale i składem od pozostałych, zawiera mniejszą ilość kruszywa kwarcowego i, co wykazały badania petrograficzne obecny jest również wypełniacz wapienny.

Można wnioskować, że zaprawy spoinujące zakładano w różnym okresie czasu w trakcie doraźnych napraw, korzystając z dostępnych surowców.

Wydaje się, że najstarszą z nich jest próba nr 2b, w której obok wypełniacza kwarcowego znajduje się też tłuczony wapień pochodzący prawdopodobnie z odpadów, jakie pozostały po obróbce detali z kamienia.

- Badania petrograficzne pozwalają stwierdzić, że elementy kamienne zostały wykonane z wapienia organogenicznego pochodzącego z jednego źródła. Zidentyfikowano go jako wapień pińczowski; różnice jakie obserwowano wynikają ze zmienności złoża.

Próby ceramiki wykazują także wspólne cechy jak: skład i wielkość ziaren, zbliżona morfologia. Ziarna skał cechuje ta sama odmiana litologiczna. Można wnioskować, że do wyrobu cegieł użyto tego samego materiału

Badania wykonali:

mgr Dorota Sobkowiak – Laboratorium PPKZ w Toruniu

mgr Elżbieta Orłowska – Laboratorium PPKZ w Toruniu

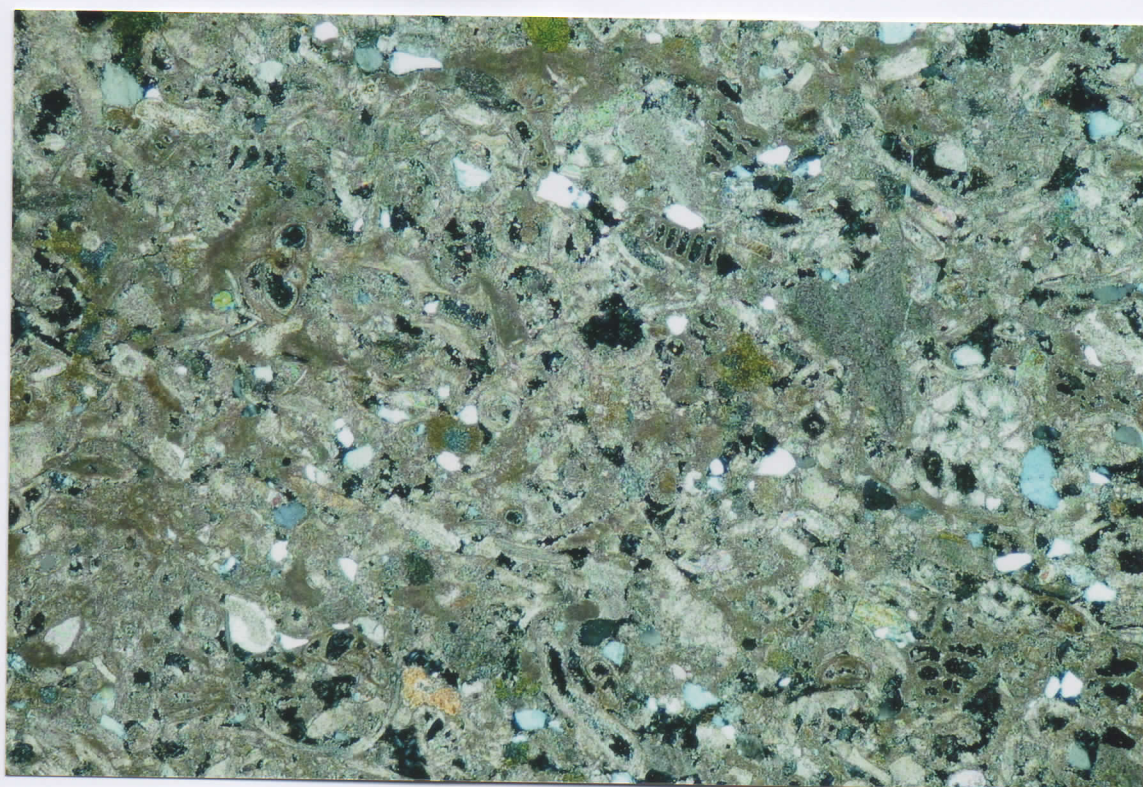
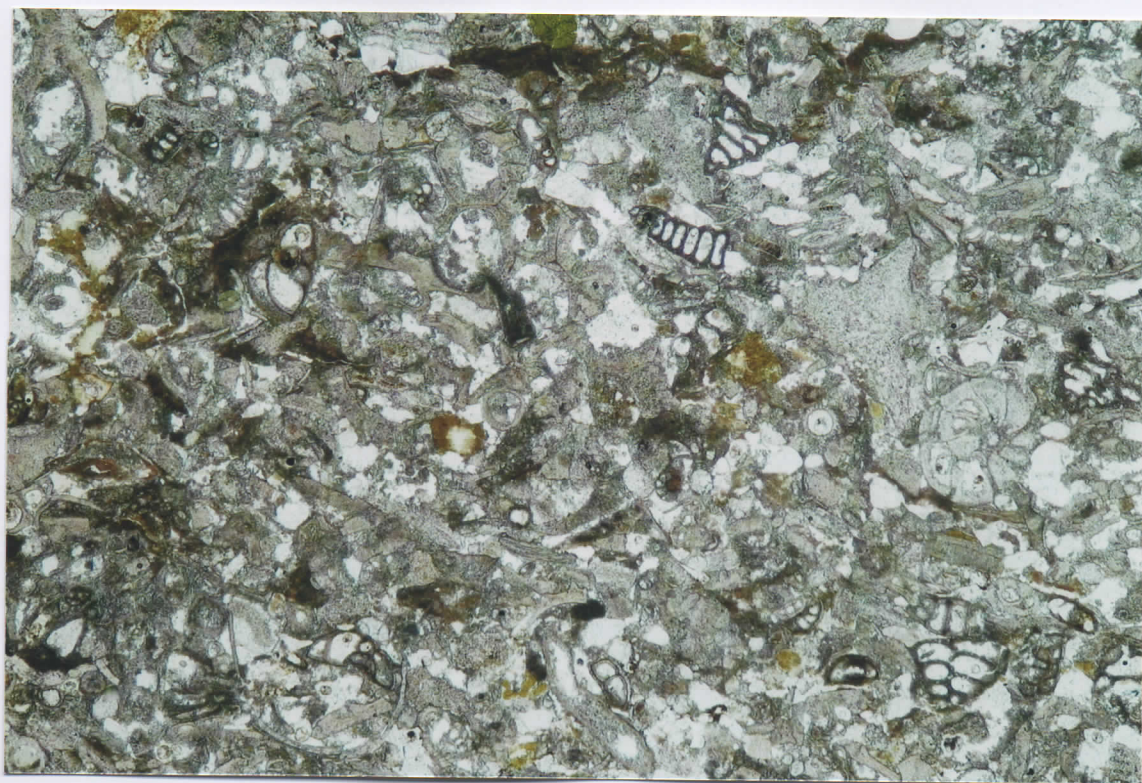
dr Wojciech Bartz – Uniwersytet Wrocławski

KIEROWNIK  
Laboratorium Naukowo-Badawczego  
Instytutu Pracowni Konserwacji Zabytków S.A.

  
mgr Dorota Sobkowiak

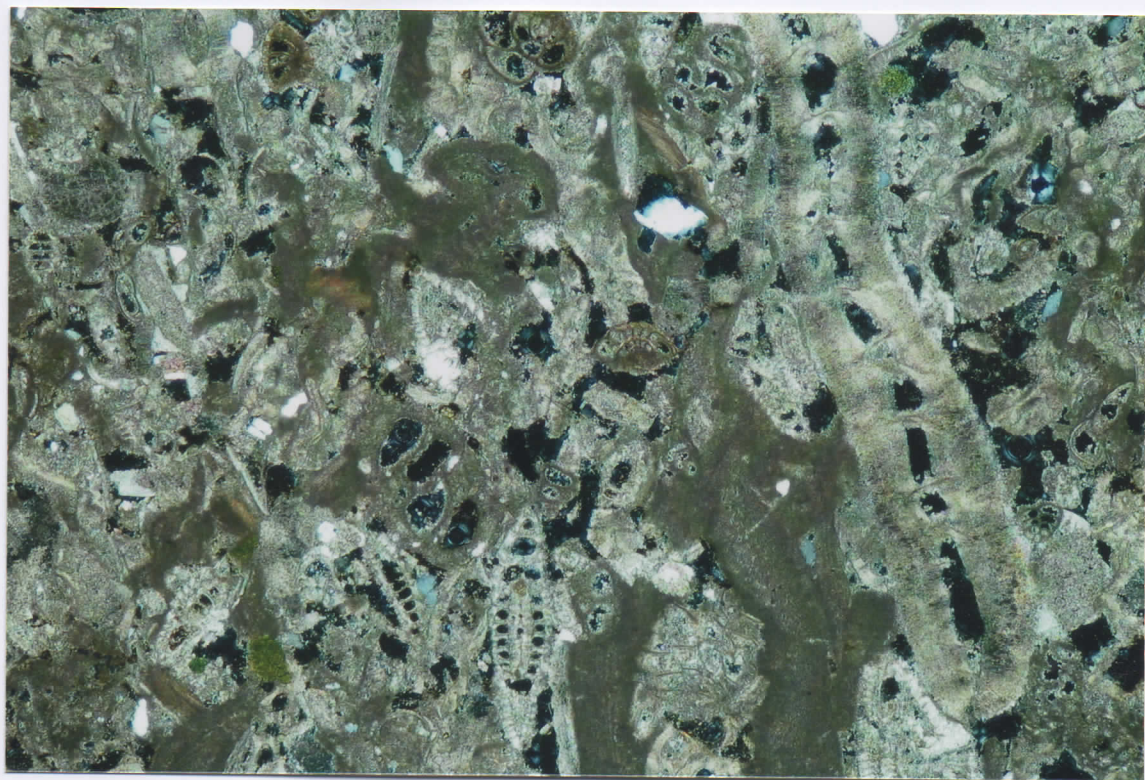
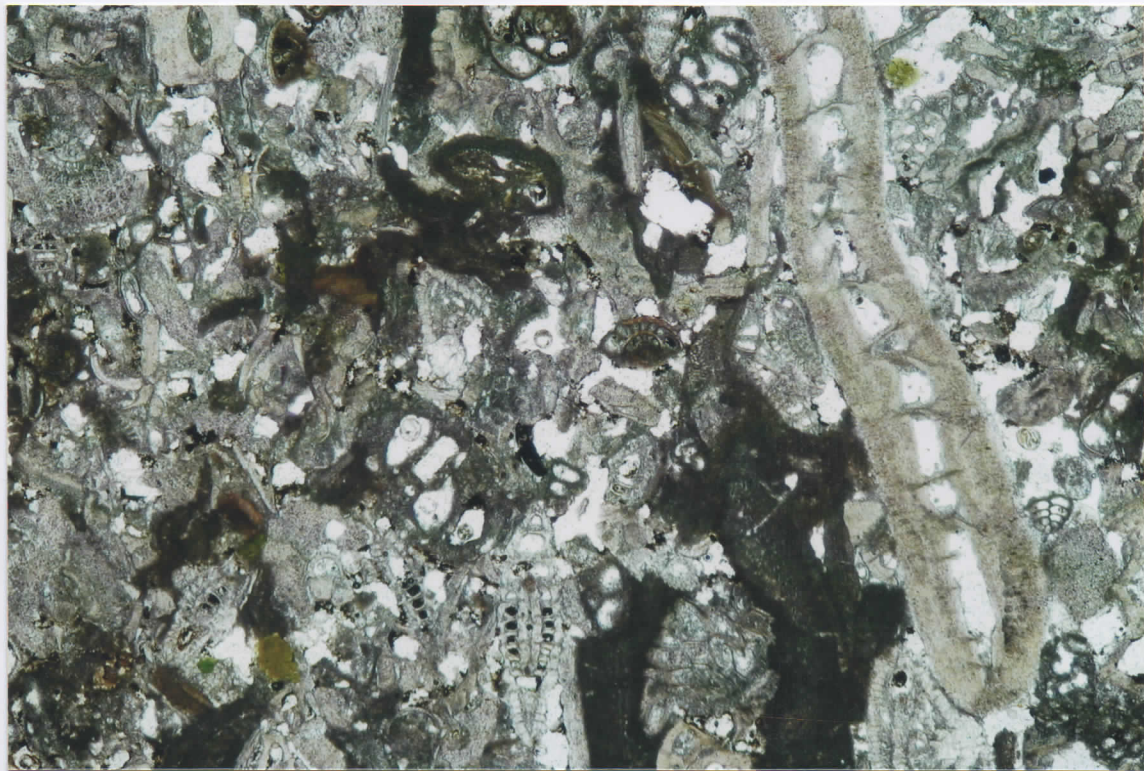
Toruń dnia 14 marca 2007 r





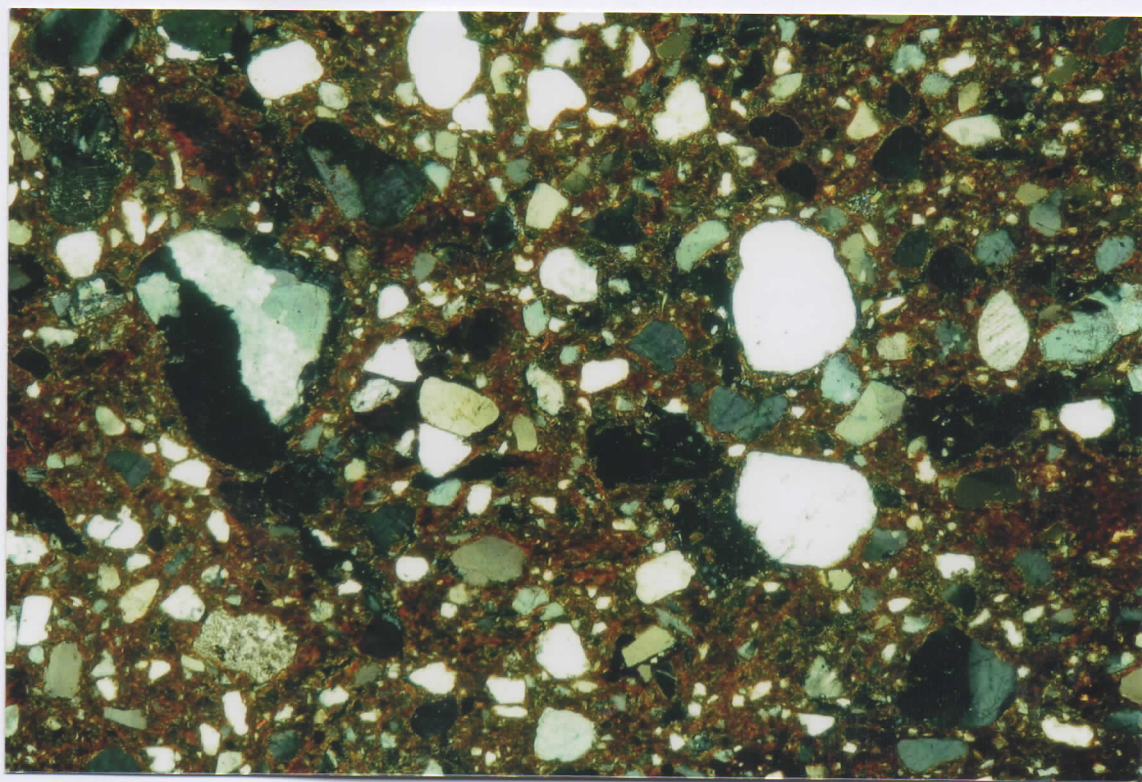
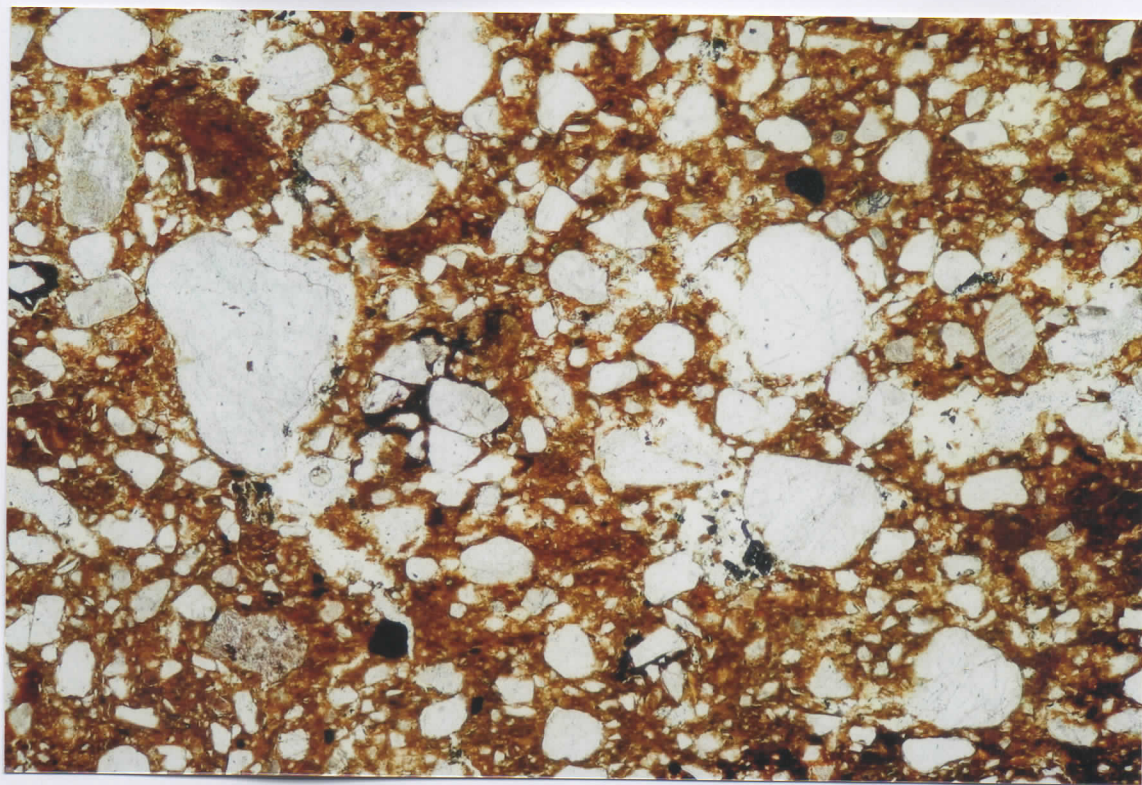
**Fot. 1 i 2. Próba nr 3b. Wapień organogeniczny**





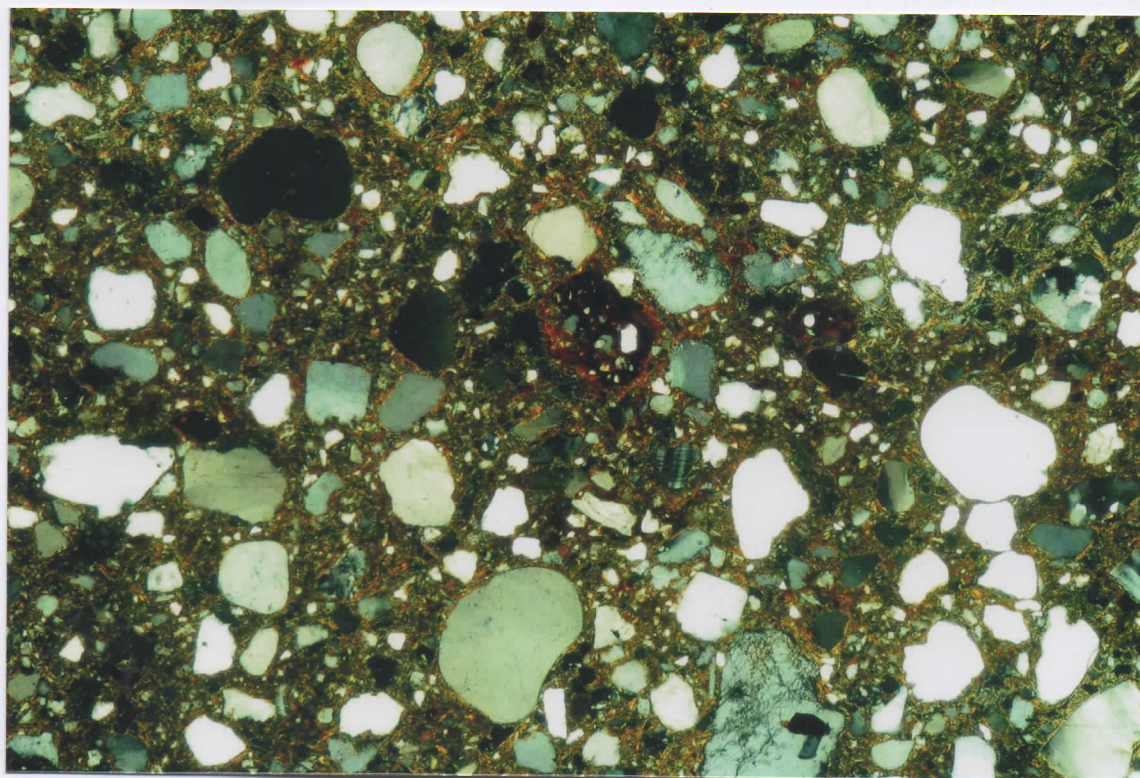
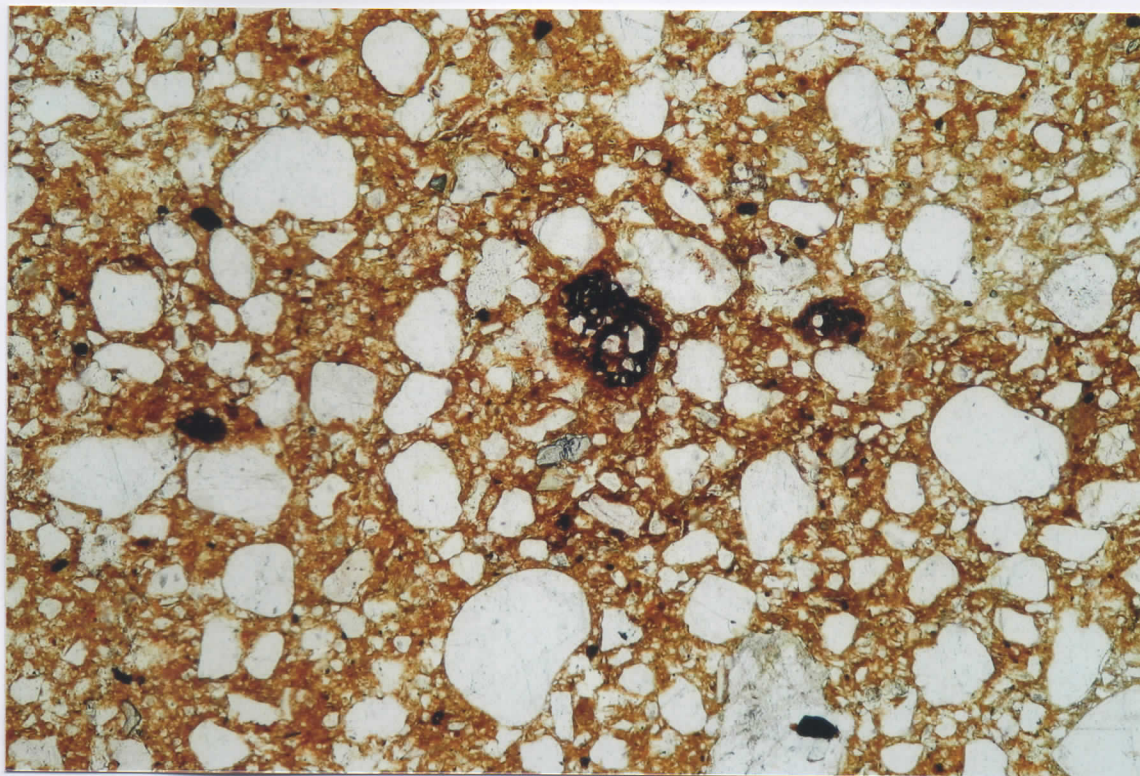
**Fot. 3 i 4. Próba nr 13c. Wapień organogeniczny**





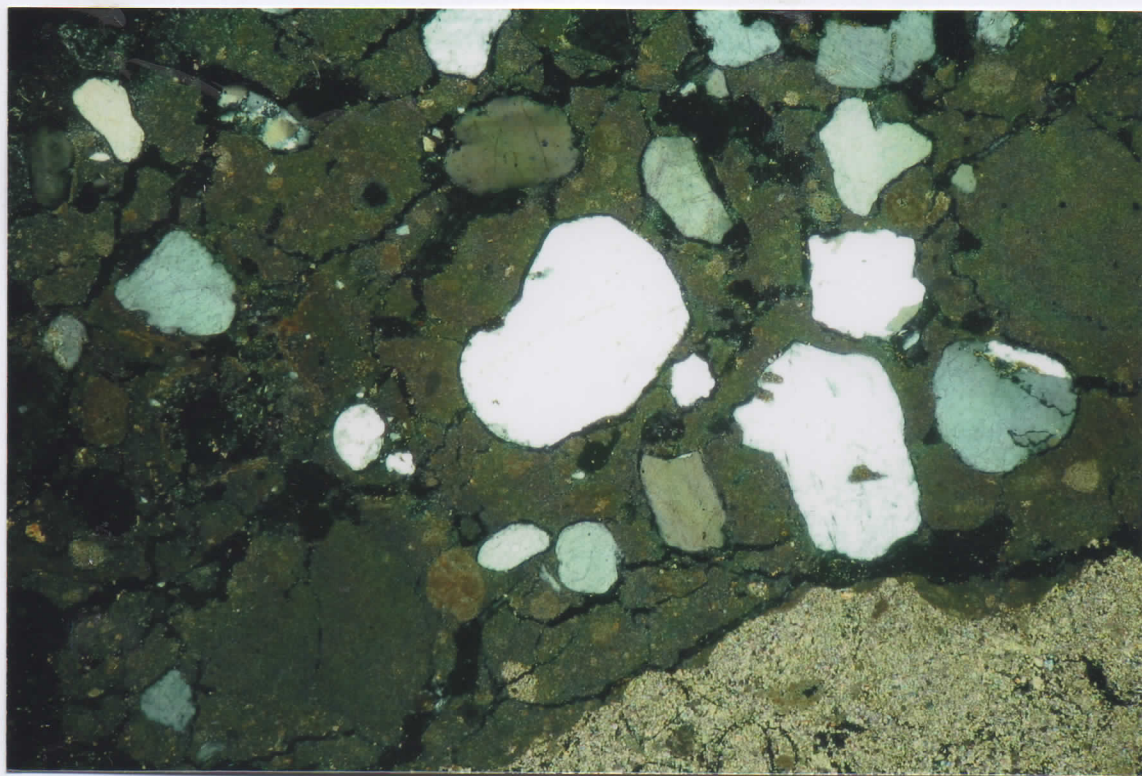
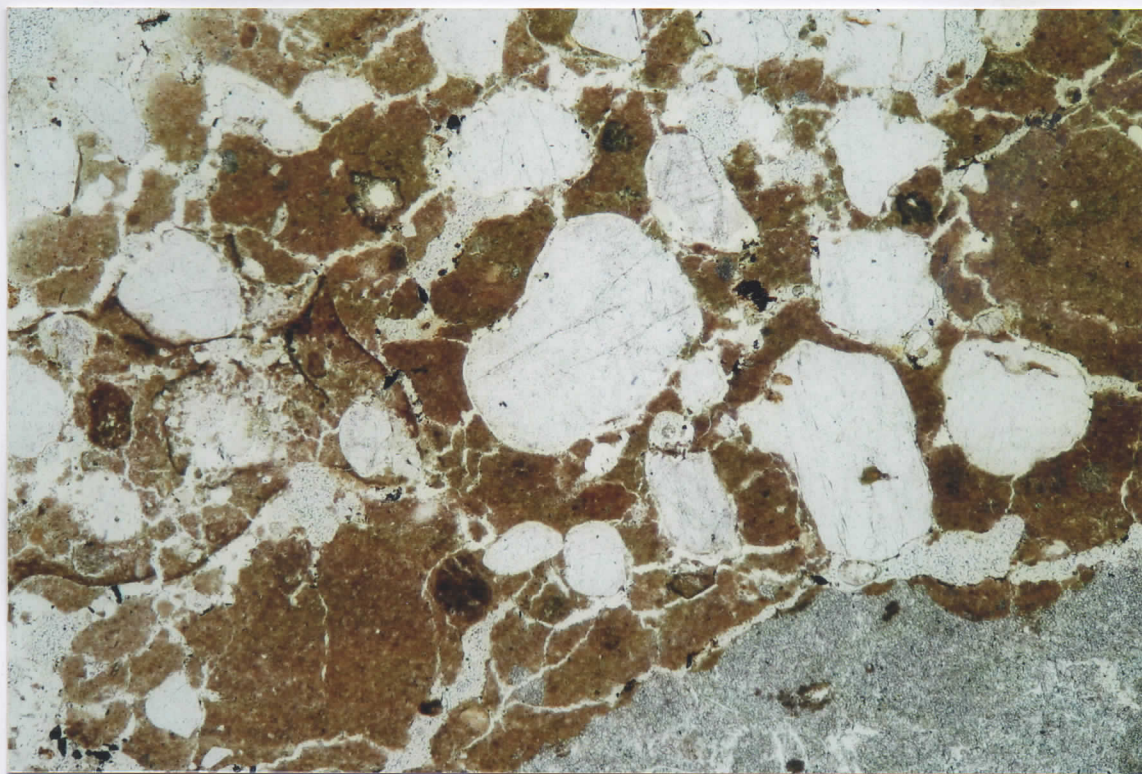
Fot. 5 i 6. Próba nr 7b. Ceramika





Fot. 7 i 8. Próba nr 15c. Ceramika





Fot. 9 i 10. Próba nr 2b. Zaprawa