A SÁROSPATAKI ÁGYÚÖNTŐ MŰHELYBEN FELTÁRT 17. SZÁZADI HABÁN KERÁMIALELETEK MÁZÁNAK MIKROSZERKEZETE ÉS ÖSSZETÉTELE

MICROSTRUCTURE AND COMPOSITION OF GLAZE OF 17TH CENTURY HABAN CERAMICS EXCAVATED AT A GUN-FOUNDRY IN SÁROSPATAK (NE-HUNGARY)

BAJNÓCZI BERNADETT¹, NAGY GÉZA¹, TÓTH MÁRIA¹, RINGER ISTVÁN², RIDOVICS ANNA³

¹MTA Geokémiai Kutatóintézet / Institute for Geochemical Research of the Hungarian Academy of Sciences, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

² Magyar Nemzeti Múzeum Rákóczi Múzeuma / Rákóczi Múzeum of the Hungarian National Museum, 3950 Sárospatak, Szent Erzsébet út 19.

³Magyar Nemzeti Múzeum / Hungarian National Museum, 1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.

E-mail: bajnoczi@geochem.hu

Abstract

The Rákóczi Museum of the Hungarian National Museum started an excavation in 2006 to uncover the remnants of a gun-foundry operated between 1631 and 1648 and located in the southwestern corner of the outer castle in Sárospatak. Fragments of white and blue tin-glazed Haban faience objects were found in the late 17th century filling of the workshop remnants. No contemporary written sources exist about the technology of East-Central European tin-glazed earthenware produced by the Habans (Hutterite Anabaptists). Archaeometric research on Haban faience using modern analytical techniques has not been performed in Hungary as yet. In this paper we present the results of the analyses carried out on the opaque glaze and coloured decorations of white-glazed ceramic fragments found at the gun-foundry, which give data about the raw materials used and the production technology. Microstructure and chemical composition of glazes were analysed by using an electron microprobe coupled with energy dispersive X-ray spectrometer and crystalline inclusions were identified by X-ray diffraction analysis.

The white glaze, which covers the buff coloured ceramic body, is tin-opacified lead-alkali glaze containing relatively high amount of tin-oxide (16 to 20 wt% SnO₂). Presence of relict sand grains and heterogeneous distribution (grouped in clusters) of cassiterite (tin-oxide) particles in the opaque glaze indicates that the glazing mixture was not fritted before preparing the slurry. Cassiterite is present as angular relicts of the glaze raw material and as up to 2 μ m sized needles-like particles recrystallized during firing and cooling of the glaze.

Decorations were prepared from coloured lead-alkali glazes. Lead antimonate yellow ($Pb_2Sb_2O_7$) was used for the yellow glaze, cobalt-, nickel- and arsenic-bearing zaffre for the blue glaze, copper-bearing pigment for the green glaze and manganese-bearing pigment for the black glaze. The opaque glaze and the decorations were fired in one step; therefore glazes were more or less mixed with each other.

Kivonat

A Magyar Nemzeti Múzeum Rákóczi Múzeuma 2006-ban kezdett tervásatást a sárospataki külső vár délnyugati sarkában található, 1631 és 1648 között működött ágyúöntő műhely maradványainak feltárására. A műhely 17. század végi feltöltéséből fehér és kék ónmázas habán fajanszedények töredékei kerültek elő. A habánok (hutterita anabaptisták) által Kelet-Közép-Európában magas szinten művelt ónmázas kerámiakészítés technikájáról korabeli írott források nem állnak rendelkezésünkre. Modern műszeres analitikát felhasználó archeometriai kutatás habán kerámiákon nem történt korábban Magyarországon. Tanulmányunkban az ágyúöntő műhelyben feltárt fehérmázas edénytöredékek ónmázának és különböző színű díszítéseinek anyagvizsgálati eredményeit mutatjuk be, amelyek a felhasznált nyersanyagokról és a készítési technikáról szolgáltatnak adatokat. A mázak mikroszerkezetét (szövetét) és kémiai összetételét energiadiszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt elektronmikroszondával vizsgáltuk, a kristályos zárványokat röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal azonosítottuk.

A világos kerámia-alaptestet borító fehér máz ón-oxiddal homályosított ólom-alkáli máz, amely viszonylag nagy mennyiségű ón-oxidot tartalmaz (16-20 tömeg% SnO₂). Az ónmázban a homokszemcsék maradványai (kvarc, földpát), valamint az egyenetlen eloszlású, halmazokba tömörülő kassziterit (ón-oxid) zárványok arra utalnak, hogy a mázkeveréket a vizes szuszpenzió készítése előtt nem frittelték. A kassziterit egyrészt a máz nyersanyagának maradékaként, másrészt a máz kiégetése és hűlése során kikristályosodott, 2 µm-es méretet elérő tűk formájában jelenik meg.

A díszítések színes ólom-alkáli mázakból készültek. Színezőanyagként a sárga mázhoz az ólom-antimonát sárgát (Pb₂Sb₂O₇), a kék mázhoz kobalt-, nikkel- és arzéntartalmú zaffre-t, a zöld mázhoz rezet tartalmazó pigmentet, a fekete mázhoz mangántartalmú pigmentet használtak. Az ónmázat és a díszítéseket egy fázisban égették ki, emiatt a mázak kisebb-nagyobb mértékben keveredtek egymással.

KEYWORDS: ANABAPTIST, HABAN, TIN-GLAZED EARTHENWARE, FAIENCE, MAIOLICA, GLAZE

KULCSSZAVAK: ANABAPTISTA, HABÁN, ÓNMÁZAS KERÁMIA, FAJANSZ, MAJOLIKA, MÁZ

Bevezetés

Az ónmázas kerámia (fajansz) készítésének művészetét Kelet-Közép-Európában, így а történelmi Magyarország területén is, az újkeresztények (habánok) terjesztették el széles körben. A zárt közösségben élő, anabaptista vallású mesterek a 16. század vége óta kezdték el nagyobb arányban készíteni a mázatlan és ólommázas fazekasáruk mellett a minőségileg magasabb színvonalat jelentő, nagyobb technikai tudást igénylő fajanszokat. Az ónmázas technika közelkeleti eredetű: a 8-9. század során a mai Irak kezdtek el területén ónnal (ón-oxiddal) homályosított, fehér színű kerámiamázat alkalmazni (Mason & Tite 1997). Az ónmáz készítésének technikája a 10-11. században Egyiptomon, majd Észak-Afrikán keresztül átkerült Spanyolországba, majd a 13. században Itáliába, ahol a technikát a majolikakészítés során fejlesztették magas fokra а következő évszázadokban. А 15. században már Magyarországon, Mátyás király budai udvarában is alkalmazták az ónmázat az itáliai mesterek vezette műhelyben (Balla 2008). A 16. században az északitáliai majolikakészítés eredményeit vették át Európa-szerte. Sváic. Dél-Németország és Észak-Olaszország területéről vallásuk miatt emigrálásra kényszerült anabaptisták is innen meríthettek.

A radikális reformáció népi ágát képviselő anabaptisták első közösségei a svájci kantonok területén 1524 körül jöttek létre. A münsteri ún. anabaptista királyság (1535) bukása után üldöztetésük egyre kegyetlenebb lett Svájcban, Németország és Tirol vidékén. Képviselőik Észak-Itália, Ausztria, Hollandia irányába menekültek. Morvaországban nagy tömegeik kaptak menedéket Nikolsburg (Mikulov) és Austerlitz (Slavkov u Brna) területén, ahol a tiroli Jakob Hutter elképzelései nyomán 1529 táján jöttek létre az első ház- és vagyonközösségben élő telepek. Vezetőjük után hutterita testvéreknek nevezték őket. A hutteriták hazánkba több hullámban, Dél-Tirol, Ausztria és Morvaország felől érkeztek. A 16. század derekától telepedtek le első csoportjaik Észak-Magyarország Nyugatés területén különböző főúri családok birtokain. Tömeges magyarországi letelepedésükre a fehérhegyi csatát (1620. november 8.) követően került sor, amikor Morvaországból kiutasították őket. Bethlen Gábor, Erdély fejedelme 1621-22-ben hívta a morva testvéreket Alvincre (Vinţu de Jos). Egy csoportjukat I. Rákóczi György 1645-ben már a Nyitra megyei Csejtéről (Čachtice) telepítette Sárospatakra, a Héce nevű városrészbe (Román 1955), ahol kb. 1680-ig éltek. A letelepültek között öt fő fazekas volt, egy mester négy legénnyel (Román 1955).

Az itáliai majolikák készítéséhez felhasznált anyagok és technikák Cipriano Piccolpasso 1557 körül írt, 'I tre libri dell'arte del vasaio' című kézikönyve (Lightbown & Caiger-Smith 2007) és az archeometriai kutatások (újabban Tite 2009) nyomán viszonylag jól - de nem minden részletre kiterjedően - ismertek. A habán ónmázas kerámiákról hasonló korabeli (16-17. századi) írott forrás nem áll rendelkezésünkre. A hazai kutatók közül korábban Katona Imre foglalkozott a készítéstechnikával (Katona 1976), azonban szisztematikus, a modern műszeres analitikát felhasználó és részletesen dokumentált archeometriai kutatás nem történt Magyarországon. A magyarországi köz- és magángyűjtemények adatbázisát összeállító, 2010-ben indult OTKA pályázat keretében az ásványtani-geokémiai szempontú archeometriai kutatás célul tűzte ki a kerámiák egykori receptúrájának és készítési technikájának rekonstrukcióját, pl. az alaptesthez, az ónmázhoz és a díszítésekhez felhasznált nyersanyagok azonosítását, kiégetési fázisok számának és hőfokának meghatározását, valamint a technológia térbeli és időbeli alakulásának nyomon követését. А kutatás а múzeumi és magángyűjteményi darabok mellett a hazai szakirodalomban eddig kevésbé figyelembevett régészeti leletanyag feldolgozására is kiterjed.

2006-ban a Magyar Nemzeti Múzeum Rákóczi Múzeuma a sárospataki külső vár délnyugati sarkában tervásatást kezdett, melynek célkitűzése volt, hogy feltárja az itt lévő ágyú- és harangöntő műhely maradványait. A műhely I. Rákóczi György időszakában, 1631 és 1648 között működött (Détshy 1970). Szórvány leletként, valamint a műhely déli falának 17. sz. végi feltöltéséből fehér és kék színű ónmázas edénytöredékek, valamint színes mázas kályhacsempék töredékei kerültek elő. Az egyes darabokon megjelenő készítéstechnikai jellemzők, díszítések és motívumok alapján a kerámiák habán munkának tekinthetők.



1. ábra: A sárospataki ágyúöntő műhely feltárása során előkerült habán kerámialeletek **Fig. 1.:** Haban ceramic artefacts from the excavation of the gun-foundry in Sárospatak

Pontos készítési helyük nem ismert, elképzelhető, hogy a helyi habán műhelyben készültek.

Jelen tanulmányban az ágyúöntő műhelyben feltárt fehérmázas edénytöredékek ónmázának és különböző színű díszítéseinek anyagvizsgálati eredményét mutatjuk be.

Minták és vizsgálati módszerek

A vizsgált habán leletek (1. ábra, 1. táblázat) világos (sárgás) kerámia-alaptestét fehér ónmáz

borítja. Egy korsó oldaltöredékének (1. minta) külső oldalán sárga és zöld motívum fekete kontúrvonalakkal és kék csipkemotívum jelenik meg, belső oldala nem díszített. Egy tál peremtöredékein (2. minta) sárga-kék virágmotívum fekete kontúrvonalakkal, kék csíkok, és két fekete évszám (75) látható. Három leleten (3., 4. és 5. minta) nincs díszítés. Vizsgálatra a több töredékből álló csoportokból egy-egy darabot választottunk ki.

1. táblázat: A vizsgált minták jegyzéke

Table 1.: List of analysed samples

Sorszám	Mintaszám	Lelőhely	Tárgy	Felépítés
# 1	2010.07.15.1	szórvány lelet	korsó töredéke	világos alaptest, mindkét oldalán fehér máz, külső oldalon sárga, kék, zöld és fekete díszítés
# 2	2010.07.15.2	"H" szelvény, déli műhelyfal külső síkja	tál töredékei	világos alaptest, három oldalán fehér máz, egyik oldalon sárga, kék és fekete díszítés, 75-ös évszám
# 3	2010.06.25.1	"J" szelvény, déli műhelyfal külső síkja, köves térség mellett, 4. réteg	tál töredékei	világos alaptest, mindkét oldalán fehér máz
# 4	2010.06.22.1	"H" szelvény, déli műhelyfal külső síkja, köves felszín (járda) mellől, déli rész, tömött réteg	tál? töredéke	világos alaptest, mindkét oldalán fehér máz
# 5	2010.06.24.2	"J" szelvény, délkeleti sarok, külső járószint felület	tál? töredéke	világos alaptest, mindkét oldalán fehér máz

A kerámiamázak mikroszerkezetét (szövetét), zárványait és kémiai összetételét a máz-kerámia határfelületre merőleges, polírozott csiszolatokon (vékonycsiszolatokon és vastag, ún. felületi csiszolaton) elektron-mikroszondás analízissel vizsgáltuk. A vizsgálat Oxford Instruments INCA Energy 200 típusú energiadiszperzív röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt, JEOL Superprobe-733 típusú elektron-mikroszondával történt 20 kV gyorsító feszültség és 6 nA mintaáram mellett. A máz mikroszerkezetét és zárványait visszaszórt elektronképeken mutatjuk amelyeken a különböző fázisok be. iól megkülönböztethetők egymástól az átlagrendszámtól függő, eltérő kontrasztjuk alapján (pl. a kvarc- és földpátszemcsék sötétnek látszanak a nagyobb átlagrendszámú ólommázhoz és ón-oxid zárványokhoz viszonyítva).

A mázak átlagos, azaz a jellemző zárványokat (pl. kvarc, földpát, ón-oxid és pigmentszemcsék) is tartalmazó kémiai összetételét területi pásztázással elemeztük (területi elemzések). Az elemzések során kerültük a máz-kerámia határfelületet, a nagyobb inhomogenitásokat és lehetőség szerint a buborékok utáni pórusokat. Az elemzett területek nagysága a mázvastagság függvényében $60 \times 60 \mu$ m-től (1600-szoros nagyítás) 250 × 250 μ m-ig (400-szoros

nagyítás), színes mázaknál 30 × 20 µm-től (4800szoros nagyítás) 165 × 165 µm-ig (600-szoros nagyítás) terjedt. A fehér mázat a minták külső és belső oldalán is megmértük, oldalanként legalább három mérést végeztünk, az eredményeket átlagoltuk. A színes mázakon szintén több területi mérést végeztünk. A pórusokat és repedéseket amelyek a gerjesztő elektronokat hasznos sugárzás nélkül elnyelik - általában nem lehetett teljesen kihagyni, ezért az oxidösszegek 90 és 97 tömeg% között szórnak. 100%-tól való eltérést a pórusok hatásán kívül egyrészt a nem mért összetevők (pl. víz), másrészt a mérési bizonytalanságok okozzák. 90 tömeg% alatti oxidösszegeket csak a 3. minta ónmázában mértünk, valószínűleg a nagyon töredezett állapot miatt, ennél a mintánál a 80 tömeg% alatti méréseket nem vettük figyelembe. A mázak üveges mátrixának kémiai összetételét a zárványok és pórusok kikerülésével, ~5-10 µm átmérőjű elektronsugárral, több ponton mértük meg (pontelemzések), a mérési eredmények átlagát közöljük (az óntartalmú szemcsék nm-µm-es méretük miatt belekerülhettek az elemzett térfogatba). A mennyiségi elemzések az elektronok által a mintából gerjesztett röntgensugárzás egyes vonalainak intenzitása alapján, sztenderdekkel összehasonlítva készültek.



2. ábra: A fehér ónmázak mikroszerkezete (visszaszórt elektronképek). (a) 1. minta, (b) 2. minta, (c) 3. minta, (d) 4. minta, (e) 5. minta, (f) kassziteritszemcsék és szemcsehalmazok a 1. mintában, (g) kassziterittűk a 2. mintában, (h) kassziterit szemcsehalmaz a 4. mintában, (i) kassziterit szemcsehalmazok az 1. mintában.

Fig. 2.: Microstructure of white tin-opacified glazes (backscattered electron images). (a) sample 1, (b) sample 2, (c) sample 3, (d) sample 4, (e) sample 5, (f) cassiterite particles and aggregates in sample 1, (g) cassiterite needles in sample 2, (h) cassiterite aggregate in sample 4, (i) cassiterite aggregates in sample 1.

Sztenderdként természetes és mesterséges fázisokat használtunk [Si: kvarc (SiO₂), Al: korund (Al₂O₃), Ca: wollastonit (CaSiO₃), Mg: magnézium-oxid (MgO), Na: albit (NaAlSi₃O₈), K: ortoklász (KAlSi₃O₈), Fe: hematit (Fe₂O₃), Pb: ólom-szelenid (PbSe), Sn: ón-oxid (SnO₂), Mn: spessartin (Mn₃Al₂Si₃O₁₂), Co: tiszta fém, As: gallium-arzenát (GaAs), Ni: tiszta fém, Cu: kalkopirit (CuFeS₂), Sb: antimon-tellurid (Sb₂Te₃)]. A területi elemzések 100 másodperc mérési idővel készültek, a pontelemzéseknél 40 másodperc számlálási időt alkalmaztunk. Az Oxford Instruments elemző programja a PAP korrekciót automatikusan elvégezte.

A különböző színű mázakban jelenlévő kristályos fázisok kimutatása röntgen-pordiffrakciós fázisanalízissel történt, amelyet PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű diffraktométerrel végeztünk (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. divergenciarés, PW-1050/25 típusú goniométer, grafit monokromátor, proporcionális számláló detektor). **2. táblázat:** A fehér ónmázak kémiai összetétele (energiadiszperzív röntgenspektrométerrel végzett területi és pontelemzések, átlag \pm szórás, n: mérések száma, vastagság: a mérési területeken a fehér máz maximális vastagsága). Az 1. minta elemzései olyan metszetrészen készültek, ahol az ónmáz díszítésekkel nem fedett.

Table 2.: Chemical composition of white tin-opacified glazes (areal and point analyses measured by using energy dispersive X-ray spectrometer, average \pm standard deviation, n: number of measurements, thickness: maximal thickness of the white glaze in the measured parts of the sections). Analyses of sample 1 were performed on parts of the section, where tin glaze is not covered with decorations.

		1. minta (20	10.07.15.1)		2. minta (20	(10.07.15.2)		3. minta (20	10.06.25.1)	
Oxid (tömeg%)	belsé	5 máz	külső	máz			belső	máz	külső) máz
	terület	pont								
SiO ₂	$45,19 \pm 2.27$	$49,59 \pm 1,49$	$43,44 \pm 2,86$	$52,48 \pm 2,21$	$39,78 \pm 0.55$	$48,58 \pm 2,36$	$38,94 \pm 1,29$	$46,12 \pm 0.82$	$41,47 \pm 1,02$	$49,24 \pm 1,33$
PbO	$23,26 \pm 0.63$	$31,01 \pm 3,15$	$22,22 \pm 0,61$	$28,40 \pm 3,62$	$25,89 \pm 0,73$	$31,90 \pm 3,14$	$26,96 \pm 2,46$	$35,79 \pm 1,46$	$21,82 \pm 1,16$	$29,61 \pm 2,14$
SnO_2	$19,67 \pm 1,10$	$3,92 \pm 0,84$	$19,83 \pm 0,62$	$5,69 \pm 2,09$	$16,00 \pm 0,73$	$4,06 \pm 0,81$	$18,20 \pm 1,40$	$2,65 \pm 0,78$	$17,29 \pm 0,50$	$4,60 \pm 2,29$
Na ₂ O	$2,33 \pm 0,36$	$2,02 \pm 0,38$	$4,54 \pm 0,14$	$3,13 \pm 0,80$	$3,51 \pm 0,45$	$2,46 \pm 0,49$	$3,57 \pm 0,25$	$2,08 \pm 0,31$	$3,11 \pm 0,01$	$2,57 \pm 0,47$
K_2O	$2,91 \pm 0,09$	$3,85 \pm 0,33$	$2,85 \pm 0,19$	$3,25 \pm 0,41$	$3,56 \pm 0,28$	$3,74 \pm 0,46$	$1,95 \pm 0,24$	$2,35 \pm 0,36$	$2,46 \pm 0,23$	$3,07 \pm 0,42$
CaO	$0,97 \pm 0,32$	$1,45 \pm 1,02$	$1,16 \pm 0,12$	$1,68\pm0,98$	$1,27 \pm 0,41$	$1,59 \pm 0,95$	0.54 ± 0.14	$0,71 \pm 0,08$	0.95 ± 0.04	$1,52 \pm 0,68$
MgO	$0,08 \pm 0,19$	$0,12 \pm 0,21$	$0,09 \pm 0,16$	$0,15 \pm 0,23$	$0,12 \pm 0,11$	$0,16 \pm 0,27$	$0,03 \pm 0,12$	$0,07 \pm 0,15$	$0,04 \pm 0,12$	$0,17 \pm 0,21$
Al_2O_3	$1,25 \pm 0,40$	$1,18 \pm 0,48$	$1,20 \pm 0,17$	$1,10 \pm 0,61$	$2,13 \pm 0,19$	$1,78 \pm 0,49$	$1,80\pm0,14$	$2,05 \pm 0,30$	$1,92 \pm 0,29$	$1,87 \pm 0,29$
FeO	$0,28\pm0,05$	$0,35 \pm 0,19$	$0,35 \pm 0,12$	$0,45 \pm 0,70$	$0,17 \pm 0,18$	$0,16 \pm 0,23$	$0,19 \pm 0,17$	$0,17 \pm 0,25$	$0,12 \pm 0,04$	$0{,}29\pm0{,}44$
CI	$0,61 \pm 0,05$	$0,81 \pm 0,37$	0.65 ± 0.18	0.88 ± 0.30	$1,00 \pm 0,18$	$1,06 \pm 0,25$	$0,82\pm0,05$	$1,12\pm0,18$	$0,83 \pm 0,05$	$1,13 \pm 0,56$
Össz.	$96,55 \pm 0,75$	$94,30 \pm 2,13$	$96,33 \pm 3,69$	$97,21 \pm 2,49$	$93,43 \pm 1,12$	$95,47 \pm 2,67$	$93,01 \pm 4,43$	$93,09 \pm 2,36$	$90,01 \pm 2,54$	$94,08 \pm 2,21$
и	ŝ	22	3	22	8	28	5	7	3	15
vastagság (µm)	1.	40	15	10	24	10	43	30	23	30
		4. minta (2)	110.06.22.1)			5. minta (20	110.06.24.2)			
Oxid (tömeg%)	belsé	5 máz	külső	máz	belső	máz	külső	máz		
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont		
SiO ₂	$44,80 \pm 1,13$	$51,50 \pm 1,85$	$45,98 \pm 0,70$	$50,31 \pm 1,58$	$40,06 \pm 0,27$	$49,81 \pm 2,33$	$43,96 \pm 1,87$	$49,65 \pm 1,73$		
PhO	17.52 ± 1.54	27.14 ± 2.73	19.99 ± 0.65	27.77 ± 1.23	25.49 ± 1.10	32.77 ± 2.71	23.33 ± 0.41	30.35 ± 2.66		

	4. minta (20 ház	10.06.22.1) külső) máz	belső	5. minta (20) máz)10.06.24.2) külsé	ő máz
51	50 ± 1.85	45.98 ± 0.70	50.31 ± 1.58	40.06 ± 0.27	49.81 ± 2.33	43.96 ± 1.87	49.65 ± 1.73
27	14 ± 2.73	$19,99 \pm 0.65$	$27,77 \pm 1.23$	$25,49 \pm 1,10$	$32,77 \pm 2,71$	$23,33 \pm 0,41$	$30,35 \pm 2,66$
.9	$40 \pm 2,43$	$19,01 \pm 0,63$	$5,01 \pm 0.88$	$18,17 \pm 1,22$	$3,64 \pm 0,47$	$16,38 \pm 0,32$	$3,68 \pm 1,18$
2,9	7 ± 0.54	$2,67 \pm 0,35$	$2,09 \pm 0,28$	$3,08 \pm 0,25$	$2,54\pm0,42$	$2,98 \pm 0,13$	$2,35 \pm 0,36$
3,93	3 ± 0.53	3.08 ± 0.10	$3,66 \pm 0,26$	$2,41 \pm 0,36$	$3,37 \pm 0,31$	$2,90 \pm 0,23$	$3,46 \pm 0,40$
2,18	$\pm 0,60$	$1,45 \pm 0,13$	$1,70 \pm 0,73$	$0,80\pm0,16$	$1,19 \pm 0,76$	$1,17 \pm 0,23$	$1,36 \pm 0,67$
0,18	$\pm 0,18$	$0,15\pm0,07$	$0,21 \pm 0,21$	$0,07 \pm 0,07$	$0,10\pm0,19$	$0,18 \pm 0,17$	$0,23 \pm 0,27$
2,25	± 0.90	$1,97 \pm 0,22$	$1,86\pm0,33$	$1,85\pm0,31$	$1,97 \pm 0,29$	$2,15 \pm 0,15$	$2,20\pm0.68$
0,32	$\pm 0,19$	$0,32 \pm 0,06$	0.37 ± 0.21	$0,11 \pm 0,15$	$0,29\pm0,18$	$0,07 \pm 0,06$	$0,30 \pm 0,43$
0,67	$\pm 0,15$	$0,42\pm0,08$	$0,63 \pm 0,24$	$0,83\pm0,10$	$1,02 \pm 0,15$	$0,86 \pm 0,15$	0.91 ± 0.30
97,55	$\pm 2,75$	$95,04 \pm 0,46$	$93,62 \pm 2,40$	$92,88 \pm 1,44$	$96,68 \pm 2,74$	$93,97 \pm 2,74$	$94,79 \pm 2,36$
	23	3	17	3	12	3	21
0		25	50	3	10	1	80

7



3. ábra: A mázakban előforduló zárványok EDS spektruma. (a) fehér, szögletes kassziteritzárvány a fehér mázban, 1. minta, (b) szürke, kassziterittűkből álló halmaz a fehér mázban, 1. minta, (c) ólom-antimonát szemcse sárga mázban, 1. minta, (d) sötét, mangándús folt fekete mázban, 2. minta.

Fig. 3.: EDS spectra of the inclusions present in the glazes. (a) white, angular cassiterite particle in the white glaze of sample 1, (b) grey aggregate made of cassiterite needles in the white glaze of sample 1, (c) lead antimonate particle in the yellow glaze of sample 1, (d) dark patch rich in manganese in the black glaze of sample 2.

Eredmények

Fehér máz

A kerámiákat borító ónmáz vastagsága ~0,15 és ~0,4 mm között változik (**2. ábra, 2. táblázat**). A táltöredékek belső, homorú oldalán jellemzően nagyobb a máz vastagsága, mint a külső, domború oldalon. A korsótöredék (1. minta) ónmáza a legvékonyabb. A minták fehér máza változó mértékben repedezett-kitöredezett, legrosszabb állapotú a 3. és 5. minta külső oldali, vékonyabb máza.

A fehér mázat üveges mátrix, zárványok és buborékok utáni kerekded pórusok alkotják. Mind az öt minta ónmáza sok zárványt és pórust tartalmaz egyenetlen eloszlásban (**2. ábra**). A kerekded pórusok mérete pár μ m-től ~60 μ m-ig terjed, a 2. mintában a 120 μ m-t is eléri.

A mázak egyik zárványtípusa a visszaszórt elektronképen sötét színű, 5-60 µm méretű, nagyrészt kvarc-, alárendelten földpátszemcsék. A kvarc szögletes-enyhén lekerekített, éles határvonalú. A földpát lekerekített, elmosódott határvonalú; összetétele alapján (al)káliföldpát, plagioklászt nem találtunk. A sötét zárványok mennyisége nem azonos az öt mintában: viszonylag kevés szemcse van a 2. minta ónmázában, míg a többi minta fehér máza nagyobb mennyiségben tartalmaz kvarcot (és földpátot), legtöbb sötét zárvány a 4. mintában jelenik meg (**2a-e. ábra**). Visszaoldott (rezorbeált) megjelenésük alapján a kvarc és a földpát maradványfázisok. Előfordulnak 10 μ m alatti, táblás, sötét színű SiO₂ zárványok is, amelyek lehetnek reliktumok (kvarc) és/vagy a máz kiégetése, majd lehűlése során kikristályosodó fázisok (krisztobalit).

Az ónmázak zárványainak többsége a visszaszórt elektronképen világos, fehér-szürke szemcse és szemcsehalmaz, amelynek két típusa figyelhető meg (2. ábra). A világos zárványok kisebb része szögletes-enyhén lekerekített, <1-10 µm méretű, fehér homogén szemcse vagy ezek csoportja, míg többségük szürke szemcsehalmaz, amelyek mérete eléri a 30 µm-t. A szemcsehalmazokat vékony tűklécek alkotják, amelyek a mátrixban elszórtan is megjelennek (2f-g. ábra). A tűk a halmazon belül párhuzamosan, csillagszerűen vagy véletlenszerűen helyezkednek el, méretük változatos, <1 µm-től ~2 µm-ig terjed. A kétféle világos zárványtípus gyakran együtt, szorosan összenőve fordul elő: a finomabb tűkből-szálakból álló csoportokban nagyobb, szögletes, fehér szemcsék jelennek meg

(**2h-i. ábra**). Mindkét világos zárványtípus óntartalmú (**3a-b. ábra**).



4. ábra: A fehér és színes mázak röntgen-diffraktogramja (st: sztenderd).Fig. 4.: X-ray diffraction profiles of white and coloured glazes (st: standard).

Röntgen-pordiffrakciós vizsgálat alapján a mázakban kassziterit (ón-oxid, SnO₂) az óntartalmú fázis (**4. ábra**). Az EDS spektrumokban az ón mellett rendre megjelenő több-kevesebb szilícium és ólom (**3a-b. ábra**) a környezetből (üveges mátrixból) származik.

Az ónmázak átlagos ólomtartalma 17,5 és 27,0 tömeg% PbO között változik (**2. táblázat**, területi elemzések). SiO₂ tartalmuk 38,9-46,0 tömeg%, összalkália-tartalmuk 5,2 és 7,4 tömeg% (Na₂O + K_2O) között szór. Kémiai összetétel alapján az ónmázak ólom-alkáli típusúak (Tite et al. 1998). Óntartalmuk 16,0-19,8 tömeg% SnO₂. Az ón jellemzően a világos zárványokban dúsul, az üveges mátrixban csak néhány százalékban fordul elő (**2. táblázat**, pontelemzések), a mátrix a teljes mázhoz viszonyítva nagyobb SiO₂ és PbO tartalmú.

Nem mutatható ki szisztematikus eltérés a minták külső és belső mázának kémiai összetétele között, nagyságrendileg hasonló koncentrációk jellemzők. A 3. és 5. minta belső mázában 2-5 tömeg%-kal több a PbO és 1,0-1,8 tömeg%-kal több az SnO₂ tartalom, mint a külső mázban, míg a 4. minta belső mázában 2,5 tömeg%-kal kisebb PbO tartalmat mértünk, mint a külsőben, de SnO₂ tartalmuk azonos (**2. táblázat**).

Színes mázak és színképző anyagok

A vizsgált minták közül kettőn látható sárga, kék és fekete, valamint egy mintán zöld díszítés (**1. ábra**). A díszítések külön rétegek formájában kerültek a fehér mázra, az 1. mintánál sárga – zöld, kék – fekete, a 2. mintánál sárga – kék – fekete sorrendben.

A díszítések színes ólommázak, vastagságuk összemérhető a fehér mázak vastagságával, meghaladhatja a 0,3 mm-t (**5. ábra, 3. táblázat**). Kémiai összetétel alapján ólom-alkáli típusú mázak (Tite et al. 1998). Területi elemzések alapján 20,3-36,8 tömeg% a PbO tartalmuk, összalkáliatartalmuk 6,4-8,9 tömeg% (Na₂O + K₂O) (**3. táblázat**).

A sárga mázban megjelenő szögletes, néhány µm méretű világos zárványok a felhasznált pigment maradványai (5a-c, i. ábra). EDS spektrum alapján a zárványok ólom- és antimontartalmúak (3c. ábra), azonosíthatók a röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal kimutatott Pb2Sb2O7 ólom-antimonát fázissal (4. ábra). Az 1. minta pigmentszemcséiben vas és kalcium is kimutatható (<4 % FeO, 2-3 % CaO, 3c. ábra), és mindkét minta sárga máza a fehér mázhoz viszonyítva vasban gazdagabb (~2 tömeg% FeO, 3. táblázat). A két minta sárga mázának mikroszerkezete eltérő. Míg a 2. mintában a pigmentszemcsék többé-kevésbé homogénen oszlanak el, az 1. mintában csomók formájában is megjelennek (5b. ábra), ami kevésbé gondos előkészítést jelez. A 2. mintában viszonylag sok

sötét szilikátzárvány (kvarc, földpát) kíséri a pigmentet, ezek mennyisége az 1. mintában jóval kevesebb, viszont az utóbbi több nagyméretű (0,2 mm-t elérő) kerekded pórust tartalmaz.

A kék, zöld és fekete mázakban színképző kristályos anyagok röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal kimutatási határ felett nem azonosíthatók (4. ábra), azonban mikroszondás mikroszerkezeti és kémiai vizsgálattal a kis mennyiségben megjelenő és kisméretű zárványok és az üveges mátrixban ionos formában lévő színezőanyagok is kimutathatók.

A kék máz mátrixában a szokásos kémiai komponenseken kívül kobalt, nikkel és arzén jelenik meg, koncentrációjuk eléri a 1-1,5 tömeg% (3. táblázat). A fehér mázhoz viszonvítva a kék máz több vasat tartalmaz (1-1,5 tömeg% FeO). A 2. mintában előfordulnak kisméretű (1-20 µm), léces vagy lekerekített, sötét SiO₂ szemcsék (5j. ábra), amelyek az eredeti nyersanyag maradványai (kvarc) és/vagy a kiégetés során keletkező fázisok (krisztobalit) lehetnek. Emellett megfigyelhetők hasonlóan kisméretű, de világos szemcsék, amelyek buborékok oldalán is megjelennek. A kis méret miatt a kémiai összetétel nehezen határozható meg, azonban a mátrixhoz viszonyított nagyobb arzén- és ólomtartalom (> 10 tömeg% As_2O_3 , ≥ 50 tömeg% PbO) alapján feltehetően ólom-arzenát.

A fekete mázban mangán jelenléte mutatható ki (3. táblázat). Az 1. mintában a sárga máz feletti fekete mázban a mangán sajátalakú, 1-2 µm-es méretű kristályokban dúsul ábra), amelyek (**5c.** aggregátumokat alkotnak. A kristályok a máz kiégetése során kristályosodtak ki. A 2. mintában a mangán sötét, szabálytalan alakú, lyukacsos, 20 µm-t elérő foltokban koncentrálódik (5k, l. ábra), amelyekben a mangán koncentrációja eléri a 70 tömeg% MnO-t (3d. ábra), a mangánt valószínűleg vas is kíséri (<5 tömeg% FeO). A mangándús foltok a felhasznált pigment maradványai lehetnek.

A zöld máz mátrixában a réz dúsul (2,0 tömeg% CuO, 1. minta, **3. táblázat**). Réztartalmú zárványok nem, azonban néhány antimontartalmú szemcse azonosítható volt a zöld mázban.

Az 1. minta fehér ónmázát fedő fekete és zöld mázban sok óntartalmú zárvány van, a kassziterit mindkét típusa megjelenik (**5d, e. ábra**). A zöld és fekete mázban az ónos szemcsehalmazok általában kisebb méretűek és egyenletesebben oszlanak el, mint az alattuk lévő fehér mázban. A zöld és fekete máz SnO₂ tartalma 13, ill. 22 tömeg%, a mázak mátrixában szintén van kis mennyiségű ón (**3**. táblázat). A díszítések alatti ónmáz viszont színezőanyagot is tartalmaz, így a zöld alatti fehér mázban kimutatható a réz (0,6-1,5 tömeg% CuO) és a fekete alatti fehér mázban a mangán (0,3-0,7 tömeg% MnO).



5. ábra: A színes mázak (díszítések) mikroszerkezete (visszaszórt elektronképek). 1. minta: (a) sárga máz fehér mázon, (b) ólom-antimonát szemcsecsoport a sárga mázban, (c) fekete máz sárga mázon, (d) zöld máz fehér mázon, (e) fekete máz fehér mázon, (f) ugyanazon terület mangán eloszlási képe, (g) kék máz fehér mázon. 2. minta: (h) sárga, kék és fekete mázrétegek a fehér mázon, (i) sárga máz, (j) kék máz fehér mázon, (k) fekete máz kék és sárga mázon (a fekete máz egy sötét foltjának EDS spektrumát ld. a 3d. ábrán), (l) fekete máz fehér mázon.

Fig. 5.: Microstructure of coloured glazes (decorations) (backscattered electron images). Sample 1: (a) yellow glaze on white glaze, (b) cluster of lead antimonate particles in yellow glaze, (c) black glaze on yellow glaze, (d) green glaze on white glaze, (e) black glaze on white glaze, (f) manganese distribution map of the same area, (g) blue glaze on white glaze. Sample 2: (h) yellow, blue and black glazes on white glaze, (i) yellow glaze, (j) blue glaze on white glaze, (k) black glaze on blue and yellow glazes (Fig. 3d shows the EDS spectrum of a dark patch in black glaze), (l) black glaze on white glaze.

3. táblázat: A színes ólommázak kémiai összetétele (energiadiszperzív röntgenspektrométerrel végzett területi és pontelemzések, átlag ± szórás, n: mérések száma; vastagság: a mérési területeken a színes mázak maximális vastagsága). n. e.: nincs elemezve

Table 3.: Chemical composition of coloured lead glazes (areal and point analyses measured by using energy dispersive X-ray spectrometer, average \pm standard deviation, n: number of measurements; thickness: maximal thickness of coloured glazes in the measured parts of the sections). n. e.: not analysed

					l. mir	nta (2010.07.15.	(1)				
	sárga	ı máz	sár	rga máz	kék máz	zöld	máz	fekete	máz	feket	e máz
Ovid (töman0/)	(fehér máz fe	lett, 5a. ábra)	(fehér 1	máz felett és	(fehér máz	(fehér máz fe	elett, 5d. ábra)	(sárga má	z felett,	(fehér n	náz felett,
(a) Source (a)		8	fekete	: máz alatt,	felett,			5c. át	ora)	5e.	ábra)
			50	c. ábra)	5g. ábra)						
	terület	pont	terület	pont	terület	terület	pont	terület	pont	terület	pont
SiO ₂	$40,15 \pm 2,24$	$47,35 \pm 1,65$	35,72	$42,64 \pm 4,05$	45,41±2,76	$37,24 \pm 0,91$	$41,17 \pm 1,66$	33,23	42,10	36,75	$43,56 \pm 3,08$
PbO	$36,81 \pm 0,84$	$34,88 \pm 1,40$	32,21	$33,72 \pm 5,67$	$30,52 \pm 0,93$	$30,68 \pm 0,53$	$33,73 \pm 0,81$	20,31	29,90	20,70	$26,65 \pm 1,06$
SnO ₂	$0,33\pm0,33$	$0,36\pm0,51$	0,29	$0,08 \pm 0,29$	$1,86 \pm 0,19$	$13,31 \pm 0,54$	$2,76\pm0,37$	0,62	0,46	22,79	$4,97 \pm 3,61$
Na ₂ O	$3,87\pm0,58$	$2,15 \pm 0,33$	5,50	$2,56 \pm 0,57$	$5,03 \pm 1,06$	$5,26\pm0,10$	$2,79 \pm 1,04$	4,45	3,15	4,48	$2,33\pm0,55$
K20	$2,50 \pm 0,27$	$2,69 \pm 0,31$	2,77	$2,64 \pm 0,66$	$3,37 \pm 0,04$	$2,52 \pm 0,04$	$2,39 \pm 0,21$	1,99	2,97	2,61	$2,82\pm0,18$
CaO	$0,68\pm0,02$	$0,34 \pm 0,12$	1,58	$0,82 \pm 0,40$	0.90 ± 0.13	$0,83 \pm 0,10$	$0,77 \pm 0,21$	1,17	1,36	0,97	$1,70\pm0,16$
MgO	$0,19 \pm 0,01$	$0,18 \pm 0,13$	0,23	$0,23 \pm 0,24$	$0,05 \pm 0,02$	$0,25 \pm 0,10$	$0,25 \pm 0,12$	0,54	0,26	0,04	$0,19 \pm 0,16$
Al ₂ O ₃	$2,57 \pm 0,44$	$2,92 \pm 0,74$	2,34	$2,86 \pm 0.91$	$1,00 \pm 0,10$	$2,08 \pm 0,24$	$2,16 \pm 0,45$	2,05	3,00	0,83	$0,88\pm0,19$
FeO	$2,01 \pm 0,11$	$2,01 \pm 0,32$	2,28	$2,21 \pm 0,53$	$1,04 \pm 0,13$	$0,59 \pm 0,17$	0.54 ± 0.20	2,92	2,36	0,36	$0,80\pm0.52$
CoO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	$0,72\pm0,24$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
NiO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	$0,45\pm0,04$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
As ₂ O ₃	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	$0,67 \pm 0,34$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
Sb ₂ O ₃	$5,88 \pm 0,87$	$1,12 \pm 0,65$	3,26	$1,54 \pm 1,54$	n. e.	$0,19\pm0,42$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
CuO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	$1,97 \pm 0,31$	$2,05 \pm 0,36$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
MnO	n. e.	n. e.	6,62	$3,42 \pm 2,13$	n. e.	n. e.	n. e.	22,43	4,94	3,28	$5,70 \pm 1,88$
CI	$0,39 \pm 0,13$	$0,48\pm0,24$	0,31	$0,36 \pm 0,16$	$0,36 \pm 0,11$	$0,79 \pm 0,06$	$0,82\pm0,25$	0,18	0,16	0,52	0.56 ± 0.10
Összesen	$95,39 \pm 2,89$	$94,51 \pm 1,83$	92,82	$93,09 \pm 3,70$	$91,37 \pm 5,43$	$95,65 \pm 0,82$	$89,43 \pm 1,52$	89,89	90,64	93,33	$90,16 \pm 1,31$
u	3	6	1	5	3	4	8	1	2	1	3
vastagság (µm)	35	50		220	40-100	11	20	30	_	1	40

3. táblázat, folyt.

Table 3.: Cont.

				2. minta (2010.	. 07.15.2)			
	sárga	máz	ké	ék máz	feket	e máz	fek	ete máz
Oxid (tömeg%)	(fehér máz fe	lett, 5i. ábra)	(fehér máz	felett, 5j. ábra)	(kék máz fel	ett, 5k. ábra)	(fehér	máz felett,
							5	l. ábra)
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont
SiO ₂	$45,35 \pm 2,69$	$53,\!46\pm1,\!98$	49,24	$50,50 \pm 0,62$	$38,52 \pm 2,23$	$42,92 \pm 1,07$	39,46	$42,78 \pm 1,53$
PbO	$24,95 \pm 0,75$	$24,93 \pm 2,45$	24,43	$36,06 \pm 2,28$	$25,18 \pm 0,23$	$28,87 \pm 2,03$	35,00	$34,45 \pm 2,63$
SnO ₂	$0,81 \pm 0,60$	$0,33\pm0,42$	1,10	$1,30 \pm 0,62$	$1,55 \pm 0,18$	$0,27 \pm 0,85$	6,76	$2,68 \pm 1,08$
Na ₂ O	$3,41 \pm 0,25$	$1,\!84\pm0,\!42$	4,43	$1,91 \pm 0,49$	$5,33 \pm 0,20$	$2,14 \pm 0,31$	5,07	$2,\!89\pm0,\!49$
K ₂ O	$3,33 \pm 0,40$	$3,33 \pm 0,42$	3,40	$2,88 \pm 0,29$	$3,06 \pm 0,31$	$2,74 \pm 0,14$	3,82	$3,78 \pm 0,32$
CaO	$0,71 \pm 0,08$	$0,34 \pm 0,10$	0,75	$0,70 \pm 0,24$	$0,67 \pm 0,11$	$0,74 \pm 0,13$	0,73	$0,57 \pm 0,01$
MgO	$0,22 \pm 0,13$	$0,28 \pm 0,17$	0,11	$0,26 \pm 0,14$	$0,04 \pm 0,13$	$0,23 \pm 0,11$	0,19	$0,39 \pm 0,16$
Al ₂ O ₃	$2,92 \pm 0,25$	$2,59 \pm 0,66$	1,31	$1,49 \pm 0,22$	$2,41 \pm 0,24$	$3,22 \pm 0,78$	2,37	$2,01 \pm 0,28$
FeO	$2,67 \pm 0,41$	$3,72 \pm 1,12$	1,30	$1,53 \pm 0,18$	$1,38 \pm 0,17$	$1,40 \pm 0,08$	0,71	$0,75 \pm 0,17$
CoO	n. e.	n. e.	1,02	$1,01 \pm 0,24$	$0,85 \pm 0,07$	$0,65 \pm 0,38$	n. e.	n. e.
NiO	n. e.	n. e.	0,87	$0,86 \pm 0,33$	$0,68 \pm 0,15$	$0,46 \pm 0,33$	n. e.	n. e.
As ₂ O ₃	n. e.	n. e.	1,50	$1,30 \pm 0,52$	$1,45 \pm 0,29$	$1,23 \pm 0,28$	n. e.	n. e.
Sb ₂ O ₃	$8,43 \pm 0,52$	$2,81 \pm 1,44$	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
CuO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
MnO	n. e.	n. e.	n. e.	$0,16 \pm 0,14$	$11,92 \pm 4,38$	$5,22 \pm 0,45$	4,06	$4,06 \pm 0,21$
Cl	$0,45 \pm 0,15$	$0,46 \pm 0,23$	1,00	$0,84 \pm 0,31$	$0,74 \pm 0,09$	$0,70 \pm 0,22$	1,05	$0,82 \pm 0,14$
Összesen	$93,24 \pm 1,79$	$94,\!08\pm2,\!03$	90,44	$100,76 \pm 1,65$	$93,78 \pm 1,43$	$90,78 \pm 1,41$	99,23	$95,\!17\pm0,\!87$
n	4	10	2	6	3	4	1	3
vastagság (µm)	20	00		350	170-	-250		120

A fehér és a zöld, ill. a fehér és a fekete máz határa a sötét zárványok és a kassziterithalmazok eloszlása, valamint a színezőanyag eloszlási térképe (pl. mangán, **5f. ábra**) alapján azonosítható. A fehér és a kék máz határa határozottan kirajzolódik (**5g. ábra**), mivel a kék mázban jóval kevesebb, elszórt kassziteritzárvány fordul elő (2 tömeg% alatti SnO₂ tartalom, **3. táblázat**), a fehér máz nem tartalmaz kobaltot, nikkelt és arzént kimutatási határ feletti koncentrációban.

Kassziteritzárványok megjelennek a 2. minta fekete mázában is, amennyiben közvetlenül a fehér mázra vitték fel (> 6 tömeg% SnO₂, **3. táblázat, 5l. ábra**), és a fehér máz is tartalmaz kevés mangánt (0,3-0,5 tömeg% MnO a mátrixban). A fehér mázra felvitt kék máz szintén tartalmaz kassziteritszemcséket (~1 tömeg% SnO₂ tartalom, **5j. ábra**), a kék mázon megjelenő fekete mázban pedig kobalt, nikkel, arzén és ón egyaránt kimutatható (**3. táblázat, 5k. ábra**).

Óntartalmú szemcsét egyik minta sárga mázában sem találtunk, a kémiai összetételükben nyomnyi mennyiségű ón jelenik meg (**3. táblázat**). A sárga mázban mangán mutatható ki, amennyiben fekete díszítés fedi (1. minta, **3. táblázat, 5c. ábra**), és ilyen esetben a fekete máz is tartalmaz néhány ólom-antimonát szemcsét, de kassziteritzárványokat nem.

Diszkusszió

A vizsgált habán kerámiákat borító fehér ónmáz ólom-alkáli típusú máz. Óntartalmú ólom-alkáli mázhoz hálózatképző szilícium-dioxid, folyósító alkália és ólomvegyület, valamint ón-oxid összetevőkből álló mázkeverék szükséges (Tite et

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)

al. 1998). A technológiai folyamat első lépése az ólom-ón hamu előállítása, ami ólom-oxid és ónoxid keveréke. fémólom és fémón megolvasztásával és oxidációjával nverik (Tite et al. 1998, 2008). Az ón önmagában is oxidálható, de ólom hozzáadásával az oxidációs folvamat könnyebben végbemegy. Az ón-ólomhamut (a) homokkal (vagy más kvarcdús anyaggal) keverik, amelyhez adhatnak még egyéb adalékokat (pl. só, szóda) vagy (b) színtelen és porított frittel (részlegesen megolvasztott, üveges anyaggal) keverik. Mindkét esetben a mázkeveréket a vizes szuszpenzió készítése előtt frittelhetik, azaz összeolvaszthatják. Piccolpasso leírása alapján a majolikák ónmázához a második változatot, azaz ólom-ónhamu és porított fritt (homokból, borseprőből vagy borkőből (égetett formában, nagyrészt kálium-karbonátként) és esetenként kősóból álló marzacotto) keverékét alkalmazták, amelyhez időnként homokot is kevertek (Lightbown & Caiger-Smith 2007). Ezt a keveréket közvetlenül, előzetes frittelés nélkül vitték fel a majolikák alaptestére (Tite 2009).

A habán töredékek ónmázában a kvarc és a földpát visszaoldott, de nem teljesen feloldódott szemcséi a felhasznált homok maradványai, és egyben jelzik, hogy a fazekasok nem frittelték a mázkeveréket a szuszpenzió készítése előtt. Mason & Tite (1997) és Molera et al. (2001) feltételezték, hogy a mázkeverékhez adagolt homokszemcsék (és a buborékok) hozzájárulnak a máz homályosításához, emiatt kevesebb ón felhasználása szükséges. Tite (2009)véleménye szerint. mivel а kvarcszemcséknek а mázhoz hasonló törésmutatójuk van, így csak minimális mértékben járulnak hozzá az opak jelleghez, e célnak jobban megfelelnek a nagyobb törésmutatójú ónoxidzárványok. A homok hozzákeverésének oka valószínűleg az lehet, hogy szilárdabbá és kevésbé porszerűvé teszi a nem kiégetett ónmázat, ami így alkalmasabbá válik a díszítések felvitelére (Tite 2009). A vizsgált habán minták, amelyek jelentős óntartalom mellett több-kevesebb homokadalékot is tartalmaznak, az utóbbi feltételezést támasztják alá. Az ónmázak 1 tömeg%-ot elérő klórtartalma és viszonylag alacsony K₂O/Na₂O aránya (0,55-1,25 területi mérések alapján) kősó felhasználását is jelzik.

Az előzetes összeolvasztás (frittelés) hiányát megerősíti az ónmáz kassziteritzárványainak egyenetlen eloszlása (halmazokba tömörülése) (Molera et al. 2001; Vendrell-Saz et al. 2006). A nyersanyagként adagolt ón-oxid a kiégetés, azaz a hőmérséklet emelkedése során reagál az ólomoxiddal, ólom-sztannáttá alakul, majd a mázkeverék megolvadásakor újrakristályosodik (Molera et al. 1999; Tite et al. 2008). A töredékek mázában lévő óntartalmú zárványok eredetét a morfológiájuk jelzi: szögletes kassziteritszemcsék a nyersanyag (az ónhamu) eredeti alkotói, míg a vékony kassziterittűk a máz kiégetése és lehűlése során kikristályosodott fázisok. Α kassziterit feloldódásának és újrakristályosodásának folyamatát támasztja alá a reliktumok és az újonnan keletkezett zárványok szoros egymás melletti megjelenése. Az el nem reagált kassziteritszemcsék a szükségesnél több ónnyersanyag felhasználását jelzik, míg a kassziterittűk határozott körvonalú csoportokba-halmazokba tömörülése arra utal, hogy kikristályosodásuk során megőrizték az eredeti nyersanyagszemcsék alakját.

Középkori spanyol ónmázas kerámiák és itáliai majolikák elemzése alapján a megfelelően opak, azaz az alaptestet kellően eltakaró, fehér ónmáz előállításához tipikusan 4-5 és 9-10 tömeg% közötti SnO₂ szükséges (Molera et al. 2001; Tite 2009). A vizsgált habán töredékek opak mázában ugyanakkor sok kassziteritzárvány van, és a mikroszondás területi elemzések is alátámasztják a nagyobb óntartalmat (16-20 tömeg% SnO₂; amennyiben az oxidösszegeket Tite (2009) és Molera et al. (2001) által közölt kémiai összetételekhez hasonlóan 100%-ra normáljuk, ~17-21 tömeg% SnO₂-t kapunk). Az SnO₂/PbO arány 0,6-1,1, míg a majolikák többségénél ugyanez az arány kisebb, 0,2-0,5.

Az ónmáz fehérségének mértéke fokozható az ónoxidtartalom és a máz vastagságának növelésével, valamint az alaptest vöröses árnyalatának csökkentésével (Vendrell-Saz et al. 2006). A habán töredékek kerámia-alapteste (előzetes kémiai adatok szerint) meszes, a kiégetés utáni színük – az ónmázas kerámiák többségére jellemzően – világos. A világos színű alaptest a mázon keresztül gyakorlatilag nem látható, azaz csak minimális hatást gyakorol a máz fehér színére, ezért az alaptest elfedése nem igényelte volna ilyen nagy mennyiségű ón-oxid használatát. Mind az öt fehérmázas habán töredék mázvastagságtól függetlenül nagy óntartalma szándékos adagolásra utal.

A korai (ún. archaikus, 13-14. századi) majolikák között ismertek hasonlóan nagy óntartalmú (13-28 tömeg% SnO₂), és részben nagyobb ólomtartalmú (21-48 tömeg% PbO), 30-550 µm vastag mázas darabok (Tite 2009). Ezek feltehetően véletlenszerű adagolás eredményei, korai majolikák а előállításakor (a technológia korai szakaszában) Tite (2009) szerint valószínűleg még nem ismerték a megfelelően opak és fehér máz előállításához szükséges ónmennyiséget. Az 1500-as években és az 1600-as évek elején a firenzei della Robbia műhelyben készült művészi igényű terrakottaszobrokat és domborműveket szintén nagy ón- és ólomtartalmú máz borítja (az SnO₂ tartalom eléri 20 tömeg%-ot, a PbO tartalom a 40 tömeg%ot). A della Robbia szobrok mázának nagy óntartalma tudatos adagolás eredménye, a technológia magas szintű ismeretét jelzi. Az óntartalom az erősen opak, intenzív fehér máz előállítása mellett a viszkozitás növelését is ellensúlyozták szolgálta. ezzel a kiégetési hőmérséklet csökkentése céljából adagolt nagy mennviségű ólom-oxid okozta viszkozitáscsökkenést (Tite 2009).

A majolikák ónmázát *coperta*, átlátszó, nem színezett ólommáz, azaz fedőmáz boríthatja, amelynek használata a 15. századtól terjedt el (Lightbown & Caiger-Smith 2007; Tite 2009). A majolikák keresztmetszetein a díszítés a *coperta* nélküli ónmáz tetején vékony (max. 50 µm-es) rétegben vagy a fedő- és az alapmáz határán található (pl. jól azonosítható pigmentszemcsék formájában, Tite 2009; Bajnóczi et al. 2009). A habán töredékeken nincs fedőmáz, és a díszítések egyedi, színes mázrétegek formájában kerültek az opak mázra. A színes mázak ólom-alkáli típusúak, pontelemzések alapján az ólom és az összalkália koncentráció-tartománya hasonló az ónmázban mérthez.

A sárga mázban megjelenő ólom-antimonát szemcsék ólom-antimonát sárga $(Pb_2Sb_2O_7)$ mesterséges pigment felhasználására utalnak. Ismertek még ólom-ón sárga (ólom-sztannát) és ólom-ón-antimonát sárga pigmentek is (Dik et al. 2005; Maggetti et al. 2009), ezeket azonban a sárga máz csak nyomokban jelenlévő óntartalma miatt kizárhatjuk. Az ólom-antimonát nemcsak színez, hanem homályosít is, mivel a kiégetés után nagyrészt beoldatlan szemcsék formájában marad meg a mázban. A mátrix kis mennyiségben tartalmaz antimont, ami ólomaz antimonátszemcsék és az üveges mátrix kismértékű

kölcsönhatására utal. Ólom-antimonátot használtak a majolikák sárga díszítéseihez is (Bultrini et al. 2006; Tite 2009). Előállítása ólom-oxid és antimonoxid keverékének hevítésével történhetett, ugyanis szulfidok vagy tiszta fémek helyett fém-oxidok szükségesek a Pb₂Sb₂O₇ nagy koncentrációban és minél tisztább formában történő előállításához (Dik et al. 2005). Vas megjelenése pigmentszemcsékben és a máz mátrixában tudatos hozzáadást jelez, ezt a módszert Piccolpasso is említi kézikönyvében a sárga pigment készítésénél (vas-oxid adagolása vasrozsda formájában, Bultrini et al. 2006; Lightbown & Caiger-Smith 2007).

Színezett opak mázat kétféleképpen lehet előállítani (Maggetti et al. 2009): a pigmentet (a) a máz nyersanyagaival keverik, majd magas hőmérsékleten összeolvasztják, és a kész opak mázat hűlés után porítják, vagy (b) a már kész, porított, színtelen vagy színes üveges mázhoz keverik. Az utóbbi módszer alkalmazását jelzi az ólom-antimonát pigmentszemcsék szögletes alakja, csomókba tömörülésük, valamint a 2. minta sárga homokadalékanyag mázában а maradékszemcséinek megjelenése.

A kék szín előállítására kobaltot használtak, amelyet nikkel, arzén és kevés vas kísér. Az arzén (0,7-1,5 % As₂O₃) jelenléte alapján a kobalttartalmú pigment zaffre (zaffera) lehetett, amely kobaltércek pörkölésével előállított, szennyezett kobalt-oxid. Majolikák és della Robbia szobrok kék mázaiban az arzén kb. 1520 után jelenik meg, az 1520 előtti tárgyak mázaiban csak nyomnyi mennyiségben (<0,1 tömeg% As₂O₃) mutatható ki (Zucchiatti et al. 2006; Tite 2009). A zaffre előállítását 1520 körül, a Cseh-Szász-Érchegységben találták fel. Korábban a kobalttartalmú ásványokat ezüsttartalmú ércekkel együtt pörkölték, amely során a kobalttartalmú pigment melléktermékként keletkezett és nem tartalmazott arzént. Zucchiatti et al. (2006) véleménye szerint az arzén megjelenése az 1520 körüli technológiavalószínűleg és nyersanyagváltás eredménye. A kobalt-dús ércet nem az ezüsttel együtt, hanem önállóan bányászták, válogatták és új típusú kemencében pörkölték, a pörkölés követő hűlés során az illékony arzén képes volt részlegesen visszaépülni a kobalttartalmú anyagba. A zaffre pigment arzéntartalma a kék színű mázakban ólom-arzenát zárványok formájában dúsul (Viti et al. 2003; Tite 2009), hasonló zárványok az 1. minta kék mázában is megjelennek.

Réztartalmú színezőanyaggal állították elő a zöld színű mázat. Piccolpasso kétféle pigmentet említ kézikönyvében: "égetett rezet" (*ramina*), amely fémréz égetésével keletkező réz-oxid (valószínűleg Cu₂O) és "kevert rezet", amely réz-oxid, ólom-oxid és antimon-oxid égetett keveréke (Lightbown & Caiger-Smith 2007). Az előbbi ólom-alkáli mázakban zöld színt eredményez enyhe kékes

mázában csak réz mutatható ki (pl. Ricci et al. 2005), ami az "égetett réz" használatát mutatja, míg ólom-antimonát pigmentszemcsék és réz megjelenése della Robbia zöld mázban "kevert rézre" utal (Tite 2009). Az 1. minta zöld mázának találtunk néhány antimon-tartalmú szemcsét, előfordulásuk azonban véletlenszerű lehet, mivel a zöld máz Sb₂O₃ tartalma jellemzően csekély (0,19 tömeg% Sb₂O₃).

A fekete mázhoz mangántartalmú színezőanyagot használtak, amelyet a 2. mintában feltehetően vas is kísér. A majolikák - elsősorban az archaikus darabok - lila és barna színéhez használtak mangánt (Alaimo et al. 2004; Ricci et al. 2005), amely természetes pigmentként megtalálható piroluzit (MnO₂), valamint vas-mangángumók és konkréciók formájában (Alaimo et al. 2004), az utóbbiak jellemzően többféle mangán- és vasoxidot is tartalmazhatnak. Piccolpasso kézikönyve szerint a fekete pigment természetes és mesterséges pigmentek keveréke, mangán(-oxid) mellett "égetett rezet" és fekete *zaffre*-t is tartalmaz (Lightbown & Caiger-Smith 2007), a habán leletek fekete mázában az utóbbiak (pl. réz) jelenlétét a kémiai elemzés nem támasztja alá. A 2. minta mangántartalmú pigment maradványai - a sárga mázhoz hasonlóan - azt jelzik, hogy a pigmentet színtelen, porított ólommázhoz keverték hozzá és nem történt előzetes összeolyasztás

A mikroszerkezeti és kémiai vizsgálatok kimutatták a fehér máz és különféle színű díszítések, valamint a színes mázrétegek egymás közötti keveredését (pl. sárga-fekete, kék-fekete). Különösen jól megfigyelhető a jelenség az 1. minta fehér-zöld és fehér-fekete mázainál, a keveredés hatására megjelenő kassziteritzárványok a zöld és a fekete mázat homályosítják (nagy biztonsággal kizárható, hogy a fekete és a zöld mázat tudatosan óntartalmú mázból készítették volna, mivel ugyanazon mintában a sárga máz feletti fekete máz nem tartalmaz kassziteritszemcséket). Kisebb mértékű a keveredés a fehér és a kék máz között, míg a fehér és a sárga máz gyakorlatilag nem keveredik. Mindezek arra utalnak, hogy a fehér mázat nem égették ki a díszítések felvitele előtt. A mázrétegek keveredhettek egymással egyrészt a színes mázak felrakása során, másrészt a kiégetés során, amikor egymásba olvadás és diffúzió is történhetett.

A hasonló készítési technika ellenére a habán töredékek között különbség is megfigyelhető, pl. a fehér és a sárga mázak eltérő mennyiségben tartalmaznak homokmaradékot, a fekete mázak mangántartalmú zárványai eltérőek. Ismert készítési helyű és statisztikailag értékelhető mennyiségű habán régészeti lelet vizsgálata – mind máz, mind alaptest szempontjából – a jövőben remélhetőleg lehetővé teszi a különböző műhelyek termékeinek elkülönítését. A jelen dolgozatban vizsgált kerámiák nem feltétlenül egy műhely termékei; készülhettek esetleg ugyanazon műhelyben, de eltérő időben.

Összefoglalás

A sárospataki ágyúöntő műhelyben feltárt fehérmázas habán kerámiatöredékek archeometriai vizsgálata a máz és a díszítések készítéséhez felhasznált nyersanyagokról és a technológiáról szolgáltatott adatokat. A kerámiák alaptestét borító fehér máz ón-oxiddal homályosított ólom-alkáli máz, amely viszonylag nagy mennyiségű ón-oxidot (16-20 tömeg% SnO₂) tartalmaz. Maradék homokszemcsék és az ón-oxid zárványok egyenetlen eloszlása alapján a mázkeveréket a vizes

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.

BAJNÓCZI, B., TÓTH, M., DOBOSI, G., BALLA, G. & CSONTOS, K. (2009): Ónmázas kerámiák technológiai jellegzetességeinek kimutatása Giovanni di Nicola Manzoni majolika tintatartójának példáján. *Archeometriai Műhely* **VI**(1):81-93.

BALLA, G. (2008): Beatrix hozománya. Az itáliai majolikaművészet és Mátyás király udvara. In: BALLA, G. (Szerk.): Beatrix hozománya. Az itáliai majolikaművészet és Mátyás király udvara. Kiállítási katalógus. Iparművészeti Múzeum, Budapest, 11-30.

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.

DÉTSHY, M. (1970): A sárospataki ágyúöntőház története. *Technikatörténeti Szemle* V: 69-116.

DIK, J., HERMENS, E., PESCHAR, R. & SCHENK, H. (2005): Early production recipes for lead antimonate yellow in Italian art. *Archaeometry* **47**(3): 593-607.

KATONA, I. (1976): *A habán kerámia Magyarországon*. II. javított, bővített kiadás, Képzőművészeti Alap Kiadóvállalata, Budapest.

LIGHTBOWN, R. & CAIGER-SMITH, A. (2007): Cipriano Piccolpasso's The Three Books of the Potter's Art (I tre libri dell'arte del vasaio): A facsimile of the manuscript in the Victoria and Albert Museum, London. 2nd edition, Editions La Revue de la céramique et du verre, Vendil-le-Viel, France. szuszpenzió készítése előtt nem frittelték. A díszítések színes ólommázak, amelyek szintén ólom-alkáli típusúak. Színezőanyagként a sárga mázhoz az ólom-antimonát sárgát, a kék mázhoz kobaltanyagú *zaffre*-t, zöld mázhoz rezet tartalmazó pigmentet, a fekete mázhoz mangántartalmú pigmentet használtak. A mázrétegek kisebbnagyobb mértékű keveredése azt jelzi, hogy a díszítéseket a nem kiégetett ónmázra vitték fel, majd a mázakat együtt égették ki.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az OTKA (K 81201 és K 81133 pályázat) és a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatja.

MAGGETTI, M., NEURURER, CH. & ROSEN, J. (2009): Antimonate opaque glaze colours from the faience factory of Le Bois d'Épense (19th century, Northeastern France). *Archaeometry* **51**(5):791-805.

MASON, R. B. & TITE, M. S. (1997): The beginnings of tin-opacification of pottery glazes. *Archaeometry* **39**(1):41-58.

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.

RICCI, C., BORGIA, I., BRUNETTI, B. G., SGAMELLOTTI, A., FABBRI, B., BURLA, M. C. & POLIDORI, G. (2005): A study of Late Medieval transparent-glazed pottery and Archaic majolica from Orvieto (Central Italy). *Archaeometry* **47**(3): 557-570.

ROMÁN, J. (1955): *Sárospataki kerámia*. Magyar Népművészet. A Képzőművészeti Alap Kiadóvállalata, Budapest.

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

TITE, M., 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**(1):67-84.

TITE, M. S. (2009): The production technology of Italian maiolica: a reassessment. *Journal of Archaeological Science* **36**:2065-2080.

VENDRELL-SAZ, M., MOLERA, J., ROQUÉ, J. & PÉREZ-ARANTEQUI, J. (2006): Islamic and Hispano-Moresque (múdejar) lead glazes in Spain: a technical approach. In: MAGGETTI, M. & MESSIGA, B. (Eds.): Geomaterials in Cultural Heritage. *Geological Society, London, Special Publication* **257**:163-173.

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.

ZUCCHIATTI, A., BOUQUILLON, A., KATONA, I. & D'ALESSANDRO, A. (2006): The 'Della Robbia blue': a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance. *Archaeometry* **48**(1):131-152.