

ÓNMÁZAS KERÁMIÁK TECHNOLÓGIAI JELLEGZETESSÉGEINEK KIMUTATÁSA GIOVANNI DI NICOLA MANZONI MAJOLIKA TINTATARTÓJÁNAK PÉLDÁJÁN

BAJNÓCZI BERNADETT¹, TÓTH MÁRIA¹, DOBOSI GÁBOR¹, BALLA GABRIELLA²,

CSONTOS KATALIN²

¹MTA Geokémiai Kutatóintézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

²Iparművészeti Múzeum, 1091 Budapest, Üllői út 33-37.

E-mail: bajnoczi@geochem.hu

Abstract

To reveal the processing steps of tin-glazed pottery (majolica, faience) production and to determine the raw material use and technological parameters of the workshop, joint use of phase analysis by X-ray diffraction (XRD) as well as microtextural and microchemical investigation by electron microprobe analysis (EMPA) are necessary. It is essential to define the micromorphology and chemistry of the various inclusions (relict and recrystallized phases) in the glaze since they can help in confining the firing temperature of the glaze, as well as the pigments.

A majolica inkstand with figure groups showing "The Nativity" and "The Adoration of the Magi" forms part of the collection of the Museum of Applied Arts (Budapest). The inkstand made by Giovanni di Nicola Manzoni presumably in Colle Val d'Elsa (Toscana) around 1510 has prominent significance due to its scenes, inscriptions, signs, function and quality.

Archaeometric research revealed that the ceramic body of the object was made using well-prepared calcareous clay fired at ~850-950°C according to the presence of calcium silicate minerals (diopside, gehlenite). The ceramic body was covered by a white, tin-opacified lead-alkali glaze, painted with different (ochre, blue, green and brown) colours, and a transparent lead-alkali overglaze was applied over the whole object. Abundant rounded-dissolved K-feldspar and quartz inclusions in the glaze layers are relicts of the sand raw material. Tin-lead inclusions in the opaque glaze are also remnants of the raw material. Cassiterite (SnO₂) can be present partly as relict grains, partly as recrystallized phase precipitated during the second firing. A ~700-900°C temperature can be estimated for the second firing. The polychrome paintings of the inkstand were made using the typical colouring materials of the Italian Renaissance pottery: cobalt-bearing pigment for blue, iron-bearing lead-antimonate pigment for ochre, copper colorant for green and manganese colorant for brown.

Kivonat

Az ónmázás kerámiák (majolika, fajansz) többlépcsős készítési folyamatának megismeréséhez, a műhelyre jellemző anyaghasználat és technológiai paraméterek kimutatásához röntgen-pordiffrakciós fázisanalízis és elektron-mikroszondával végzett mikroszöveti és mikrokémiai vizsgálat együttes alkalmazása szükséges. A mázban található különféle zárványok (relikt és kikristályosodott fázisok) mikromorfológiájának és kémiai összetételének meghatározása alapvető a máz égetési hőmérsékletének behatárolásához és a színekpző anyagok azonosításához

Művészettörténeti szempontból kiemelkedő jelentőségű majolika körplasztika a budapesti Iparművészeti Múzeum gyűjteményében található, Giovanni di Nicola Manzoni által valószínűleg Colle Val d'Elsa-ban (Toscana), 1510 körül készített, Krisztus születését és a Háromkirályok imádatát megjelenítő tintatartó.

A műtárgy kerámia-alaptestének kialakításához gondosan előkészített meszes agyagot használtak fel, amelyet a kalcium-szilikát ásványok (diopszid, gehlenit) jelenléte alapján ~850 és 950°C között égettek ki. A kiégetett kerámiára fehér (opak), óntartalmú ólom-alkáli alapmáz, különféle színű festést, majd az egész műtárgyat borító átlátszó ólom-alkáli fedőmázat vittek fel. A máz lekerekített-rezorbeált kálföldpát- és kvarczárványai az előállításához használt homok reliktumszemcséi. Az alapmázban található ón-ólom szemcsék szintén a máz nyersanyagának maradványai. Kassziterit (SnO₂) az alapmázban részben reliktumként, részben a kerámia

második kiégetése során kikristályosodott fázisként lehet jelen. A tárgy második kiégetése ~700-900°C-os hőmérsékleten történhetett. A tintatartó festése a majolikákra jellemző színezőanyagok felhasználásával készült: a kék színhez kobalttartalmú pigmentet, az okker színhez vastartalmú ólom-antimonát pigmentet, a zöld színhez réztartalmú, míg a barna színhez mangántartalmú színezőanyagot használtak.

KEYWORDS: MAJOLICA, RENAISSANCE, TIN-GLAZED POTTERY, GLAZE, INKSTAND, X-RAY POWDER DIFFRACTION, ELECTRON MICROSCOPE

KULCSSZAVAK: MAJOLIKA, RENESZÁNSZ, ÓNMÁZAS KERÁMIA, MÁZ, TINTATARTÓ, RÖNTGEN-PORDIFFRAKCIÓ, ELEKTRON-MIKROSZONDA

Bevezetés

Az Iparművészeti Múzeum a Reneszánsz Év-2008 program részeként az itáliai luxusművesség kiemelt műfaját, a majolikaművészetet mutatta be a „Beatrix hozománya - Az itáliai majolikaművészet és Mátyás király udvara” c. tárlattal. A kiállításon szerepelt a Múzeum gyűjteményének egyik jelentős darabja, a Giovanni di Nicola Manzoni által, valószínűleg Colle Val d'Elsa-ban (Toscana), 1510 körül készített tintatartó (**1. ábra**). Külön, kiemelt helyet érdemelt és kapott ez a világon egyedülálló, sokalakos körplasztika. A tintatartó az eddig ismert oroszlánokon nyugvó típusnak egyetlen, két jelenetet – Krisztus születését és a Háromkirályok imádását – bemutató, körfeliratos, mesternévvvel ellátott darabja (Balla 2008). A körplasztika vöröses kerámiatestét a fehér máz mellett a reneszánsz majolikákra jellemző okker (barnássárga), kék, zöld és (sötét)barna színű mázak borítják.

A műtárgy kiemelkedő művészettörténeti jelentősége megkívánja a részletes archeometriai

kutatást. A restaurálást megelőző anyagvizsgálatok elsősorban arra irányultak, hogy a tárgy korábbi bizonytalan besorolását (tintatartó vagy szenteltvíztartó) eldöntsék, emellett az esetleges anyaghasználati és technológiai specifikumokat (alapanyag és máz geokémiai „ujjlenyomatait”) feltárják, ezzel a származási hely, műhely meghatározásához adatokkal szolgálnak.

Jelen publikációban a kerámiatest és a különféle színű mázak fázis-összetételi, szöveti és kémiai elemzésének eredményeit mutatjuk be. A hagyományos röntgen-pordiffrakciós vizsgálat mellett a máz szöveti és kémiai vizsgálata mikroanalitikai módszerrel, elektron-mikroszondával történt. A kerámia-alaptestből a kis mennyiség ellenére is sikerült reprezentatív mintát venni, így azon polarizációs mikroszkópi vizsgálatot is tudtunk végezni. A vizsgálati eredményekből az ónmázal borított kerámiák (majolika, fajansz) testének kialakítása, mázazása és festése során felhasznált nyersanyagokra és az alkalmazott technológia jellegzetességeire (pl. kiégetési hőmérséklet) utaló bélyegeket ismertetjük.



1. ábra Tintatartó restaurálás előtt (a) és után (b)

1. táblázat A tintatartóról műszeres vizsgálatra vett, a jelen cikkben tárgyalt minták jegyzéke

Mintasorszám	Minta típusa	Mintavételi hely
IRK-1	kerámia-alaptest	talapzat közepe
IRK-2	kerámia-alaptest okker (barnássárga) mázzal	oroszlán
IRK-3	zöld máz (és kerámia-alaptest)	talapzat
IRK-4	(sötét)barna máz (és kerámia-alaptest)	ló nyerge
IRK-5	kék máz (és kerámia-alaptest)	király ruhája
IRK-6	fehér máz (és kerámia-alaptest)	talapzat alja

Minták és vizsgálati módszerek

A restaurálást megelőzően a tintatartóról több, néhány mm nagyságú töredéket vettünk a kerámiatestből, valamint a különféle színű mázakból, amelyek lehetőség szerint a máz-kerámia határfelületet is magukba foglalták (**1. táblázat**). Sztereo-mikroszkópi vizsgálat alapján a máztöredékek két részből, alap- és fedőmázból állnak. Az alap- és fedőmáz közti határ lehet éles, pl. az okker máz fehér alpmázán vékony világosabb, majd sötétebb színes máz helyezkedik el. A barna színű mázban a sötét fedőmáz alatt az alpmáz felső része is enyhén színezett. A kék és a zöld mázakban kevésbé éles határ figyelhető meg az alap- és a fedőmáz között.

A kerámia-alaptest töredékének szövetét vékonycsiszolaton, polarizációs mikroszkóppal (Nikon Eclipse E600) tanulmányoztuk. Az alaptest és a különféle színű mázak fázisösszetételét röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal, PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű diffraktométerrel határoztuk meg (műszerparaméterek: Cu K α sugárzás, 45 kV feszültség, 35 mA áramerősség, 0.05° - 0.01° 2 θ léptetés, 1 sec időállandó, 1-1° detektor- ill. divergenciárés, PW-1050/25 típusú goniométer, grafit monokromátor, proporcionális számláló detektor). A mázakból készült porpreparátumok az egyes mázak egészét reprezentálják, a minták kis mérete, valamint struktúrája nem tette lehetővé az alap- és fedőmázak elszeparálását.

A mázak szövetét és zárványait töredékeken, valamint polírozott felületi preparátumokon Oxford Instruments INCA Energy 200 típusú energiadiszperzív (EDS) elemző rendszerrel felszerelt, JEOL Superprobe-733 típusú elektronmikroszondával vizsgáltuk. A mérések 20 kV gyorsítófeszültség, 5 nA mintaáram mellett, kb. 5-10 μ m átmérőjű elektronsugárral (pontelemzések) készültek. Az alpmáz üveges mátrixának kémiai összetételét kb. 30 $\times$ 30 μ m nagyságú területen is megmértük. A mennyiségi elemzés során kvarc

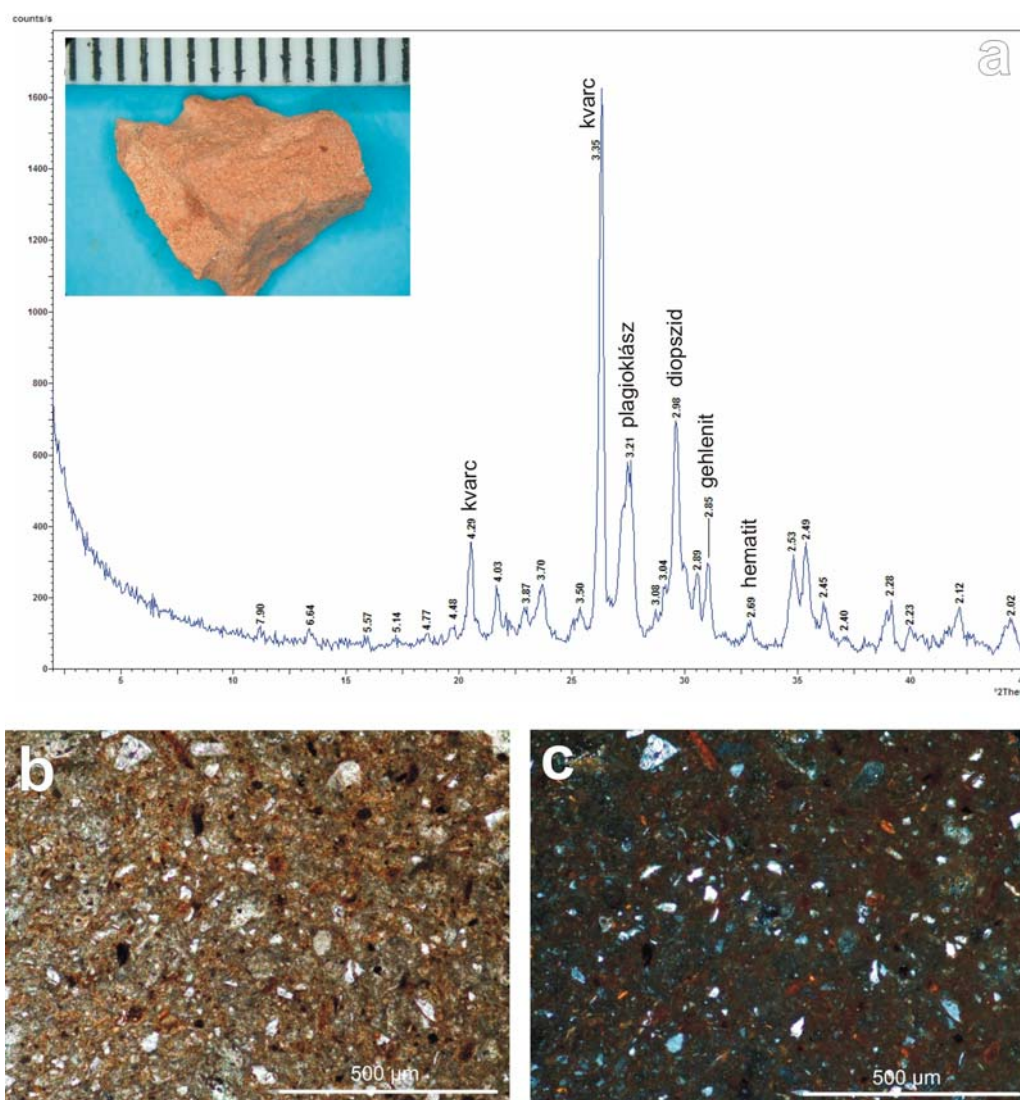
(Si), korund (Al), MgO, albit (Na), rutil (Ti), wollastonit (Ca), hematit (Fe), spessartin (Mn), krómit (Cr) és ortoklász (K) sztenderdeket használtunk, a számlálási idő 50 s volt. Az Oxford Instruments elemző programja a ZAF korrekciót automatikusan elvégezte. A minták szövetét visszaszórt (BSE) és másodlagos (SE) elektronképeken mutatjuk be.

Eredmények**Kerámia-alaptest**

Az alaptest vörös, finomszemcsés, mikroporózus szövetű kerámia (**2. ábra**). Polarizációs mikroszkóppal a barna színű alpanyagban 10-100 μ m méretű kvarc- és földpátszemcsék, hematitlemezek és hematitcsomók, nyomokban csillámszemcsék láthatók (**2b. és c. ábra**). A szemcsék szögletesek, jól osztályozottak, mennyiségük sok (30-40 térfogat%), a szemcseméret szerinti eloszlásuk folyamatos (szerialis szövet). Röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján a kerámia fázisösszetétele: kvarc, plagioklász, kálföldpát, hematit, valamint kalcium-szilikátok: diopszid és gehlenit (**2a. ábra**).

Máz

A kerámia-alaptestet üveges máz borítja. A máz vastagsága változó: ~400 μ m-től (fehér máz) 1 mm-ig (okker máz) terjed. A kerámia - máz határvonal éles. Változatos méretű (10-200 μ m) kerekded pórusok helyezkednek el a mázban, ezek a kiégetés során keletkezett buborékok (**3. ábra**). Mikroszöveti megjelenés alapján nemcsak a színes mázak, hanem a fehér máz is két rétegből, alap- és fedőmázból áll (**4., 5. és 6. ábrák**). A két mázréteg a zárványok típusában, méretében és mennyiségében, valamint a buborékok mennyiségében tér el egymástól. A fedőmáz vastagsága <100 μ m (fehér máz) és 200-500 μ m (okker máz) között változik. Sem az alpmázban, sem a fedőmázban nem láthatók repedések, a felső mázréteg jól tapad az alsón.



2. ábra A kerámia-alaptest anyagának (a) sztereo-mikroszkópi megjelenése és röntgen-pordiffrakciós profilja, (b, c) polarizációs mikroszkópi felvételei (1N és +N).

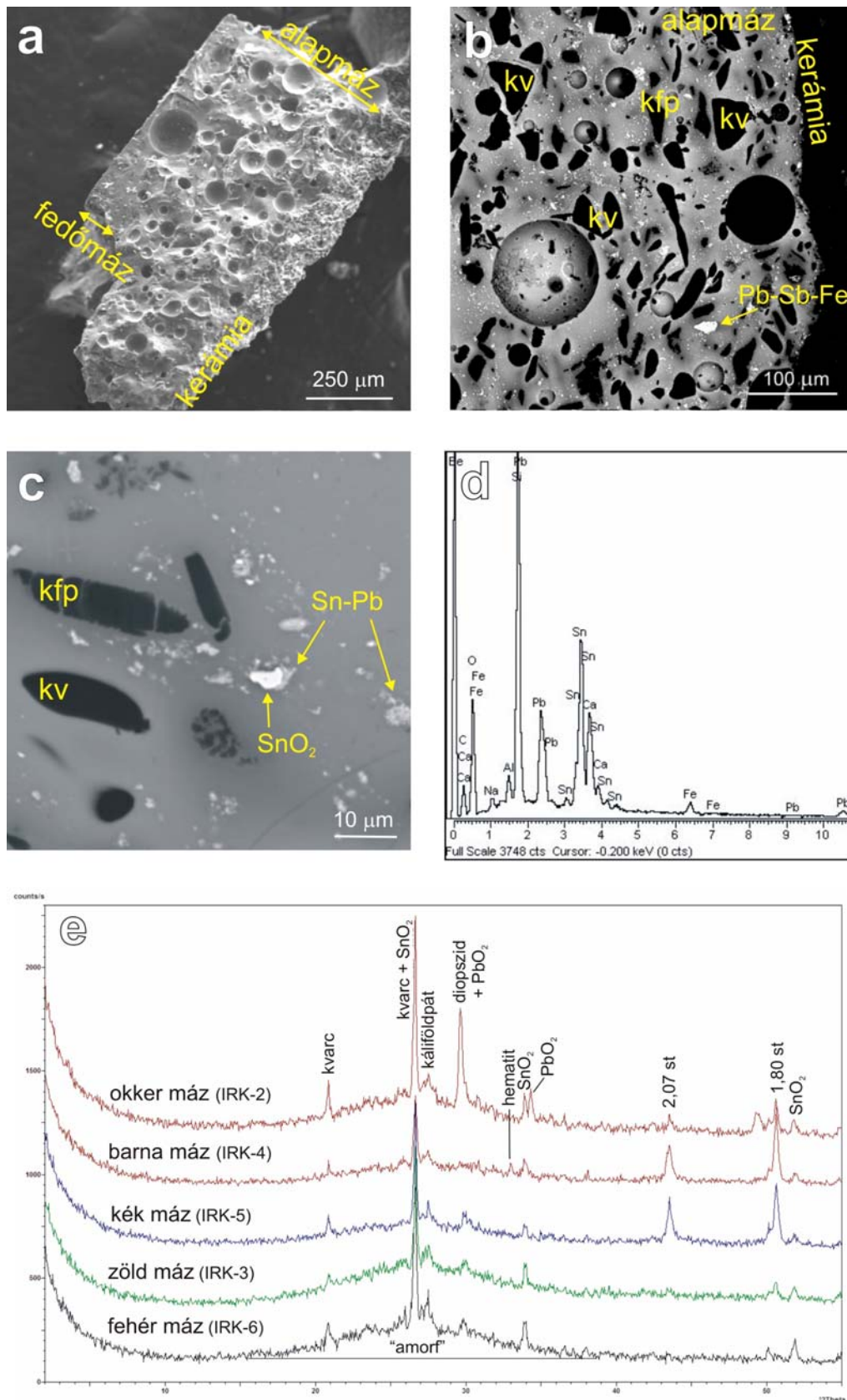
Röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján a különféle színű mázak közös jellemzője a mintegy 45-50%-nyi, rövidtávú rendezettséggel jellemezhető, röntgen-amorf üvegfázis (**3e. ábra**). A kristályos hányadot részben a kiégetés során keletkezett új fázisok, részben a felhasznált nyersanyagok el nem reagált reliktumfázisai alkotják. Az üvegfázis mellett a mázakban kvarc, kassziterit (SnO_2) és káliföldpát, esetenként diopszid és hematit (barna máz) mutatható ki (**3e. ábra**). A diopszid a máz alatti kerámiából származik, a kvarc, a földpát és a hematit azonban a mázból is eredeztethető. Az okker színű mázban a fentiek mellett kristályos ólomtartalmú fázis is megjelenik ólom-oxid (PbO_2) formájában (**3e. ábra**). Kimutatási határ felett devitrifikációra utaló mállási termék nem azonosítható.

Az elektron-mikroszkopos vizsgálatok megerősítik, hogy az alpmázban megjelenő sötét színű, ~5-100

μm méretű, xenomorf, lekerekített zárványok többsége káliföldpát, kisebb részben kvarc (**3b. ábra**). Visszaoldott-rezorbeált megjelenésük és igen változatos szemcseméretük alapján mind a kvarc, mind a káliföldpát reliktumfázis.

Az alpmáz másik jellegzetes zárványcsoportja a világos, 1-10 μm méretű, xenomorf szemcsék és szemcse-aggregátumok, amelyek egyenetlenül szétszórva helyezkednek el az üveges mátrixban (**3b. és c. ábra**). A megjelenésük alapján reliktumnak feltételezhető szemcsék nagyrésze ön-ólmotartalmú, mellettük kisebb mennyiségben csak ónt tartalmazó szemcsék (kassziterit) is megjelennek (**3d. ábra**).

A fedőmázban a sötét színű zárványok mennyisége kevesebb és mérete kisebb (~5-50 μm), mint az alpmázban. A zárványok típusa: káliföldpát, kvarc és kalcium-(kálium-ólom-)szilikát szemcsék.

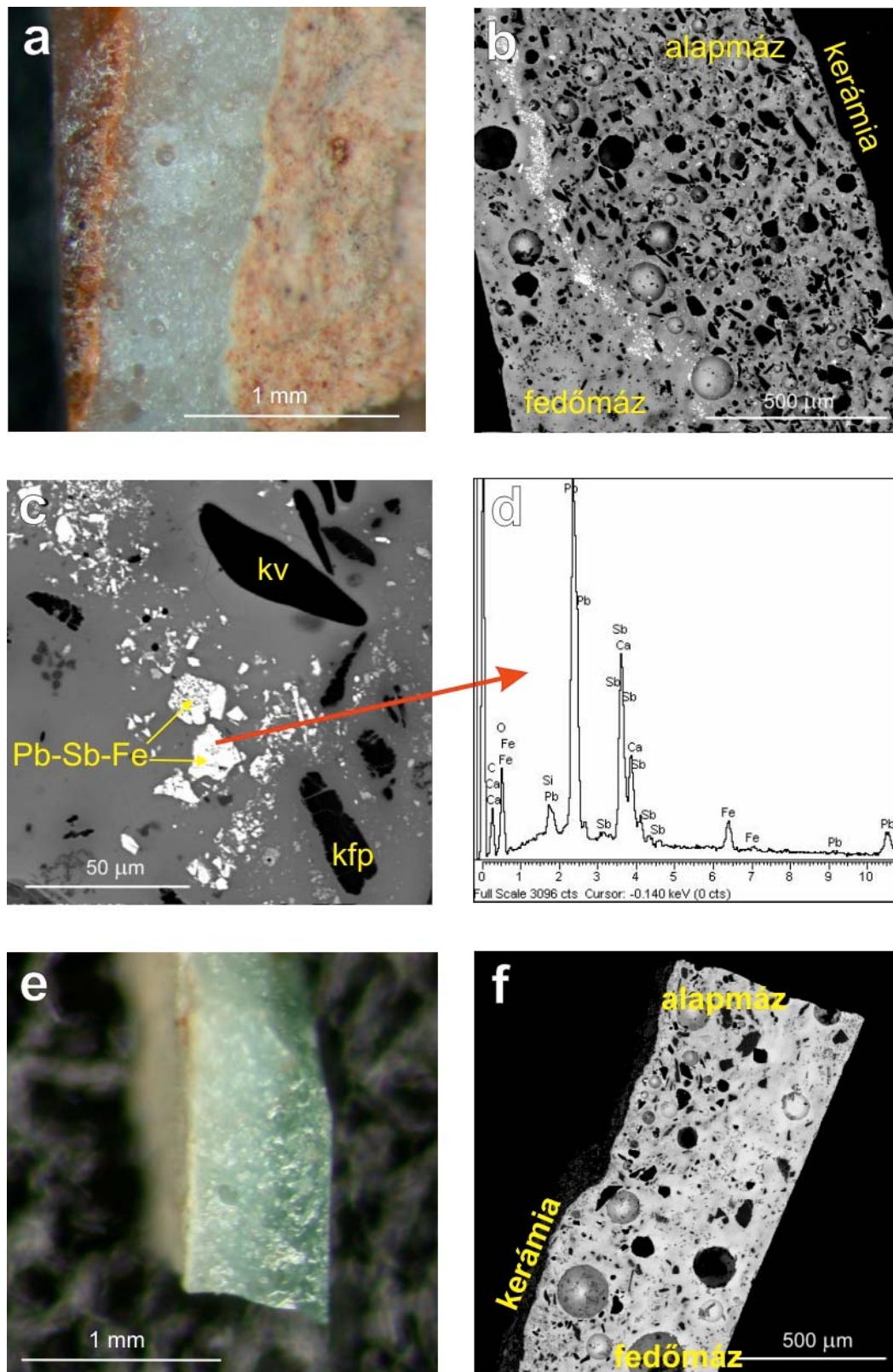


3. ábra (a) Az alaptestet borító máz tipikus szöveti megjelenése buborékokkal és zárványokkal (SE kép, fehér máz). (b) Az alapmáz jellemző zárványai: nagyobb, sötét kálicföldpát (kfp) és kvarc (kv) és kisebb, világos, óntartalmú szemcsék, valamint egy ólom-antimon-vas szemcsé (BSE kép, kék máz). (c) Az alapmáz jellegzetes óntartalmú (ón-ólm és kassziterit) szemcséi kinagyítva (BSE kép, zöld máz). (d) Ón-ólmotartalmú szemcsé EDS spektruma (kék máz). (e) A különféle színű mázak röntgen-pordiffrakciós profiljai (st: mintatartó).

2. táblázat A tintatartó alap- és fedőmázának átlagos kémiai összetétele elektron-mikroszondás mérések alapján (zárójelben a mérések száma)

tömeg%	okker színű máz (IRK-2)			zöld színű máz (IRK-3)			barna színű máz (IRK-4)			
	alpmáz	alpmáz	fedőmáz	alpmáz	alpmáz	fedőmáz	alpmáz	alpmáz	alpmáz	fedőmáz
	pont- elemzés (7)	területi elemzés (1)	pont- elemzés (4)	pont- elemzés (4)	területi elemzés (1)	pont- elemzés (4)	alpmáz alsó rész pont- elemzés (3)	alpmáz felső rész pont- elemzés (6)	alpmáz felső rész területi elemzés (1)	fedőmáz pont- elemzés (4)
SiO ₂	53,97	52,32	51,25	56,54	54,03	53,38	58,26	53,56	52,99	44,27
Al ₂ O ₃	3,51	4,10	3,90	4,18	3,71	3,99	5,19	4,49	3,62	4,23
Fe ₂ O ₃	0,49	1,15	1,47	0,66	0,55	0,91	0,38	0,82	0,72	1,33
MnO	0,05	0,12	0,00	0,00	0,02	0,07	0,73	3,08	3,27	4,31
MgO	0,63	0,63	0,86	0,74	0,67	0,90	0,64	0,48	0,41	0,55
CaO	2,79	2,83	2,57	2,51	3,08	2,76	2,18	1,89	1,89	1,44
Na ₂ O	1,60	1,76	1,90	1,83	2,16	1,90	1,33	1,98	1,79	2,01
K ₂ O	4,66	5,23	5,44	5,55	5,15	5,39	5,14	5,09	4,21	4,59
CuO	0,02	0,01	0,14	0,69	0,73	0,99	-	-	-	-
CoO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SnO ₂	1,90	4,48	0,54	1,69	6,74	0,52	1,39	1,51	3,56	1,41
PbO	26,72	25,61	28,21	21,66	22,43	27,52	21,70	23,11	21,04	28,76
összesen	96,33	98,24	96,28	96,03	99,27	98,32	96,94	95,99	93,50	92,90
PbO/SnO ₂		5,7			3,3				5,9	

tömeg%	kék színű máz (IRK-5)			fehér máz (IRK-6)		
	alpmáz	alpmáz	fedőmáz	alpmáz	alpmáz	fedőmáz
	pont- elemzés (8)	területi elemzés (1)	pont- elemzés (4)	pont- elemzés (7)	területi elemzés (1)	pont- elemzés (5)
SiO ₂	54,32	50,69	51,21	52,80	52,73	51,81
Al ₂ O ₃	3,38	3,35	4,13	3,33	3,29	3,63
Fe ₂ O ₃	1,44	2,43	1,55	0,70	0,42	0,79
MnO	0,02	0,04	0,09	0,05	0,00	0,00
MgO	0,59	0,51	0,60	0,70	0,61	0,73
CaO	2,74	2,54	2,80	2,78	2,64	2,49
Na ₂ O	1,60	1,86	1,92	1,64	1,87	1,59
K ₂ O	4,76	4,99	5,11	4,87	4,70	5,34
CuO	0,08	0,40	0,37	0,09	0,00	0,00
CoO	0,05	0,09	0,48	-	-	-
SnO ₂	1,67	6,89	0,30	1,63	4,65	0,68
PbO	25,14	23,47	25,79	26,05	25,53	22,36
összesen	95,78	97,26	94,32	94,64	96,40	89,42
PbO/SnO ₂		3,4			5,5	



4. ábra Okker színű máz (IRK-2): (a) sztereo-mikroszkópi megjelenése, (b) mikroszövete alap- és fedőmázzal (BSE kép), (c) az előző kép nagyított részlete a fedő- és alapmáz határáról világos zárványokkal: nagyobb ólom-antimon-vastartalmú szemcsék, kisebb ón-tartalmú szemcsék (kv: kvarc, kfp: kálföldpát), (d) a fedő- és alapmáz határán megjelenő ólom-antimon-vastartalmú szemcse EDS spektruma. Zöld színű máz (IRK-3): (e) sztereo-mikroszkópi megjelenése, (f) mikroszövete (BSE kép).

3. táblázat A kék színű máz alap- és fedőmázának határán előforduló kobalt-nikkel-vastartalmú szemcsék (**5c. ábra**) kémiai összetétele (pontelemzés)

tömeg%	1. szemcse	2. szemcse
SiO ₂	52,08	50,36
Al ₂ O ₃	0,76	1,03
Fe ₂ O ₃	7,76	9,71
MnO	0,45	0,00
MgO	5,87	4,03
CaO	17,14	13,99
Na ₂ O	2,65	2,90
K ₂ O	1,19	1,74
NiO	4,12	4,73
CoO	5,19	6,61
SnO ₂	0,82	0,86
PbO	5,33	6,34
összesen	103,36	102,30

Ez utóbbi szemcsék a káliföldpáttól és a kvarctól eltérően többnyire saját alakúak: lécesek-táblásak, ami a szemcsék nem relikta jellegére utal. A visszaszórt elektronképek alapján a fedőmázban óntartalmú szemcse előfordulása nem jellemző (pl. **4b., 5b. és 6f. ábrák**); ritkán egy-egy megjelenik, és csak a barna fedőmázban látható több szemcse. A buborékok mennyisége a fedőmázban általában kevesebb, mint az alpmázban (ld. **3a., 4b. és 6b. ábrák**).

A szövet, valamint a zárványok típusának és eloszlásának ismerete segítséget nyújt a máz kémiai összetételének meghatározására alkalmazandó mérési módszer kiválasztásához. A pontszerű kémiai elemzések - ellentétben a területi elemzésekkel - nem veszik figyelembe az ónmáz kerámia alpmázára jellemző óntartalmú szemcséket. A területi elemzések szerint az alpmáz óntartalmú ólom-alkáli máz 3,5-6,9% SnO₂ és 21,0-25,6% PbO tartalommal (**2. táblázat**). Az ólom-alkáli típusú fedőmáz a barna mázat kivéve 1-3%-kal kevesebb SiO₂-vel és a fehér mázat kivéve ~0,6-6%-kal több PbO-vel rendelkezik, mint az alpmáz (pontelemzések összehasonlítása alapján, **2. táblázat**). Az SnO₂ tartalom a fedőmázban max. 0,7%, a barna fedőmáz kivéve, amely az alpmázához hasonló mennyiségben tartalmaz ónt (1,4% SnO₂), viszont SiO₂ koncentrációja az alpmázhoz képest jóval (9,3-14%-kal) kevesebb.

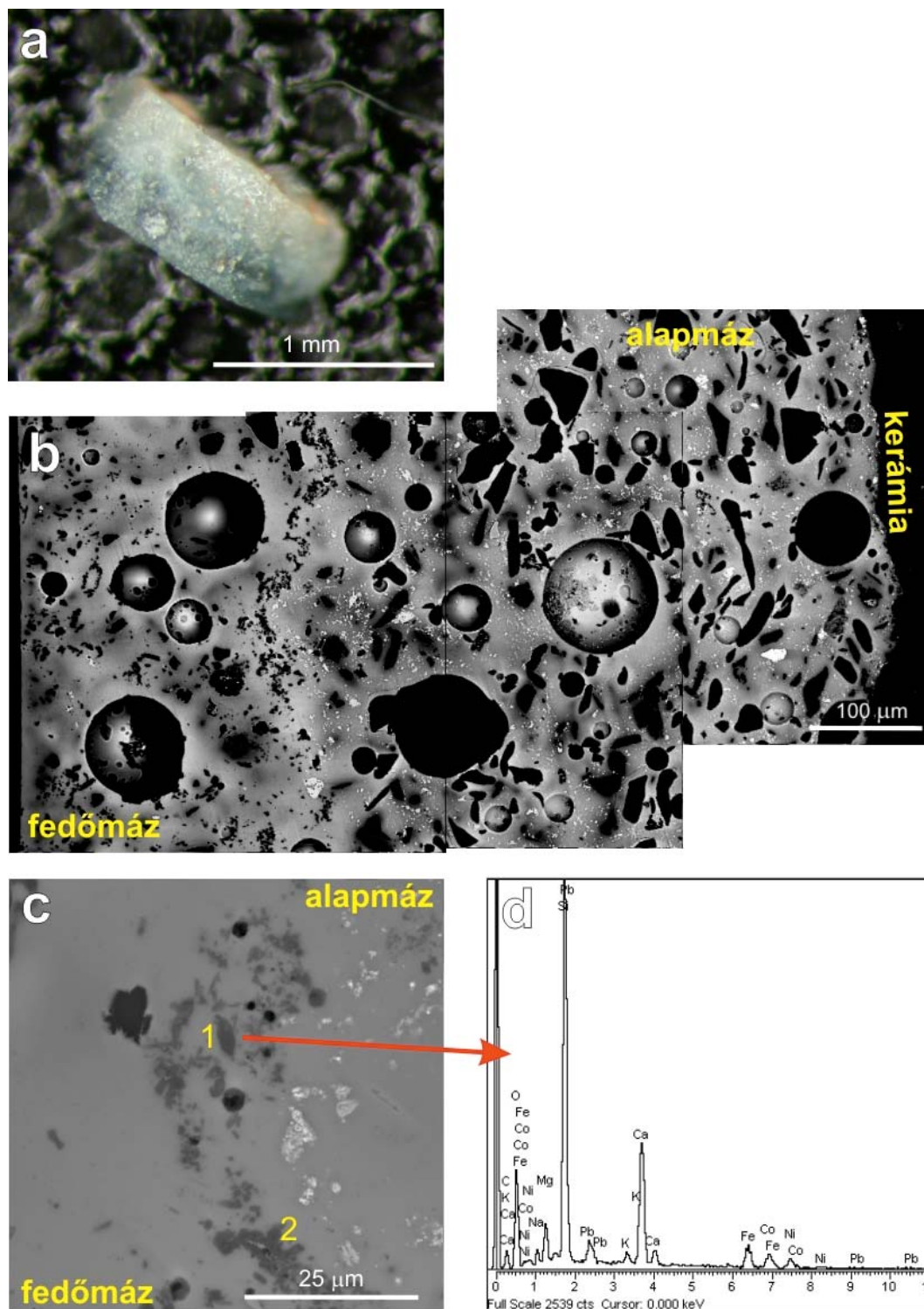
Színképző anyagok

A röntgen-pordiffrakciós vizsgálat a kvarc, káliföldpát és kassziterit mellett a kék és a zöld mázakban nem mutatott ki egyéb fázisokat, azaz színképző alkotók kimutatási határ feletti koncentrációban nem azonosíthatók (**3e. ábra**). Az okker mázban kimutatott kristályos ólom-oxid valószínűleg szintén nem színképző fázis, inkább a nyersanyag maradványa lehet. A sötétbarna színű mázban a szokásos kristályos fázisok mellett hematitot is azonosítottunk. Mivel ebben a mintában a földpát és diopszid mennyisége nem kiugró, azaz úgy tűnik, hogy viszonylag kevés anyag került a kerámiatestből a preparátumba, a hematit elvileg színképző fázis is lehet.

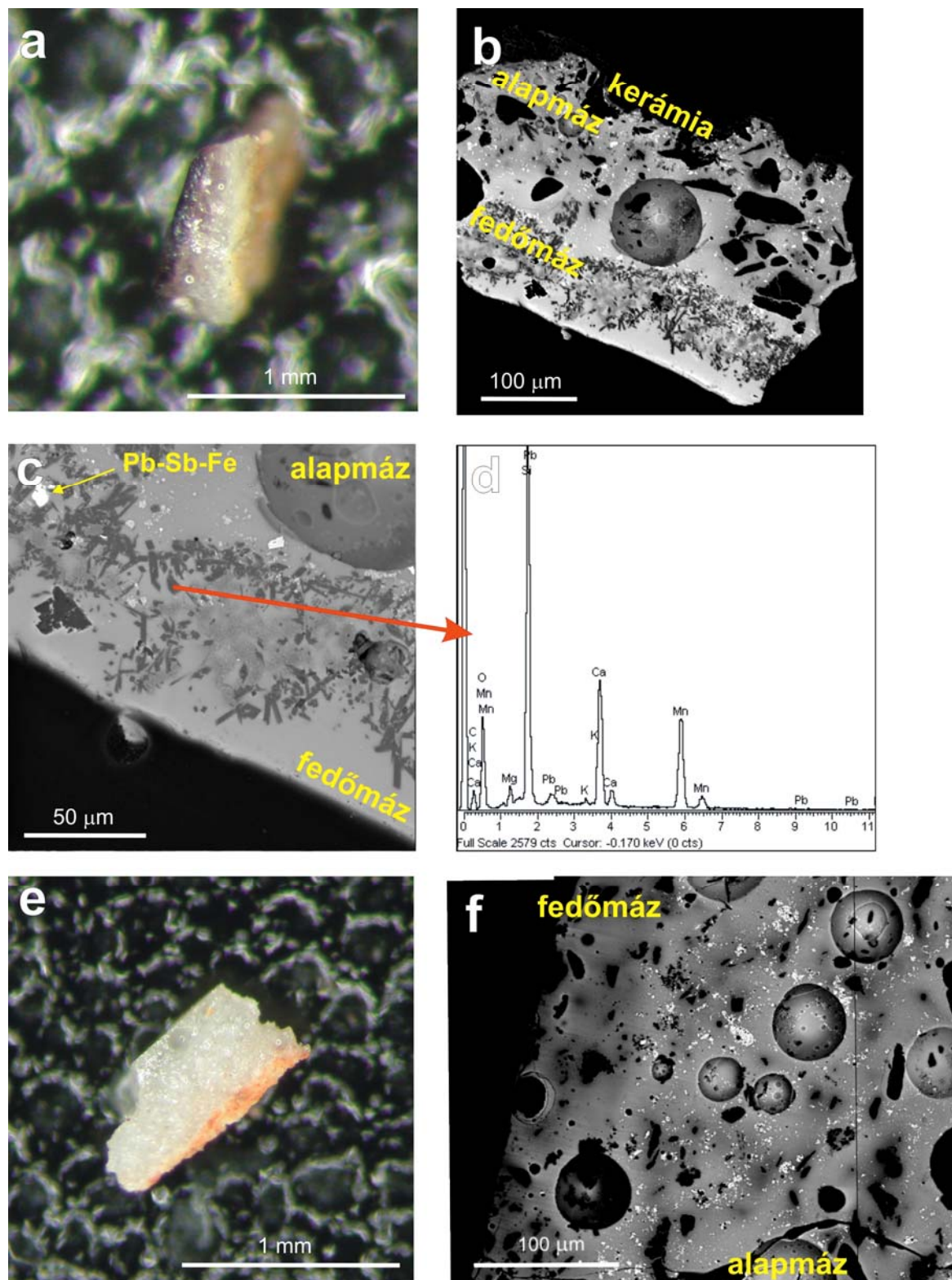
Az okker színű mázban az alap- és fedőmáz határán kisebb óntartalmú szemcsék mellett nagyobb (10-20 µm méretű), félig sajátalakú vagy xenomorf ólom-antimon-vastartalmú szemcsék jelennek meg, amelyek szabálytalan lefutású réteg formájában helyezkednek el (**4b. és c. ábra**). A szemcsék az alpmázra felvitt pigment maradványai. Egy-egy ólom-antimon-vas szemcse kimutatható a többi mázban is (pl. zöld alpmáz, kék alpmáz), valamint néhány szemcse elszórtan megjelenik a barna alap- és fedőmázban. Megjelenésük véletlenszerűnek tekinthető, egyedül a barna mázban vethető fel a szándékos adagolás. Az okker máz esetén a fedőmáz 1%-kal több Fe₂O₃-t tartalmaz az alpmázhoz képest (**2. táblázat**).

A kék mázban az alap- és fedőmáz határán kisméretű (max. 10 µm), szabálytalan alakú kalcium-magnézium-szilikát szemcsék találhatók, amelyek kobaltot, nikkelt és vasat tartalmaznak (**5. ábra, 3. táblázat**). Megjelenésük alapján reliktafázisoknak minősíthetők. A kobaltdúsulás a fedőmázban is megfigyelhető (0,5% CoO, **2. táblázat**).

A barna máz fedőmázában tömegesen nagyrészt léces-táblás, gyakran ék alakban végződő, 2-30 µm méretű kalcium-mangán-szilikát kristályok jelennek meg (**6b-d. ábra**). A sajátalakú megjelenés új, kikristályosodott fázisra utal. A kristályok körül sötétebb, mangándús zónák alakultak ki a mátrixban, ami a kristályok utólagos visszaoldódását jelzi (**6b-c. ábra**). A fedőmáz mellett a barna alpmáz mátrixára is jellemző a többi mázhoz képest magasabb MnO tartalom (**2. táblázat**). Elsősorban az alpmáz felső, fedőmáz alatti részén dúsul a mangán (3,1% MnO), ami megegyezik a máz sztereo-mikroszkópban megfigyelt megjelenésével (**6a. ábra**). Néhány ólom-antimon-vas szemcsétől eltekintve (**6c. ábra**) más vastartalmú kristályos fázis (pl. hematit) nem mutatható ki sem az alap-, sem a fedőmázban.



5. ábra Kék színű máz (IRK-5): (a) sztereo-mikroszkópi megjelenése, (b) mikroszövete fedő- és alpmázzal (BSE kép), (c) a fedő- és az alpmáz határán lévő világosszürke, kobalt-nikkel-vastartalmú szilikátszemcsék (világosszürke szín) (BSE kép), (d) kobalt-nikkel-vastartalmú szemcsé EDS spektruma (az 1. és a 2. szemcsé kémiai összetételét ld. a 3. táblázatban).



6. ábra Barna színű máz (IRK-4): (a) sztereo-mikroszkópi megjelenése, (b) mikroszövete fedő- és alapmázzal (BSE kép), (c) a fedő- és az alapmáz határán, valamint a fedőmázban megjelenő sötétszürke kalcium-mangán-szilikát szemcsék és a mátrix mangándús sötétebb foltjai, (d) kalcium-mangán-szilikát szemcse EDS spektruma. Fehér máz (IRK-6): (e) sztereo-mikroszkópi megjelenése és (f) mikroszövete (BSE kép).

A zöld mázban nem láthatók a fedő- és az alpmáz határán relikv vagy kikristályosodott szemcsék (4f. ábra). A zöld máz a többi színes mázhoz hasonló Fe_2O_3 tartalmú, de nagyobb a réz mennyisége: a gyengén színezett alpmázban $\text{CuO} = 0,7\%$, a sötétebb zöld fedőmázban $\text{CuO} = 1\%$ (2. táblázat).

Értelmezés

A reneszánsz majolikák készítéséhez felhasznált anyagokról és a technikáról a 16. sz. második felében, Cipriano Piccolpasso által Casteldurántében írt - autentikusnak elfogadható - kézikönyv ad leírást. A majolika, mint ónmáz kerámia készítése két fázisban történt: az agyag megformázását és első kiégetését a máz és a festett minta felvitele, majd újabb kiégetési fázis követte.

Megfigyelésünk szerint a tintatartó kerámiatestének szövete arra utal, hogy gondosan előkészített és kiválogatott agyagot használtak fel. Az alaptestben kimutatott fázisok - elsősorban a kalcium-szilikátok (gehlenit és diopszid) - jelzik mind a felhasznált agyag jellegét, mind az első kiégetés hőmérsékletét. A kerámia alapanyaga kalcium-(magnézium-)dús, azaz közönséges meszes téglagyag (illites-kaolinites agyag), melynek ásványos összetétele az alábbi lehetett: ~35-40% kvarc, ~30-35% kaolinit+illit, ~5-10% földpát és ~20-25% kalcit-dolomit. Piccolpasso kézikönyvében a finomárú (genga) készítésénél szintén meszes agyag felhasználásáról ír. A kerámiatest kiégetése a karbonátok és az agyagásványok hiánya (azaz teljes átalakulása), az 1000°C felett kialakuló ásványok (krisztobalit, mullit) hiánya és a gehlenit és diopszid jelenléte alapján 1000°C alatt, ~850 és 950°C között történt (Nemecz 1973, Brindley & Brown 1980, Cultrone et al. 2001).

A különféle színű mázak sztereo-mikroszkópban megfigyelt kétsztratu megjelenését megerősíti a mikroszöveti kép is, nevezetesen: a máz két lépésben került a kerámiára. Először az alpmáz, a fehér opak mázat vitték fel a kiégetett kerámiára (Piccolpasso kézikönyvében *bianco*). Az alpmáz óntartalmú ólom-alkáli máz. Az ón homályosító szerepet tölt be, azaz átlátszatlaná teszi a mázat és elfedi a kerámia alapszínét. Elsősorban a meszes agyagból készült kerámiákat fedték ónnal homályosított ólom mázzal (Tite et al. 1998). A sima és csillogó felszín, valamint a ragyogó színek elérése érdekében az alpmáz a kiégetés előtt átlátszó ólom-alkáli mázzal fedték le (Piccolpasso kézikönyvében *coperta*). A fedőmáz a festetlen fehér alpmázon is megjelenik, vagyis az átlátszó mázat az egész műtárgyra felvitték. Piccolpasso idejére ez a módszer vált elterjedtté szemben a 15. század végi gyakorlattal, amikor a fedőmáz általában csak a festett felületekre vitték fel (Lightbown & Caiger-Smith bevezetője, 2007, 29. o.).

Piccolpasso leírása szerint az opak alpmáz előállításához ólomérc és ónérc együttes pörköléséből keletkező hamu (ólm- és ón-oxid), valamint szintelen mázfritt (*marzacotto*, amelyet minél tisztább homok, borseprő vagy borkő ± só keverékének megolvastásával nyertek) és esetenként homok keverékét vitték fel a kerámiára, valószínűleg fritt előzetes készítése nélkül (Tite et al. 2008). A mázban található rezorbeált-visszaoldódott kvarc- és káliföldpát-zárványok az előállításához használt homok relikvumai. Az óntartalmú szemcsék mellett a fel nem oldódott kvarc és a káliföldpát szintén hozzájárulhattak a máz homályosításához (Mason & Tite 1997, Molera et al. 2001).

A tintatartó alpmázában kimutatott ón-ólm-tartalmú szemcsék heterogén eloszlásuk és xenomorf alakjuk alapján a felhasznált nyersanyag maradványainak tekinthetők. A röntgen-pordiffrakciós elemzéssel azonosított kassziterit (ón-oxid) mind a fehér opak máz előállításához felhasznált ónérc (mikroszöveti kép által igazolt) maradványa, mind a kerámia második kiégetése során képződött (újrakristályosodott) fázis lehet.

A kerámia második kiégetése során az ólm-oxid az ón-oxiddal néhány 100°C hőmérsékleten reagálva először rombos, majd köbös ólm-sztannátot képez ($\text{Pb}_2\text{SnO}_4 \rightarrow \text{PbSnO}_3$). A kvarc az ólm-oxiddal ólm-szilikáttá alakul. A hőmérséklet további emelkedésével olvadék képződik, és a PbSnO_3 fokozatosan átalakul kassziteritté; ez a másodlagos SnO_2 a hűlés során apró (néhány 10-100 nm méretű), diszperz szemcsék formájában megőrződik és átlátszatlaná teszi a mázat (Molera et al. 1999, Tite et al. 2008). A fenti reakciók hőmérséklete számos tényezőtől, többek között a felhasznált nyersanyag PbO/SnO_2 és PbO/SiO_2 arányától függ. Az ón-oxid rekrisztallizációja a máz kiégetési hőmérsékletének jelzője (Tite et al. 2008). A reneszánsz majolikák átlagos kémiai összetételét (25,2% PbO , $\text{PbO/SnO}_2 = 4,1$; Tite et al. 2008) figyelembe véve - amely értékekkel átfed a tintatartó alpmázának kémiai összetétele (21,0-25,6% PbO , $\text{PbO/SnO}_2 = 3,3-5,9$, 2. táblázat) -, a kísérleti égetések eredményei alapján az újrakristályosodott kassziterit megjelenése 700°C körül várható (Molera et al. 1999, Tite et al. 2008).

A második kiégetés - a kerámiatest túlzott felmelegedésének és lágyulásának elkerülése érdekében - szükségszerűen kisebb hőmérsékleten történt, mint az első; a 900°C alatti hőmérsékletet a nagyszámú relikvumfázis is alátámasztja. A máz kerámiatesthez viszonyított alacsonyabb kiégetési hőmérsékletét megerősíti az alaptest-máz éles határvonala is, ami a kerámia és a máz közti korlátozott kapcsolatra utal a kiégetés során (Viti et al. 2003). Mivel a viszonylag alacsony hőmérsékletű (~700°C alatti) mázégetés szintén

elképzelhetetlen, a tintatartó esetében ~700 és 900°C közötti második égetéssel számolhatunk.

Az alap- és a fedőmáz közötti festés színképző anyagai röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal részben mennyiségi, részben pedig szerkezeti okokra visszavezethetően nem azonosíthatók; elektron-mikroszondás analízissel azonban a színképző anyagok zárványai kimutathatók. A máz kék színének előállítására közismerten használt kobaltot a tintatartó esetén kalcium-magnézium-szilikát szemcsék tartalmazzák. A kobalt mellett nikkelt és vas is előfordul, hasonló elemegyüttest mutattak ki más reneszánsz kerámiák kék mázaiban is (pl. Borgia et al. 2002, Padeletti & Fermo 2003). A kék színt zaffre (zaffera) vagy smalt felhasználásával állították elő. A zaffre készítéséhez kobaltércet pörkölnék, amely általában nem tiszta kobalt-oxid, nikkelt, vasat és más fémeket is tartalmaz. A keletkező kobalt- és egyéb oxidokat kvarcdús homokkal (és kálium-karbonáttal) megolvastva hozzák létre a smaltot, a kobalttartalmú mesterséges üveget. A felhasznált ércanyag összetételére és a tökéletlen pörkölésre utal egyes majolikák esetén a kobalt mellett kimutatott viszonylag magas arzéntartalom, valamint a néhány 10 µm méretű, prizmás kalcium-ólom-arzenát kristályok (pl. Deruta-i és Gubbio-i kerámiák: Borgia et al. 2002, Viti et al. 2003; Laterza-i majolika: Dell'Aquila et al. 2006). A tintatartó kék mázában nem találtunk arzéndúsulást, a felhasznált színezőanyag valószínűleg arzénban szegény volt.

Az okker színű mázban, az alap- és a fedőmáz határán talált ólom-antimon-vas szemcsék ólom-antimonát pigment felhasználására utalnak (Borgia et al. 2002, Viti et al. 2003). Valószínű, hogy a reneszánsz majolikák sárga színű mázában előállítására gyakran használt, a *nápolyi sárga* pigment összetételének megfelelő mesterséges pigmentet alkalmazták a tintatartó esetén is. A pigment ólom-antimonát alapú, ólom- és antimon-oxidok keverékének pörköléséből állítják elő. Vas jelenléte az ólom-antimonátban a fazekas által a sárga szín sötétebb narancsra történő módosítására bevitt adalékanyag lehet; a sárga szín előállításánál vasrozsa hozzáadását Piccolpasso is említi kézikönyvében (Bultrini et al. 2006).

A (sötét)barna máz fedőmázában található kalcium-mangán-szilikát kristályok és körülöttük lévő mangándús mátrix megerősítik a barna szín előállításához közismert mangántartalmú színezőanyag (általában mangán-oxid) felhasználását (Alaimo et al. 2004). Hasonlót állapíthatunk meg a zöld mázat illetően: a máz többihez képest szignifikánsan nagyobb réztartalma igazolja a zöld szín előállításához általánosan használt réztartalmú színezőanyag (általában réz-oxid, réz-karbonát nyersanyagok, az égetés során Cu(I) formában tartva) alkalmazását.

A második kiégetés során a színképző anyagok diffúziója a mázrétegek elszíneződését okozta: az alapmáz enyhén, a fedőmáz erősebben elszíneződött. A zöld és kék máznál a réz és a kobalt eltérő koncentrációja mutatható ki az alap- és a fedőmázban. A barna máznál a mangán koncentrációjának gradációja figyelhető meg az alapmázban a fedőmáztól távolodva. Kivételt az okker színű máz képez, ahol az alapmáz látszólag megőrizte a fehér színét és csak a fedőmáz színeződött el.

Összefoglalás

A röntgen-pordiffrakciós fázisanalízis és az elektron-mikroszondával végzett mikroszöveti és -kémiai vizsgálat együttes, egymást kiegészítő használatával tárható fel teljes részletességgel a(z) ón)máz kerámiák készítésének többlépcsős, bonyolult folyamata. A mázban található különféle zárványok morfológiájának és kémiai összetételének meghatározása alapvető a máz égetési hőmérsékletének megállapításához és a színképző anyagok azonosításához. A műhelyre jellemző anyaghasználat és technológiai paraméterek jelentős kiegészítést adnak a művészettörténeti eszköztárral végzett proveniencia kutatásokhoz, esetenként alátámasztva vagy megcáfolva azokat. Vizsgálataink alapot biztosítanak más ónmáz kerámiák összehasonlító archeometriai feldolgozásához.

Irodalomjegyzék

- ALAIMO, R., BULTRINI, G., FRAGALÀ, I., GIARRUSSO, R. & MONTANA, G. (2004): Microchemical and microstructural characterisation of medieval and post-medieval ceramic glaze coatings. *Applied Physics* **A79**:263-272.
- BALLA, G. (2008): Nr. 1.51. Tintatartó Jézus születése és Háromkirályok imádása jelenettel. *in*: BALLA, G. (szerk.): Beatrix hozománya. Az itáliai majolikaművészet és Mátyás király udvara. Kiállítási katalógus, Iparművészeti Múzeum, Budapest, 74-75.
- BORGIA, I., BRUNETTI, B., MARIANI, I., SGAMELLOTTI, A., CARIATI, F., FERMO, P., MELLINI, M., VITI, C. & PADELETTI, G. (2002): Heterogeneous distribution of metal nanocrystals in glazes of historical pottery. *Applied Surface Science* **185**:206-216.
- BRINDLEY, G.W. & BROWN, G. (1980): *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London, 495 pp.
- BULTRINI, G., FRAGALÀ, I., INGO, G.M. & LANZA, G. (2006): Characterisation and reproduction of yellow pigments used in central

Italy for decorating ceramics during Renaissance. *Applied Physics* **A83**:557-565.

CULTRONE, G., RODRIGUEZ-NAVARRO, C., SEBASTIAN, E., CAZALLA, O. & DE LA TORRE, M.J. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy* **13**:621-634.

DELL'AQUILA, C., LAVIANO, R. & VURRO, F. (2006): Chemical and mineralogical investigations of majolicas (16th-19th centuries) from Laterza, southern Italy. in: MAGGETTI, M. & MESSIGA, B. (eds.): *Geomaterials in Cultural Heritage. Geological Society, London, Special Publications* **257**:151-162.

MASON, R.B. & TITE, M.S. (1997): The beginnings of tin-opacification of pottery glazes. *Archaeometry* **36**:77-91.

MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADÓ, N. & VENDRELL-SAZ, M. (1999): Evidence of tin oxide recrystallization in opacified lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society* **82**:2871-2875.

MOLERA, J., VENDRELL-SAZ, M. & PÉREZ-ARANTEGUI, J. (2001): Chemical and textural characterization of tin glazes in Islamic ceramics from Eastern Spain. *Journal of Archaeological Science* **28**:331-340.

NEMECZ, E. (1973): *Agyagásványok*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 507 pp.

PADELETTI, G. & FERMO, P. (2003): How the masters in Umbria, Italy, generated and used nanoparticles in art fabrication during the Renaissance period. *Applied Physics* **A76**:515-525.

PICCOLPASSO, C.: *The three books of the potters's art - I tre libri dell'arte del vasaio: a facsimile of the manuscript in the Victoria and Albert Museum, London*. LIGHTBOWN, R. & CAIGER-SMITH, A. (Eds.), 2nd edition, Editions La Revue de la céramique et du verre, 2007

TITE, M.S., FREESTONE, I., MASON, R., MORELA, J., VENDRELL-SAZ, M. & WOOD, N. (1998): Lead glazes in antiquity – methods of production and reasons for use. *Archaeometry* **40**:241-260.

TITE, M.S., PRADELL, T. & SHORTLAND, A. (2008): Discovery, production and use of tin-based opacifiers in glasses, enamels and glazes from the Late Iron Age onwards: a reassessment. *Archaeometry* **50**:67-84.

VITI, C., BORGIA, I., BRUNETTI, B., SGAMELLOTTI, A. & MELLINI, M. (2003): Microtexture and microchemistry of glaze and pigments in Italian Renaissance pottery from Gubbio and Deruta. *Journal of Cultural Heritage* **4**:199-210.

