

KORA ÚJKORI KERÁMIAMÁZAK

(Az ónodi és muhi feltárások kerámiamázaiknak
anyagtudományi elemzése)

PAPP ILDIKÓ–BABCSÁN NORBERT–KOVÁCS ÁRPÁD

BEVEZETÉS

A kerámiatermékek mázazásával már i. e. 3500 óta foglalkozik az emberiség. A régi mázak vizsgálata régészeti jelentőséggel bír. A kerámiával kapcsolatos kutatásokat nem annyira a művészeti lehetőségek, mint inkább a gyakorlati szempontok vezérik. A dolgozat a késztermékből kiindulva próbálja felderíteni a különféle tulajdonságokat befolyásoló belső szerkezetet, továbbá a felhasznált anyagok és azok elkészítésének módszereit. Az összetétel, a szín és a szerkezet vizsgálata alapján megpróbálunk választ adni, milyen technológiai fejlődést mutatnak a régi mázak, illetve összehasonlítjuk a különböző lelőhelyeken talált máztípusokat.

A vizsgálatok során számos kérdésre reméltünk választ:

– Miféle nyersanyagokból készültek a régi mázak és ez milyen máztípusokat eredményezett?

– Hogyan fejlődött a technológia?

A KERÁMIAMÁZAK JELLEMZÉSE

A máz a kerámiatárgyak felületét fedő és díszítő üvegszerű bevonat.

„A mázas kerámia szépségét a fény és a máz bonyolult belső szerkezetének kölcsönhatása hozza létre.”¹

Az égetés hatására az agyagrészecskék szinterelődnek, éppen csak annyira olvadnak meg, hogy a felületükön elegendő mennyiségű üvegszerű „ragasztó” keletkezzék, mely kihűlés után a részecskéket kökemény tömeggé fogja össze. A máz, az üveg és a hasonló kerámia jellegű anyagok olvadási tulajdonságai legjobban talán a kristályos anyagokéval összehasonlítva szemléltethetők.

A mázak csak nagyon rövid ideig tarthatók „csúcshőmérsékleten” azaz az olvadásponton vagy annak közelében, mivel gyakran szennyeződések (például gázbuborékok vagy feloldatlan nyersanyag szemcsék) maradhatnak vissza bennük. A szennyeződések megváltoztatják a máz külső megjelenését, az átlátszó mázat áttetszővé vagy átlátszatlaná teszik, sima, szaténszerű, bársonyos vagy akár egészen durva felületet varázsolnak, az optikailag sík felszínt pedig jade-hoz vagy acháthoz hasonló térhatású szerkezetűvé módosítják.

A mázak összetétele változatos. Egyszerűbb esetben alkáli-alumínium-szilikát, amely legtöbbször természetes alapanyagok (földpát, homok, mészpát, kaolin) egyszerű olvasztásával, közvetlenül a kerámiatárgyak felületén keletkezik. A természetes és szintetikus alapanyagok egyébe olvasztásával előbb üvegszerű mázanyagot ún. frittet készítenek. A mázak szerkezeti szempontból az üvegekhez hasonlítható, azokkal analóg szili-

¹ Pamela B. Vandiver: Régi kerámiamázak. Tudomány folyóirat

kátolvadékok, amelyeknél az amorf szerkezet kialakításában meghatározó jelentősége van az egyes mázképző oxidok és fénoxidok keverékének. Önmagukban az egyes fémek oxidjai, szilikátjai nem alkalmasak máz képzésére.

A mázak alkotórészeinek szerepe az égetés során különböző. Az alkotórészek égetéskor alakulnak át fényes, üvegszerű olvadékká, mázzá. A mázaknak nincs meghatározott olvadáspontjuk, mint a kristályos anyagoknak, hanem fokozatosan érik el azt a hőmérsékletet, amelyen fényes, üvegszerű bevonattá alakulnak át. Ezt a tartományt olvadási intervallumnak (hőmérséklet tartománynak) nevezik. Ennek értéke elsősorban a bázikus fénoxidok és a kovasav arányától függ. Minél több a kovasav a fénoxidhoz viszonyítva, annál magasabb hőmérsékleten olvad a máz és fordítva. A olvasztási hőmérsékletet legjobban csökkentő oxidok sorrendje a következő: PbO-BaO-SrO-K₂O-NaO-ZnO-CaO-MgO-Al₂O₃.

A kerámiamázakkal szemben támasztott egyik legfontosabb követelmény az, hogy a mázfelület sima és buborékmentes legyen. Ez elsősorban a viszkozitás megfelelő beállításával érhető el. A mázolvadéknak elég hígfolyósnak kell lennie ahhoz, hogy egyenletesen szét tudjon terülni és a keletkező gázbuborékok el tudjanak távozni.² Ugyanakkor megfelelő viszkozitás szükséges ahhoz, hogy a máz a felületről ne folyhasson le. A cserép és a máz égetéskor egymástól eltérő fizikai tulajdonságú anyagként viselkedik. Ha a máz és a cserép *hőtágulási együtthatója* nincs jól összehangolva, akkor a kész tárgyakban feszültség keletkezik. Magas hőmérsékleten a máz olvadék formájában van jelen, így a hülés kezdetén a cserép összehúzódása még zavartalan, de a hőmérséklet csökkenésével a máz is fokozatosan megdermed. A továbbiakban a két anyagnak már együtt kell zsugorodnia. Ha a máz *hőtágulási együtthatója* nagyobb, mint a cserépé, akkor a máz jobban zsugorodik, ezért a mázban *húzófeszültség* keletkezik. Ha a feszültség nagysága meghaladja a máz szívóssága által meghatározott értéket, a máz folytonossága megszűnik, hajszálrepedés (hárisz) keletkezik.

A máziszap száradásakor a ki nem égetett máz rétegében finom – a hajszálrepedéseknél vastagabb – repedések keletkeznek. Ezek a máz olvadásakor nem tűnnek el, de megakadályozzák az újabb repedések létrejöttét. Tehát a szemmel látható repedések a máziszap száradásából, a hajszálrepedések pedig a máz megolvadása utáni zsugorodásából jönnek létre. A mázazás során a máziszappal felvitt mázszemcsék között mintegy 30-50% levegőbuborék helyezkedik el. Az égetés kezdetén a szemcsék lágyulása és a mázréteg zsugorodása okozza azt, hogy a szemcsék közötti összefüggő gáztér egymástól elhatárolt, szabálytalan alakú gázzárványokra osztoódik. A mázban további változások csak a máz megolvadása után figyelhetők meg. Az égetés elején valósággal habzik a máz. Erősebb buborékképződés figyelhető meg a cserép azon pontjain, ahol kvarckristályok vannak jelen. Ez arra utal, hogy a kvarc katalitikus hatására az olvadékban oldott gáz szabadul fel. Teljes tisztulás azonban még hosszú idő alatt sem következik be, viszont a szilikátolvadék (olvadt máz) kis felületi feszültsége elősegíti a buborékok távozását a mázból. A máz gáztalanodása kétféle hibát okozhat, túsűrűsóságot vagy kráterességet. A gáz buborék formájában az olvadék felszínére hatolva a buborék elpattan és a felületen kráter keletkezik. A kráter csak akkor simul ki, ha az olvadék viszkozitása, felületi feszültsége és az égetés körülményei megfelelőek.

A színes mázak átlátszó vagy színes fedőmázak lehetnek. A kerámiai mázak színezésére használt anyagok legtöbb esetben fénoxidok vagy azok keverékei. Igen gyakori

² Somodi Zsuzsanna-Pálffy András-dr. Kámory Lajos: Finomkerámiaipari technológia. Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1984

az az eljárás, hogy nem az oxidot, hanem annak valamely vegyületét vagy speciálisan előkészített formáját, az ún. színtestet adagolják a máznyersanyaghoz. Az oxidok illetve színtestek segítségével sokféle színeffektus is előállítható. Az alapszín attól függően változtatható, hogy a felhasznált oxidok (alkalikus, ólmos vagy több oxid keveréke) milyen összetételű mázba kerülnek. Több oxid illetve színtest használata esetén komplex vegyületek is keletkezhetnek, ezáltal már bonyolultabb színösszetétel is elérhető. A színeket a kemence atmoszféra, illetve a felhasznált oxid és színtest mennyisége is befolyásolja.

Ólomházak:

Ezeknek a házaknak az olvasztóanyaga túlnyomórészt ólom-oxid. Különbséget teszünk egyszerű és összetett ólomházak között. Az előbbiek nagyrészt csak ólom-oxidból és kvarcból állnak, az utóbbiaknál az ólom-oxidot többé-kevésbé más bázikus oxidok váltják föl (CaO, K₂O, Al₂O₃ stb.). Ólomtartalmú házaknak nevezzük mindazokat a házakat, amelyek bizonyos mennyiségű ólom-oxidot tartalmaznak. (Az általam vizsgált ónodi és muhi leletek mindegyike ólomházas.)

Opak (átlátszatlan) házak:

Az opakházakhoz tartoznak a homályosított házak. Az üveglvadéokban finoman eloszott szilárd részecskék homályossá teszik a házat. A homályosító szilárd részecskék nem vesznek részt az üvegeképződésben. Klasszikus homályosító szer az ón-oxid. Az ón-oxidnak a 8–12%-os hozzáadásával az átlátszó házakból fehéren fedő házakat kapunk. A teljes fedőhatást akkor érjük el, ha az ón-oxid a lehető legkisebb szem nagyságban található meg az üveglvadéokban. Régebben fémólomból és ónból hevítéssel (ólom-ónhamu) keveréket készítettek és ezt adagolták a házhoz. (Ezek a házak olyan tulajdonságúak, amely alkalmas a porcelánházak utánzására, mivel átlátszatlan fehér felületet ad.)³

Ólomvegyületek:

Nyersanyaguk főként ólomgelét (PbO), minium (Pb₃O₄), ólom-szilikát (PbSiO₃). Az ólomvegyületek a legjobb olvasztóanyagok, és ennél fogva minden alacsony hőmérsékleten olvadó házban megtalálhatók. Csökkentik a viszkozitást, a ház könnyen megfolyik, keménysége alacsony (acéllal karcolható). Az ólomházak jól oldják a színező-oxidokat és általában szép színeket alkotnak.

Ónvegyületek:

Ezek a vegyületek ón-dioxid, SnO₂ alakjában kerülnek a házba. Az ón-dioxid tulajdonképpen nem házanyag, hiszen kémiaiilag nem vesz részt a ház képződésben, vagyis közömbösen viselkedik. Ha igen finoman eloszlik a házban homályosodást idéz elő, mert oldódás nélkül ágyazódik be az üveglvadékba. Az ón-oxid növeli a ház rugalmasságát, és csökkenti az alacsony tágulási együtthatója miatt a hajszálrepedések képződését.

Olvadékony házak:

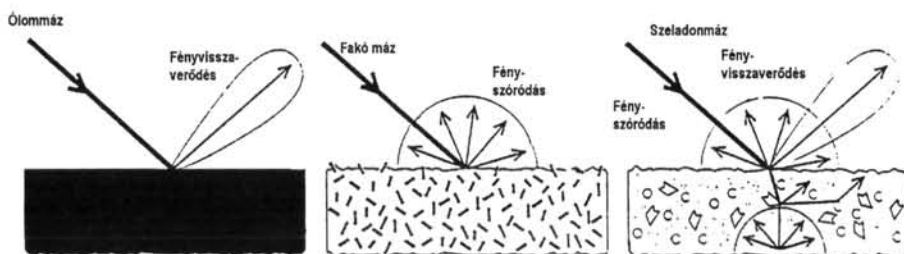
Ezen azokat az ólom- és ónmázakat kell érteni, amelyek már alacsony hőmérsékleten megolvadnak. Azokat a házakat, amelyek már 600–800 °C között olvadnak, flusznak nevezzük. Az ólom-oxidnak a ház képző olvasztó hatása elengedhetetlen. Ezen házak ólom-oxid tartalma kb. 60–70 t% (majolikaházak).

³ Sabján Tibor: Népi cserépkályhák. Múzsák Közművelődési Kiadó

Nem olvadékony mázak:

Azok a mázak, amelyek olvadási tartománya 900–1040 °C között helyezkedik el. Ezen mázak ólom-oxid tartalma sokkal alacsonyabb kb. 15–20 t% (porcelánmázak).

A máz megjelenését külső felülete, a fény-máz kölcsönhatás és a máz anyaga határozza meg. A sima mázfelületről a fény egyszerűen visszaverődik, míg a durváról szét-szóródik. A matt máz a felületet érdesítő, a fényt minden irányban szóró kristályokat tartalmaz. A más-más összetételű mázak a fényt különböző mértékben verik vissza, illetve nyelik el. A szóda- és mésztartalmú vagy alkalikus üvegek a beeső fény mintegy 4 százalékát tükrözik vissza, míg az ólomüveg 8, ezért az ólomüveg fényesebbnek tűnik. A nagyobb atomsúlyú elemek mind a máz törésmutatóját, mind fényvisszaverő képességét növelik (1. ábra).



1. ábra. Fényvisszaverődés a máz felületéről

A szeladonmázakban az égetés során a kerámiafelületen anortit (kalcium-alumínium-szilikát)-kristályok nőnek: a fehér kristályok elfedik a szürke agyagfelületet és így a kékeszöld máz jóval fényesebbnek és élénkebbnek látszik.

A magnetit fekete vagy a réz-oxidvörös mázhoz adagolt kolloidális színezékek, (mikroszkopikus méretű arany-, ezüst vagy rézszemcsék), fényelnyelés, visszaverés és szórás útján színeznék. Legérdekesebb színeket az átmenetifém-ionok adják. Ide tartozik a vas, amellyel a sárgától és a zöldtől egészen a barnáig illetve feketéig lehet színezní. A mangán a lilától a kékig változik, a színárnyalatok az oxidációs állapot és a koncentráció függvényei. A réz az alkalikus mázban kék, de az ólomházban zöld színű. Ha a réz-tartalmú mázhoz vagy üveghez 0,5% vas-oxidot adunk, jellegzetes zöld színű borosüveget kapunk. Ha egy vagy több oxigénatomot kén, vagy szénionok helyettesítenek, a jól ismert barna (sörös) üveghez jutunk, mert a vas-kén, illetve a vas-szén ionpáros a spektrum jóval nagyobb tartományában nyel el.

Régi mázösszetétel és mázazási technikák

A régi mázak alapanyaga ólomgelét volt, amelyet ólomkénegből vagy nyers ólomból állítottak elő. Az ólmot porrá törték, vízzel hígították és ezt követően különböző színezőoxidokkal keverték össze. Réz-oxid adagolásával állították elő a leggyakrabban alkalmazott zöld színű mázat. A barna máz előállításához feltehetően a kovácsoktól szerezték be a vasport vagy vasgelétet, megőrölték és úgy adagolták a mázhoz. A mázak előállításához fontos alapanyag a kvarc, melyet homok formájában adagoltak a mázhoz. Az egyszerűbb mázak tehát ólomgelétből, kvarcból és színezőoxidokból álltak. A régmúltból fennmaradt írásokból néhány, egyszerű máz összetétele:

Zöld máz:	15 mérték ólomgelét 7 mérték homok 7 mérték réz-oxid
Barna máz:	10 mérték ólomgelét 1 mérték homok 0,75 mérték vaspor
Sárga máz:	15 mérték ólomgelét 7 mérték homok 7 mérték vas-oxid

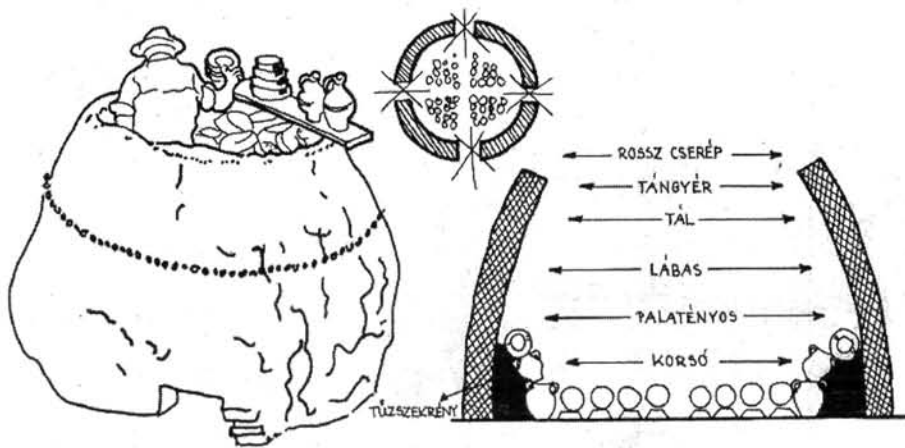
Az edények mázazása

A por alakban kimért mázat vízzel péppé keverve mázórló kövön őrölték meg. Az őrlést addig végezték, amíg megfelelő finomságú nem lett az alapanyag. A mázat az első égetés után vitték fel a kerámia felületére. A laposabb edényeknél általában öntést alkalmaztak, míg az öblös edényeknél a mázat az edény belsejébe töltötték, majd körbelötykölték és a felesleget visszaöntötték a többi mázhoz. Az engóbozott edények felületére először színes mázt spricceltek, ezután az edényeket szintelen mázzal vonták be, majd kiégették.⁴

A kerámiák kiégetése

A kiszáradt kerámiák első égetését zsenyézésnek nevezzük. Ennek hőfoka alacsonyabb, mint a mázas égetésé, általában 800–900°C körül van. A mázas kerámiák égetése, a máz „eredésétől” (a máz megfolyásának kezdete) függően, általában 960–1000 °C között történik. A berakodás módja és sorrendje lényeges, mert a kemencék belsejében a hőmérséklet nem egyenletesen oszlik meg. A korongon készült kerámiákat a fazekasok által használt katlankemencékben égették ki. A berakodás előtt a kemencét kijavították, tapasztását megigazították, majd a port és a piszkot eltávolították, ezután a kemencébe állva rakodtak be. A mázas kerámiák elhelyezésénél vigyázni kellett, hogy az egymás mellé rakott darabok ne érjenek össze, mert az égetés során a máz könnyen összefolyhatott. A kemence megrakása után a tetejét cserélapokkal fedték le, majd hozzáfogtak a kiégetéséhez. Zsenyézéskor 4–5 órán át tüzeltek, a mázas árut azonban 5–6 órán keresztül kellett égetni. A begyűjtáshoz szalmát, kukoricaszárat használtak, majd a továbbiakban fával tüzeltek. Mikor a felső cseréprétegről a korom letisztult, abbahagyták a tüzelést és a kemencét hagyták kihűlni. A mázas égetésnél a berakott áru tetején elhelyezett mintadarabokon ellenőrzik a máz megfolyását és ha úgy ítélik meg, hogy az megeredett, abbahagyják a fűtést. Általában a kemence és a tartalma egy éjszaka alatt kihűlt annyira, hogy reggel ki lehetett bontani és rakodni (2. ábra).

⁴ W. Gebauer: Kézműipari Kerámia. Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1985.



2. ábra. Égetőkemence (Kardos Mária: Primitív fazekasság)

A MUHI ÉS ÓNODI LELET CSERÉPTÖREDÉKEINEK VIZSGÁLATA

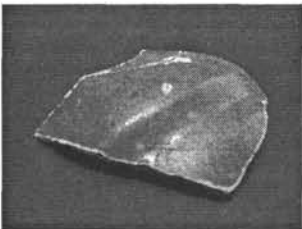


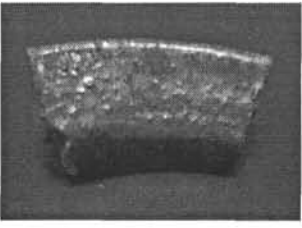
A cseréptöredékek eredete


Az agyagedények az Árpád-kortól kezdve szinte kizárólag korongozással készültek. Ekkor azonban a korong még csak az edény peremének és oldalának simítására szolgált. Az edény maga összetapasztott agyaghurkákból készült. A fazekastermékek anyaga egyre finomodott, a XIV. században már gondosan előkészített, jól iszapolt, a színük kezdetben általában fekete, barna és szürke volt. A fehér, sárgásfehér kerámia a XII. századtól jelenik meg. Az ólomház – vagy más néven lágyított ház – a késő középkorban a XIV. és XV. század második felétől jelenik meg eleinte zöld, sárga, majd sárgásbarna színben. A Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézete számára a Herman Ottó Múzeum Muhi középkori mezőváros régészeti feltárásának mázas kerámiai leletei közül húsz cseréptöredéket adott át. A vizsgált leletek Muhi középkori mezőváros 1995. évi feltárásai során kerültek elő az M30/41-sz. régészeti lelőhelyen. Az általunk vizsgált leletanyag régészeti szempontú értékelése ugyanezen kötetben Tomka Gábor tollából. Míg a Nemzeti Múzeum négy ónodi mintát adott át vizsgálat céljából.

A vizsgált cseréptöredékek mázainak leírása



A cseréptöredékek vizsgálata szemrevételezéssel kezdődött. A megfigyelt jellegzetességeket az 1. és a 2. táblázat tartalmazza.



1. táblázat. A Muhi lelet cseréptöredékeinek leírása

Leletszám	A máz színe	Szemmel látható észrevételek a mázon
97.1.17.20.	világos zöld	Néhány, az agyag felületéből kitüremkedő nagyobb szemcse. Nehezen látható hajszálrepedések a felületen. Fényes felület. 
97.1.99.39.	barna	Dombormű jellegű díszítés az agyagban. Nehezen látható hajszálrepedések a felületen. Az agyag felületéből kitüremkedő apró szemcsék. Fényes felület. 
97.1.38.58.1.	sötét zöld	A mázban a magas égetési hőmérséklet hatására keletkezett apró buborékok. Sima felület. A máz fénye matt. Merőleges, jól látható hajszálrepedés hálózat a felületen. 
97.1.18.67.2.	sötét barna	Közepes mennyiségű, az agyag felületéből kitüremkedő, nagyobb szemcse. Nem merőleges, jól látható hajszálrepedések a felületen. Fénylő felület. 

Leletszám	A máz színe	Szemmel látható észrevételek a mázon
97.1.103.13.	sötét zöld	Anyagában mintázott, fényes mázzal borított cserép. Nem mérőleges, jól látható hajszálrepedések a felületen. Görbe vonalú repedéshálózat. Fényes felület.
		

2. táblázat. Az ónodi lelet cseréptöredékeinek leírása

Leletszám	A máz színe	Szemmel látható észrevételek a metélt mázas kerámiák felületén
89.33.12.47	Fehér Barna Zöld	A felületen tipikus mázhibák nem figyelhetők meg. A fehér máz kivételével csillogóak a mázak. A színek nem folynak össze, különálló területet alkotnak.
		
92.14.77	Barna Zöld	A barna máz összefüggő sima felületet ad, a zöld azonban vékonyabb rétegben helyezkedik el, kitűnik a kerámia durva felülete.
		

Leletszám	A máz színe	Szemmel látható észrevételek a metélt mázas kerámiák felületén
85.33.937	Barna Zöld Kék Fehér Szürke	A fehéren erőteljesen szembetűnő nagy repedések figyelhetők meg, ezek nagy szemcséjűek. A fehér nem csillogó. A barna és zöld máz összefüggő csillogó felületet ad. A kék nyomokban figyelhető meg. 
85.33.434	Sárgásbarna Zöld	Nincs diszkréten elkülöníthető határ a különböző területek között, pedig a metelési technikát itt is alkalmazták. A barna terület foltos csillogó és erőteljesen repedezett. A mintázott területre zöldre mázazták. 

Scanning elektronmikroszkópos vizsgálat és mikroszondás elemzés

A scanning elektronmikroszkóp és mikroszondás elemzés a Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézetében lévő AMRAY 1830 I scanning elektronmikroszkóppal és mikroszkópra telepített PV9800 EDAX EDS rendszerrel történt.

Scanning elektronmikroszkópiás vizsgálat elve

Primer, gerjesztő energiaforrásként az *elektronmikroszkópok* ún. elektronágyút, illetve jól fókuszált primer elektronsugarat használnak. Ezzel az elektronsugárral tapogatjuk le a vizsgált minta felületét, és a mintából kilépő szekunder elektronok, visszaszórt elektronok segítségével kapunk információt az anyag morfológiájára. A kilépő röntgenfotonok alapján pedig a vizsgált anyag kémiai összetétele elemezhető. Természetesen mindez alkalmas szoftvertámogatással történik.

A *mikroszondás elemzés* elve azon alapszik, hogy egy primer elektronsugár gerjesztő energiájának hatására a vizsgált mintából röntgenfotonok lépnek ki. A röntgenfotonokat energiájuk szerint osztályozva kapjuk a karakterisztikus röntgenspektumot. Ez a karakterisztikus röntgensugárzás jellemző a vizsgált minta anyagára, kémiai összetételére. Jelen esetben egy energiadiszperzív rendszerrel végeztük el a vizsgálatokat, ami azt jelenti, hogy a röntgenfotonokat energiájuk szerint detektáltuk, illetve feldolgoztuk. Ennek a rendszernek az előnye az, hogy az anyagból kilépő röntgensugárzás teljes spektrumát lehet látni, azonban a kisrendszámú elemek nem érzékelhetők, vagyis ezzel az EDS vizsgáló technológiával csak a 11-es (a nátrium) és a 92-es (az urán) rendszámú elemek közötti tartomány vizsgálható. Sajnos a korbont, nitrogént, oxigént, hidrogént ezzel a módszerrel kimutatni nem lehet.

Ez a vizsgálati módszer különösebb próba előkészítést (csiszolatkészítés, maratás, az anyag oldatba vitele) nem igényel, ezért alkalmas gyakorlatilag minden anyag roncsolásmentes vizsgálatára. Három kritériumnak kell azonban megfelelnie a mintának:

- vákuumtűrének kell lennie (az elektronmikroszkóp ún. oszlopában és kamrájában nagy vákuum van a pontos elektronsugár fókuszálás miatt)
- a primer elektronsugár nem károsíthatja az anyagot
- villamosan vezetőnek kell lennie (amennyiben ez a feltétel nem teljesül, úgy a felületet vezető réteggel kell bevonni, általában ez a réteg vagy arany vagy pedig karbon pár nanométernyi vastagságban)

Nem szabad elfelejteni azt, hogy ez nem kémiai elemzés, hanem csak az anyag néhány köbmikronnyi térfogatából nyert összetételbeli információ. Természetesen a mérés technikában már ismert és alkalmazott módszerek segítségével e kis térfogatból is lehet következtetni a teljes anyag kémiai összetételére, de minden esetben meg kell jegyezni, hogy milyen mennyiségű anyagból származik a konkrét mérés eredménye. Nem szabad figyelmen kívül hagyni azt sem, hogy ennél a vizsgálati módszernél a primer elektronsugár milyen térfogatot gerjeszt, és ebben a térfogatban elhelyezkedő atomok egymással milyen kölcsönhatásba kerülnek. A számítástechnika fejlődésével a számítógépek gyorsaságának növekedésével egyre több olyan paramétert lehetett figyelembe venni, amelyek segítségével a konkrét spektrumkiértékelő számítások egyre jobban megközelítik a valóságot.

A mikroszkópos vizsgálati eredmények összefoglalása

A muhi lelet vizsgálati eredményeinek összefoglalása

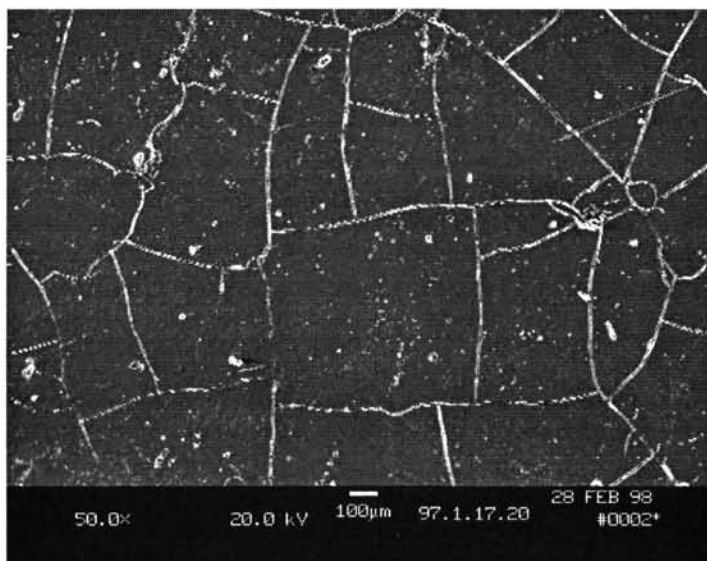
A mikroszondás elemzések eredményeit a 3. táblázat mutatja. Természetesen a kémiai összetételnek csak azon elemeit tudtuk feltüntetni, amelyeket az energiadiszperzív rendszer tud érzékelni. Az oxigén jelenlétére illetve mennyiségére csak közvetve lehet információt kapni. A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a zöld színű kerámiamázak mind vas- és rézoxidtartalmúak, míg a barna kerámiamázak csak vasat tartalmaznak. Ez teljesen azonos a mai kerámiák gyártástechnológiájában használt színezési eljárással, ugyanis a zöld színt elsősorban réz-oxid hozzáadásával érik el. A nagy mennyiségben minden mintában jelenlévő ólom-oxid a kerámiamáz lágyítására szolgált. Mivel az ólomoxidtartalom a 97.1.18.67.2. leletszámú mázban a legnagyobb, ezért valószínűleg ennek az égetési hőmérséklete volt a legalacsonyabb. A kálium mennyisége minden mintában 1% körül mozog, így nem lehet ezekből az értékekből a gyártástechnológiára utalást kapni. Az Al_2O_3 tartalom növekedése növeli a máz viszkozitását, amely össze-

függésbe hozható a máz repedezettségével. A megolvadt máz nagy viszkozitása növeli a lehűléskor ébredő feszültségeket, amelyek megrepeszthetik a mázat.

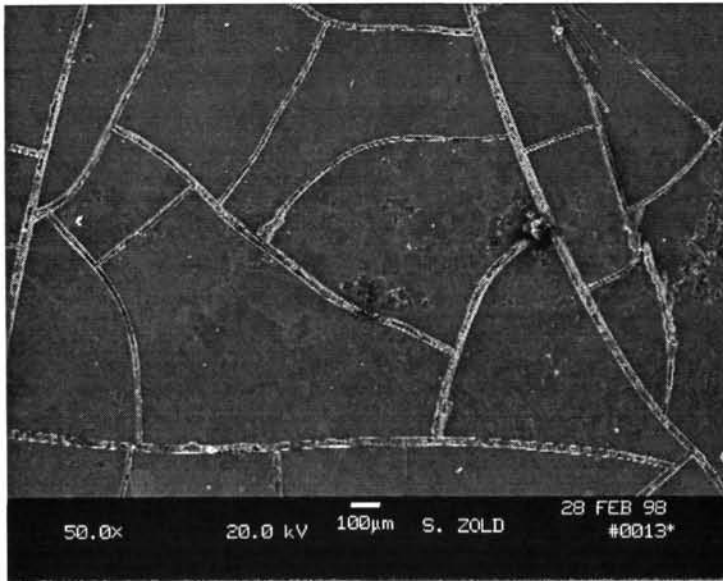
3. táblázat. A muhi lelet mintáinak összetétele

Leletszám	Szín	Kémiai összetétel, t%						
		Al	Si	Pb	K	Ca	Fe	Cu
97.1.17.20.	világoszöld	8,06	20,31	67,94	1,15	1,16	1,59	1,8
97.1.38.58.	palackzöld	6,24	19,73	63,59	0,82	3,88	2,14	3,6
97.1.103.13.	méregzöld	5,91	15,53	69,21	0,86	1,27	3,47	3,25
97.1.99.39.	barna	5,25	18,85	71,39	0,72	0,52	3,27	-
97.1.18.67.2.	sötétbarna	3,5	15,33	75,31	0,84	0,79	4,23	-

Az elektronmikroszkópos felvételeket a további ábrák tartalmazzák. Az 3-as és 4-es ábrák a különböző minták kis nagyítású felvételeit mutatják, jól látszik a kerámiamáz repedezettségének nagysága. Szembetűnő, hogy a 97.1.38.58-as minta felületén (5. ábra) a repedések kis szögben metszik egymást, ellentétben a többi közel derékszögű repedés találkozással, ez annak a következménye, hogy a fent leírt leltári számú mintában kisebb húzófeszültség ébredt. Az ilyen ún. hajszálrepedések akkor jelennek meg, amikor a CaO-tartalom megnövekszik. Ez teljesen összevág a mikroszondás elemzéssel, ugyanis itt a CaO-tartalom 3,88%, amely a többi méréshez képest igen magas.

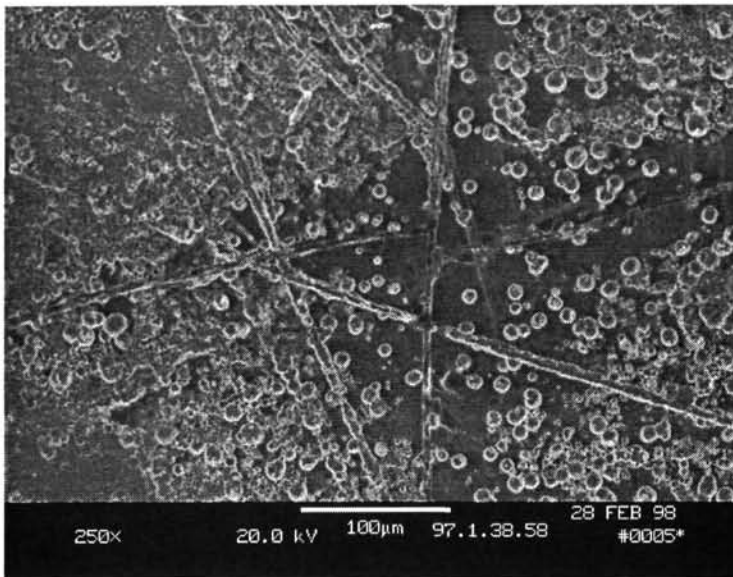


3. ábra. SEM felvétel a 97.1.17.20. mintáról, N 50 x

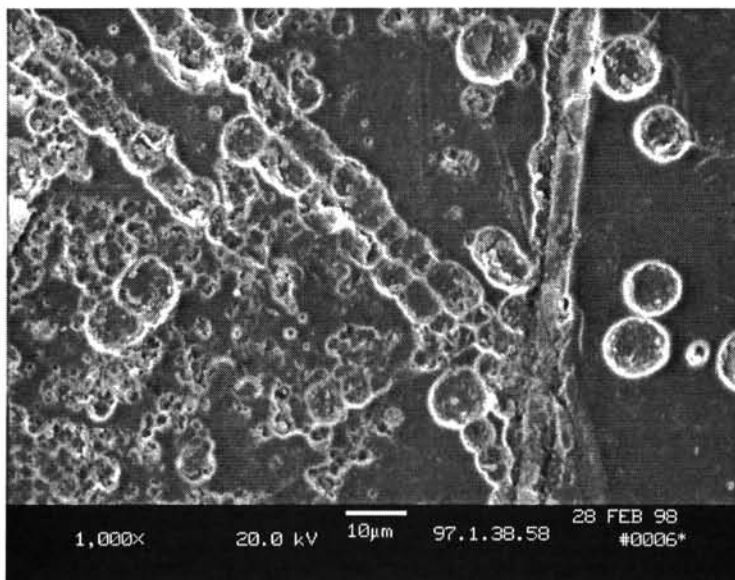


4. ábra. SEM felvétel a 97.1.103.13. mintáról, N50 x

Ugyanezen a mintán figyelhetők meg (5. ábra, illetve 6. ábra) a máz felületén kialakult kráterek, melyek a magas hőmérsékletű égetés során keletkezett felhabosodás (buborekképződés) eredményei. Ezt igazolja az is, hogy ennél a mintánál a legalacsonyabb az ólomoxid-tartalom. (Ez azt jelenti, hogy magasabb hőmérsékleten égették.)

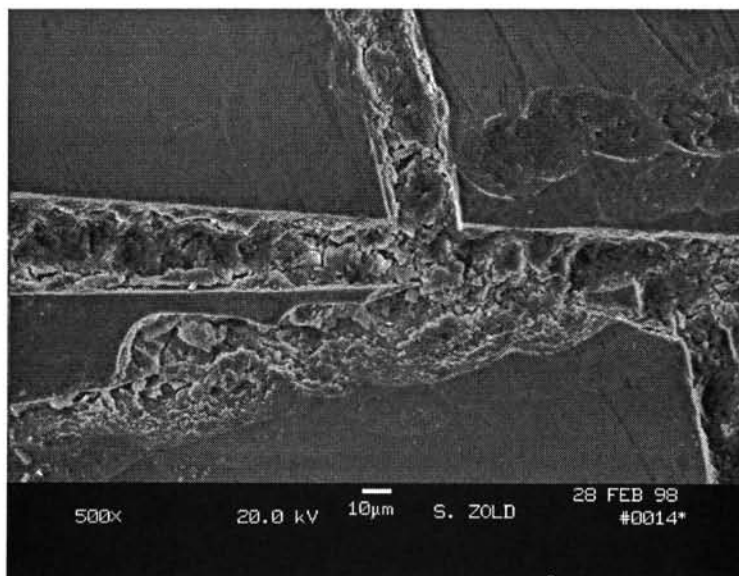


5. ábra. SEM felvétel a 97.1.38.58 mintáról, N 250 x



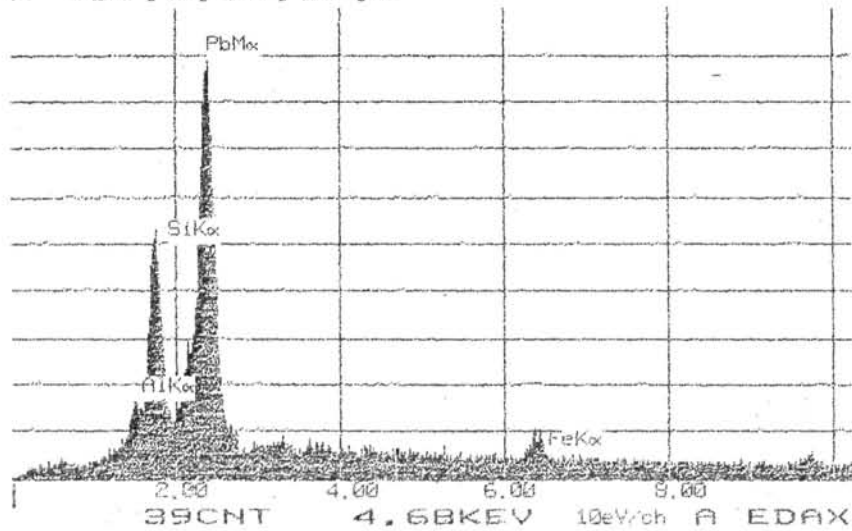
6. ábra. SEM felvétel a 97.1.38.58 mintáról, N 1000 x

A másik buborék-, illetve kráterképzési lehetőség az, ha a mázban kvarckristályok alakulnak ki (Si-növekedés) teljesen függetlenül attól, hogy a máz égetési hőmérséklete alacsony vagy magas. Ezt nagyon jól példázza a 97.1.18.67-es számú minta. A 7. ábra mutatja a repedezett máz felületén látható apró mikronos nagyságrendű kráterek, a 8. ábra pedig ennek a területnek a röntgenspektrumát, ami alapján a máz összetételét határoztuk meg.



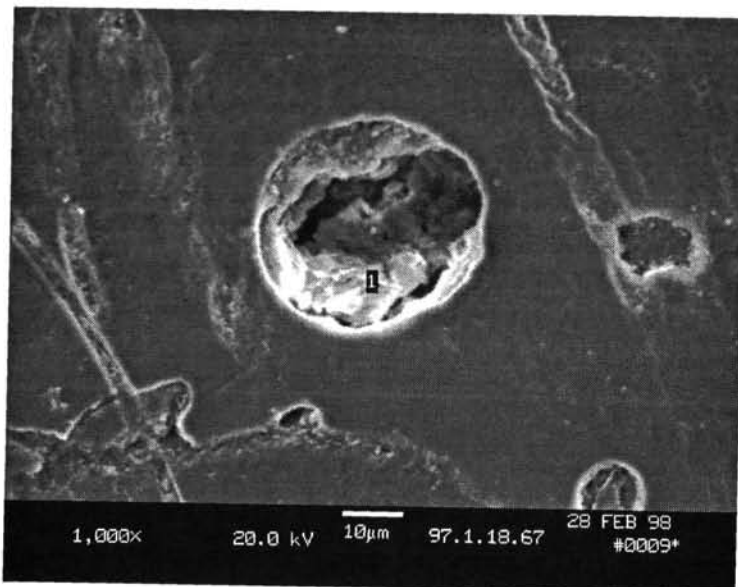
7. ábra. SEM felvétel a 97.1.18.67. mintáról, N 500 x

01-MAY--98 03:38:32 EDAX READY
 RATE= 8CPS TIME= 40LSEC
 FS= 996CNT PRST= 50LSEC
 A =97.1.18.67.2



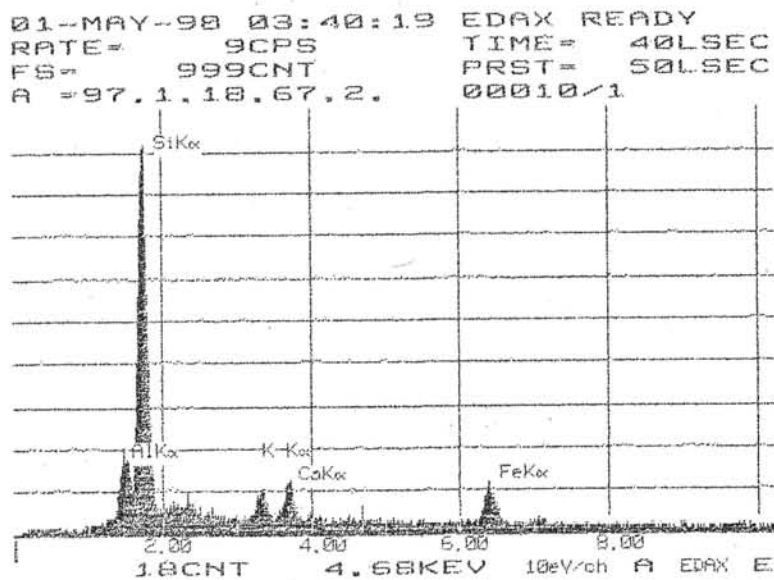
8. ábra. A 97.1.18.67. minta teljes területének röntgenspektruma

A 9. ábra egy krátert mutat 1000 X-es nagyításban. Jól megfigyelhető, hogy a kráterben idegen fázis található.



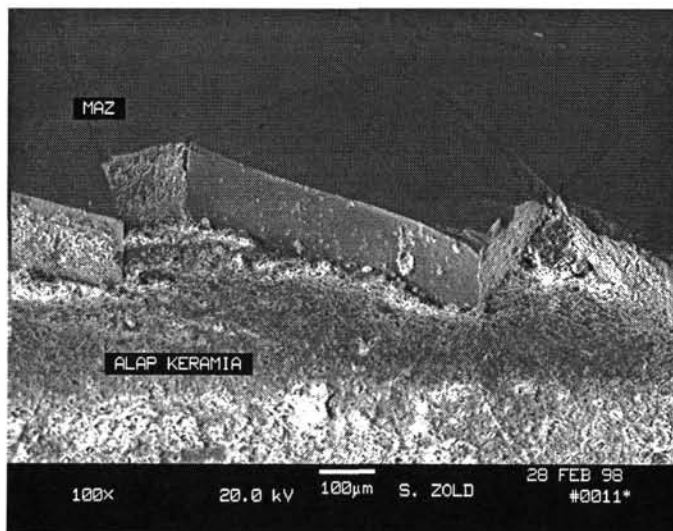
9. ábra. SEM felvétel a 97.1.18.67 mintáról, N 1000 x

A 10. ábra ennek az 1-es ponttal jelölt idegen fázisnak a röntgenspektrumát ábrázolja.

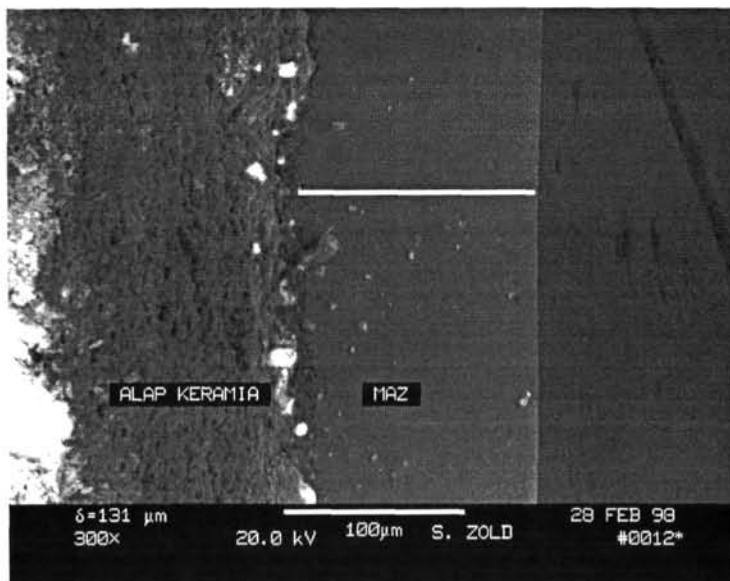


10. ábra. A 97.1.18.67 minta 1-es pontjának röntgenspektruma

Szembetűnő a 8. és 10. ábra között a Si csúcs nagyságának különbsége, ami kvarc-kristály jelenlétére utal.



11. ábra. SEM felvételek a 97.1.103.13 mintákról, N 100 x



12. ábra. SEM felvételek a 97.1.103.13 mintákról, N 300 x

Az 11., illetve 12. ábra a 97.1.103.13. számú minta felületén lévő máz keresztmet-
 szetét mutatja, a felvételeken a máz vastagsága egyenletes – egy helyen megmérve
 131 μm -es – és jól tapad az alapkerámiához. Ez annak lehet az eredménye, hogy a máz
 készítéséhez optimális viszkozitású nyersmázat használtak, illetve az égetési hőmérséklet
 se nem túl magas, se nem túl alacsony. Ha összehasonlítjuk az összetételét a többi mázé-
 vel, akkor jól megfigyelhető, hogy ez utóbbinál majdnem minden alkotóelemből közepes
 mennyiség található. Ha figyelembe vesszük a mai kerámiamázak gyártástechnológiáját
 és összehasonlítjuk az itt kapott eredményekkel, akkor megállapíthatjuk, hogy az elmúlt
 korok mázkészítési technológiája nem sokban tért el a máitól. Különbségek a technika
 fejlődésének köszönhetően inkább a jobban szabályozott gyártásban fedezhetők fel,
 mintsem alapösszetételben és égetési hőmérsékletben.

Az ónodi leletek vizsgálati eredményeinek összefoglalása

A mikroszondás elemzések eredményeit a 4. táblázat mutatja.

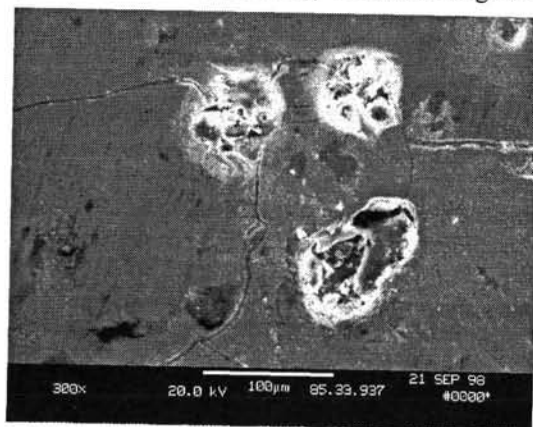
4. táblázat. Az ónodi leletek mintáinak összetétele

Leletszám	Szín	Kémiai összetétel, t%							
		Al	Si	Pb	K	Ca	Sn	Cu	Fe
85.33.937	fehér	-	16,2	49,19	-	1,54	33,25	-	-
85.33.937	barna	-	12,14	74,14	-	1,96	-	-	11,76
85.33.937	kék	-	27,24	47,47	-	-	23,49	-	1,8
85.33.937	szürke	3,47	12,81	49,42	0,74	1,8	-	27,46	4,05
92.14.77	barna	-	10,68	78,17	1,31	1,61	-	-	8,2
92.14.77	zöld	2,98	-	71,12	2,39	-	-	1,15	1,05
89.33.12.17.1	fehér	0,65	11,74	22,75	-	5,75	57,82	-	1,28
89.33.12.17.1	zöld	0,59	12,13	75,8	1,35	1,86	-	6,13	2,14
89.33.12.17.1	barna	0,78	14,81	32,94	-	8,73	36,1	-	6,28
85.33.13.1	zöld	0,25	6,57	28,44	0,67	28,41	-	2,71	2,93
85.33.13.1	barna	0,86	9,13	71,59	2,1	1,67	-	-	8,05

n.a.: nincs adat

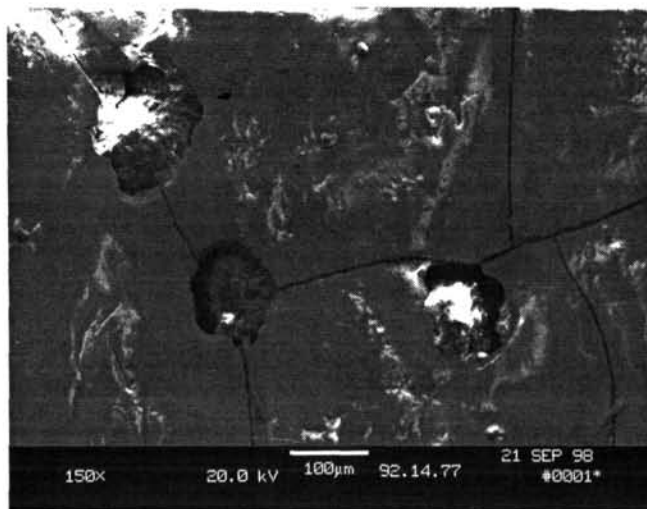
A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a zöld színű kerámiamázak mind vas- és rézoxidot, míg a barna kerámiamázak csak vasoxidot tartalmaznak. Ez teljesen azonos a muhi lelet mázainak gyártástechnológiájában használt színezési eljárással. A nagy mennyiségben minden mintában jelenlévő ólomoxid a kerámiamáz lágyítására szolgált. Az ónodi lelet kerámiamázainál megfigyelhető az egy mintán belüli színvilág gazdagodása is. Ezek a mázak – ellentétben a muhi mázakkal – metélt mázas technikával készültek és már óntartalmú mázat is használnak. Az ónmázak az opak mázakhoz tartoznak. Ennek a fajta máznak alapanyaga ólom-ón-hamu keverékből készült. Ezt bizonyítja a mázban előforduló magas ólom- és óntartalom is.

A 85.33.937-es leletszámú minta fehér részén erőteljesen nagy repedések figyelhetők meg (13. ábra). Ez a mintában ébredő nagy húzófeszültségeknek a következménye.



13. ábra. SEM-felvétel a 85.33.937-es mintáról, N 300 X

A 92.14.77. leletszámú minta felülete csillogó, ami a magas ólomoxid-tartalomnak köszönhető. Az alapkerámia felületi egyenetlenségeit nem fedi le a máz, ezért a felületén lévő agyagszemcsék a máz alól kiemelkednek (14. ábra). A vékony mázréteg oka a máz alacsony viszkozitása.



14. ábra. SEM-felvétel a 92.14.77. mintáról, N 150 X

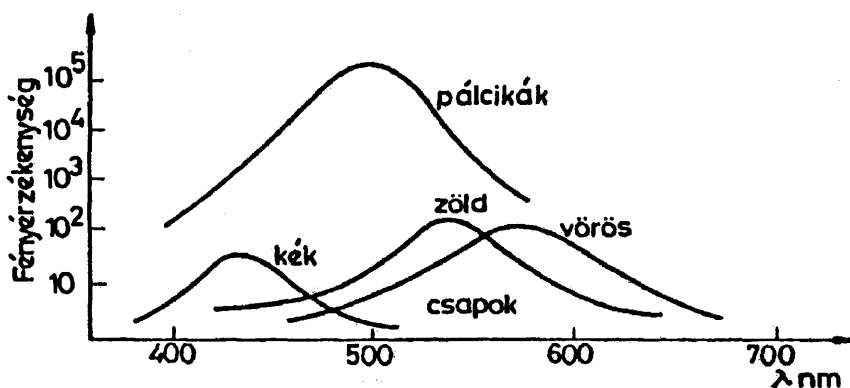
A 89.33.12.17.1 leletszámú mintán megfigyelhető, hogy a három szín jól elkülönül. A zöld máz csillogó felületű ezt a magas 75,8%-os Pb-tartalom biztosítja, míg a barna máz alatt homályosítóként ónmáz figyelhető meg, ennek bizonyítéka a máz területén magas Sn-tartalom.

A 85.33.434. leletszámú minta csillogó felületű. A zöld máz viszkozitása nagyon nagy volt, ezért az égetés hatására megfolyt és egyenetlenül terült el a felületen. Ugyanennek a mintának a felületén jól megfigyelhető a merőleges repedéshálózat, amit az alacsony Ca tartalom és a mázban keletkezett húzófeszültség okoz.

Színelemzés elve

Az emberi szemmel való színérzékelés szubjektív módszere a szín meghatározásának. Tudományos elemzéshez azonban objektív módszereket kell használnunk. Ilyen a trisztimulus színmérő, ami három színszűrővel modellezi le a szem érzékelőinek hullámhossz függvényét. Az emberi szemben a színes látásért az úgynevezett „csapok” a felelősek. Három csapot különböztetünk meg. Az egyik fényérzékelő csapfajta a látható tartomány kék végén lévő sugárzásokra a legérzékenyebb. Érzékenysége csúcsa a 430 nm hullámhosszúságú sugárzás környezetében van. A másik lefedi a tartomány közepét, a zöld sugárzásra a legérzékenyebb csúcsa 540 nm körül helyezkedik el. A csapok harmadik fajtája a színek vörös végén dolgozik. Érzékenységi csúcsa kb. 580 nm-nél látható (15. ábra).⁵

⁵ Dr. Vizi Béla: A színek kémiai eredete. Veszprém, 1984.



15. ábra. A szem színérzékelő csapjainak hullámhossz-eloszlása

Két szint akkor látunk egyformának, ha a három színt érzékelő csapot ugyanolyan inger éri. Függetlenül attól, hogy hullámhossz tartományon belül azonos-e vagy különböző a hullámhossz-eloszlás. Ezért az elektronikus fényérzékelést korrekcióval kell venni. Ezt a készülék automatikusan elvégzi. Tekintsünk át a színlátás alapfogalmait.

A szabad színlátás

Arra a kérdésre ad választ, hogy az észlelő milyen színűnek lát egy színes felületet, tárgyat, térrészt, fényforrást. A vizsgált tárgyról jövő színinger milyen színérzékelést hoz létre az észlelőben.

Színérzékelés

A színérzékelés a vizuális észlelésnek az a tulajdonsága, amit a fehér, a szürke, fekete, vörös, barna, narancs, sárga, zöld, kék, bíbor jelzőkkel, illetve ezek kombinációival illetünk. Ha fényforrásra vagy tükröző felületre nézünk, önvilágító színérzékelésről beszélünk. A fényáteresztő vagy diffúzan visszaverő felület nem önvilágító színérzékelést hoz létre. Ha önvilágító vagy nem önvilágító színes tárgyat látunk, akkor a tárgy színérzékeléséről, ha pedig a fényt szórtan visszaverő a felülete, akkor a diffúz felület színérzékeléséről beszélünk. Az észlelt színérzékelés származhat a környezettől független, attól elkülönített területről, ez az izolált színérzékelés. Vonatkoztatott színérzékelésnek nevezük, ha a vizsgált felületet más, színes felületekhez viszonyítva nézzük.

Színezet, világosság

Ha a látási érzékletben keletkezett színérzékelést jellemezni akarjuk, három, azaz három számszerű adatot kell megadnunk. Mivel a szem színlátása három különböző hullámhosszú csapocskán alapul, a műszeres színmérésnek is ezt kell modellezni. Egy szín jellemzéséhez három mérőszám szükséges és elegendő. Azt mondjuk, hogy a színérzékelés háromdimenziós mennyiség. A látási érzéklet színérzékelésének első tulajdonsága a színezet, amit vörös, sárga, narancs, kék, illetve bíbor jelzőkkel vagy ezek kombinációjával nevezünk meg. A színezetek választékát a szívárvány vagy a fehér fény mesterségesen előállított színképe mutatja, ezekhez hozzá kell még venni a vörös és kék keverékét, a bíbort. A színezetek folyamatosan mennek át egymásba. Ha végighaladunk a spektrumon, az egyes helyeket általában az azok két oldalán levő színezetek keverékeként látjuk. Van négy színezet, amelyre ez nem igaz: a vörös, a sárga a zöld és a kék, ezek az elemi

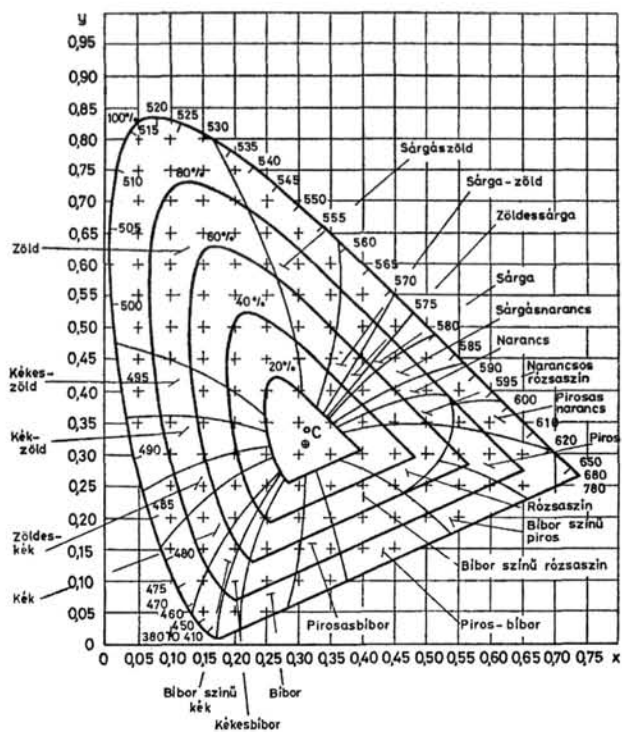
színezetek. Ha egy színérzékletnek van színezete, akkor kromatikus színérzéklet, ha nincs, akromatikus színérzéklet a neve; ilyen a fehér, a szürke és a fekete. A fehér, a szürke és a fekete akromatikus színek azt jelentik, hogy a látott fény spektrumában valamennyi hullámhossz komponens közel azonos intenzitással van jelen. A látási érzéklet második alaptulajdonsága a világosság, azaz egy felület vagy térrész több vagy kevesebb fényt bocsát ki, enged át vagy ver vissza. A vonatkoztatott színérzékletnek viszonyított világossága van, mert a szóban forgó felület világosságát egy hasonlóan megvilágított, fehérnek látszó vagy igen jó áteresztő felület világosságához hasonlítva állapítjuk meg. Amennyiben a szóban forgó felület világossága kisebbnek látszik, azt a vonatkoztatott színérzéklet sötétségének nevezzük.

A *színminta atlasz* egy meghatározott színrendszer szerint elhelyezett színminták gyűjteménye.

A *színminta test* a színtérnek a meghatározott színrendszer szerint elhelyezett felületszínekkel kitöltött része.

A *színinger háromszög* grafikus ábrázolás, ahol az alkalmasan választott tengelyek a színinger koordinátáknak felelnek meg (16. ábra).

A spektrum színingerek vonala határolja a színinger háromszögnek azt a részét, amelyen belül valamennyi előforduló kromatikus és akromatikus színingerhez tartozó színpont van.⁶ A patkó alakú vonal mellett található az egyes monokromatikus sugárzások nm-ben kifejezett hullámhosszúai.



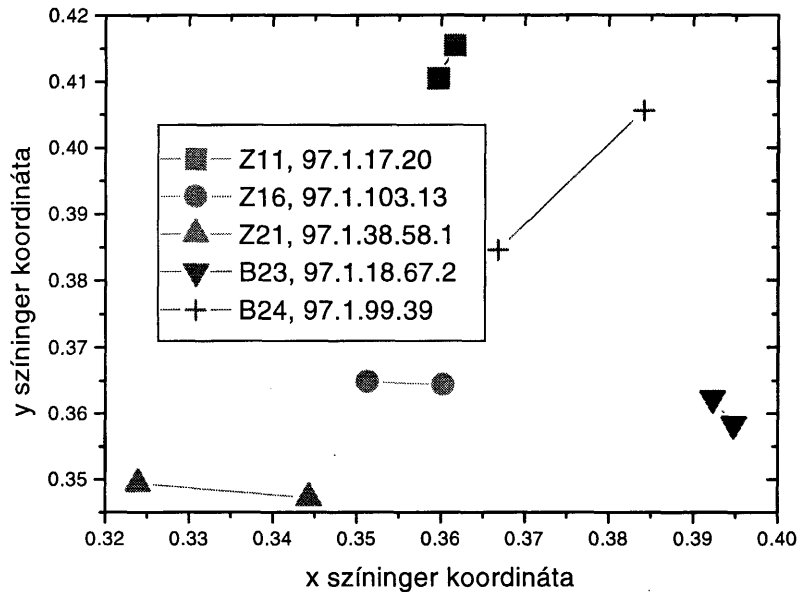
16. ábra. X-Y színinger háromszög színezeti tartományokkal

⁶ Lukács Gyula: Színmérés Műszaki Könyvkiadó Budapest, 1982.

A muhi lelet színelemzése

A méréseinket az ElrephoMat DFC 5 színmérő berendezéssel végeztük. Csillogás nélkül, F140-es szűrővel, D65 10° üzemmódban.

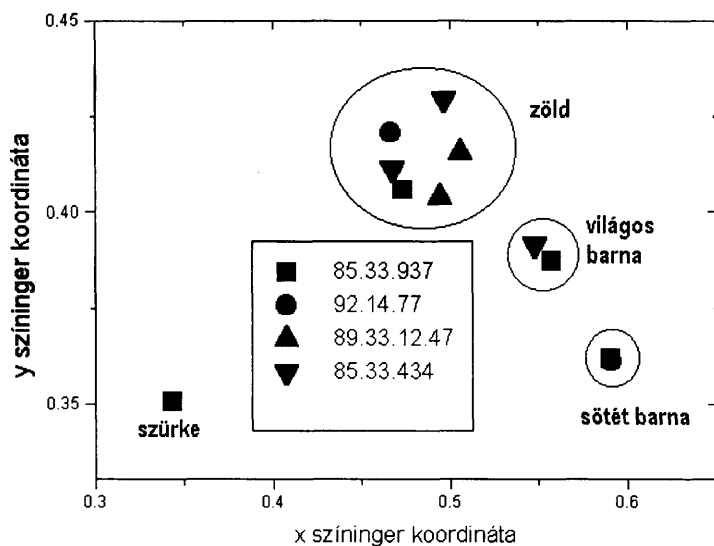
A vizsgált mintadarabokon jól megfigyelhető az egy mintán belüli színeltérés, ami feltehetően a mázazási technika fejletlensége miatt következett be, mivel a felületre egyenetlenül vitték fel a mázat.



17. ábra. A muhi mázak színeinek elhelyezkedése színíngerszín diagramon

Az ónodi lelet színelemzése

A trisztimulus színmérővel végzett vizsgálataink eredményét tartalmazza a 18. ábra. Az eredmények alapján a leleteken mért zöld színek egy csoportban helyezkednek el, míg a barna színek két csoportra oszthatók.



18. ábra. Az ónodi mázak színeinek elhelyezkedése színínger diagramon

Összefoglalás

A felhasznált vizsgálati módszerek csak kis szegmensei a modern anyagtudomány vizsgálati technikáinak, amely segítségével a régészet számára is hasznos információk nyerhetők. Más hasonló modern vizsgálatok más és más tulajdonságait tárhatják fel a kerámiamázaknak, amelyek segítségével még messzemenőbb következtetéseket lehet levonni. A modern anyagtudomány vizsgálótechnikáinak integrált alkalmazása a régmúlt egyes kevésbé feltárt kérdéseire is rávilágíthat. A vizsgálataink egy részét Scanning Elektronmikroszkóppal végeztük. A kapott eredmények alapján megállapíthatjuk, hogy a kerámiamázak színezésére vas illetve réz-oxidot használtak, amit a mai kerámiagyártásban is használnak. Megállapítható még, hogy a Muhi lelet régi kerámiamázaiban magas az ólom-oxid tartalom, ez annak a következménye, hogy az akkori kemencékben nem tudtak nagyon magas hőmérsékletet elérni, így szükség volt a mázak lágyítására. A lágyítás, olvadási hőmérséklet csökkenést eredményez. A SEM felvételeken az is jól megfigyelhető, hogy a máz az alap kerámiaira jól tapad és a vastagsága egyenletes. A szín-elemzés során megállapíthatjuk, hogy a XV. század végén készült kerámia mázak színei a sárga zöld és barna színek határán helyezkedik el. A kis mennyiségű vizsgálati anyag nem ad lehetőséget a két középkori régészeti lelőhely kerámiaanyagának átfogó értékelésére. Ugyanakkor megvilágítjuk a lehetőségét egy nagyobb leletanyagból álló vizsgálat során a kerámia készítés műhelyenkénti elkülönítésének, ezen túl mutatva a helyben készült valamint import kerámia, és azok csoportokra való szétválasztásának. A vizsgálat végső célja a két középkori mezőváros kereskedelmi körzetének meghatározása.⁷

⁷ Ezúton szeretnénk köszönetet mondani dr. Bárczy Pál professzor úrnak (Miskolci Egyetem Anyagtudományi Intézet igazgatója) és dr. Marossy Kálmánnak (Borsod Chem Rt. kutatómérnöke) szakmai segítségükért.

CERAMIC GLAZES FROM THE EARLY MODERN AGE
(Materials Science: Examination of the excavated
Ónod and Muhi ceramic glazes)

Since 3500 B.C. the mankind have been using ceramic glaze covered pottery. Up to now weak effort was done to examine the old ceramic glaze from the materials scientist point of view. Different type of Hungarian old ceramic glaze was chosen for investigation from the 15–16th century Ónod and Muhi area, with special interest of the concentration, the structure and color of the ceramic glazes. The pottery was considered as a substrate material. It was aimed to find connection between some hundred years old and the modern ceramic glaze considering the manufacturing process. The old ceramics glaze had two function. The first was to improve the properties of the basic ceramics like water resistance and cleanability. The second was the aesthetic which is usually dominant. This work is searching for answer of the following questions:

- What is the physical basis of the aesthetic?
- What was the raw material of the glaze?
- How did the potter reach the required effects in the ancient time?

The examination of the ceramic glaze was started with visual description. Scanning Electron Microscopy, EDS microprobe and color measurement was used to determine the surface defects (as bubbles and scratch network), chemical composition and the exact color. It was find that copper-oxide and iron-oxide were used coloring the glaze to yellow, green and brown. In the early modern age the temperature of the firing furnace was lower than in our time. It was justified that lead oxide was used to decrease the viscosity and the softening point of the glaze. The thickness of the glaze found to be homogeneous and well fixed. Scientific comparison of the different examination and glazes have given new information about the glazing process and the possibility of the common origin.

Ildikó Papp, Norbert Babcsán, Árpád Kovács