

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 µm sized needles-like particles recrystallized during firing and cooling of the glaze.

Decorations were prepared from coloured lead-alkali glazes. Lead antimonate yellow (Pb₃Sb₂O₇) 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 ónmáz habán fajanszedények töredékei kerültek elő. A habánok (hutterita anabaptisták) által Kelet-Közép-Európában magas szinten művelt ónmáz 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 fehérmáz 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 energiadiszipatív röntgenspektrométerrel felszerelt elektron-mikroszondával vizsgáltuk, a kristályos zárványokat röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal azonosítottuk.

A világos kerámia-alaptestet borító fehér máz ón-oxidval 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 maradékeként, másrészt a máz kiégetése és hűlése során kikristályosodott, 2 µm-es méretet elérő tűk formájában jelenik meg.

A díszítések színes ólom-alkáli mázakkal készültek. Színezőanyagként a sárga mázhoz az ólom-antimonát sárgát ($Pb_2Sb_2O_7$), 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

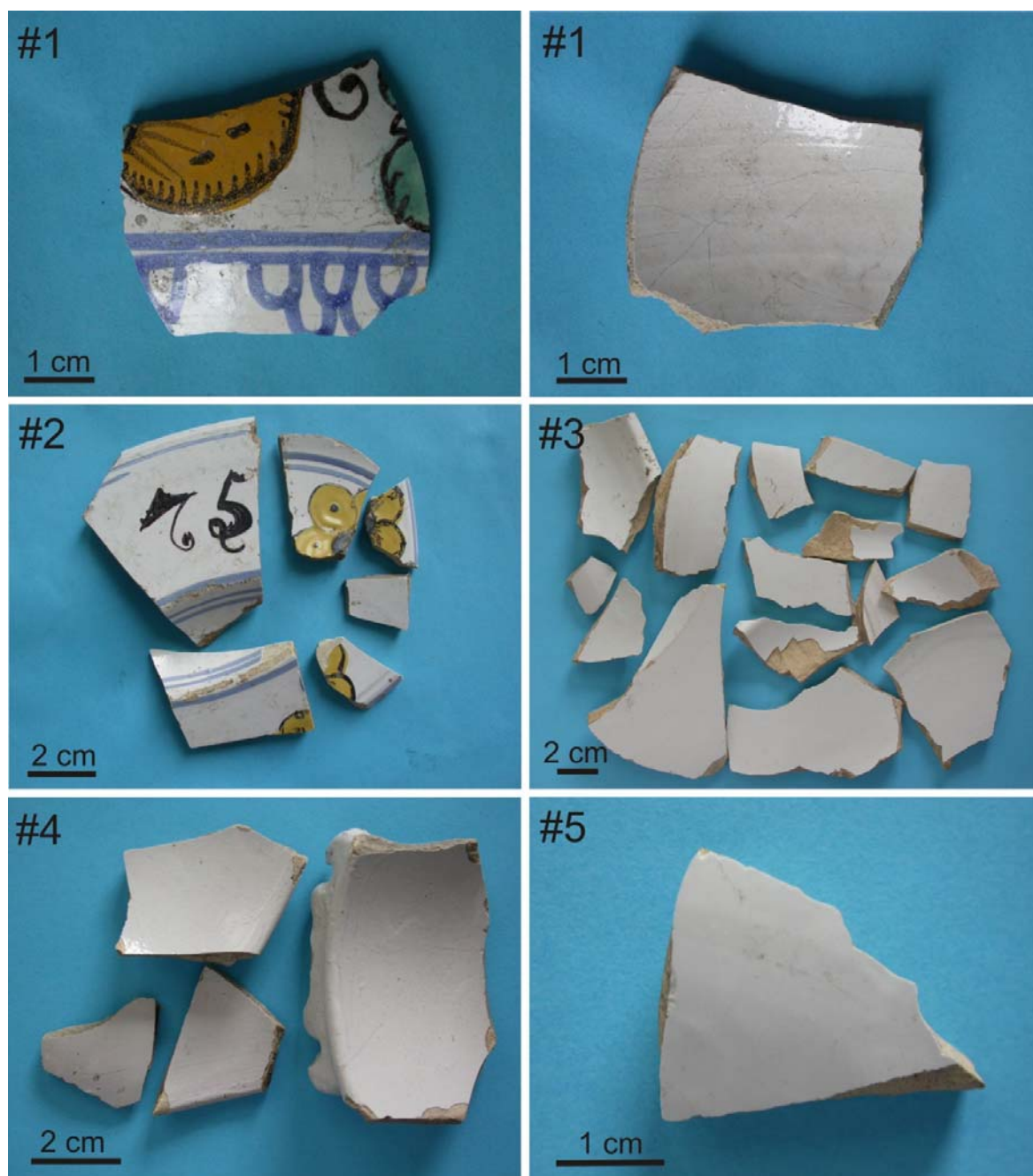
Az ónmázás kerámia (fajansz) készítésének művészetét Kelet-Közép-Európában, így a történelmi Magyarország területén is, az újkeresztények (habánok) terjesztették el széles körben. A zárt közösségben élő, anabaptista vallású mesterek a 16. század vége óta kezdték el nagyobb arányban készíteni a mázatlan és ólomházas fazekasáruk mellett a minőségileg magasabb színvonalat jelentő, nagyobb technikai tudást igénylő fajanszokat. Az ónmázás technika közel-keleti eredetű: a 8-9. század során a mai Irak területén kezdtek el ónnal (ón-oxid) homályosított, fehér színű kerámiamázát 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 a következő évszázadokban. A 15. században már Magyarországon, Mátyás király budai udvarában is alkalmazták az ónmázat az itáliai mesterek vezette műhelyben (Balla 2008). A 16. században az észak-itáliai majolikakészítés eredményeit vették át Európa-szerte, Svájc, 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 tömegek 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 vagyonszövetségben 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 Nyugat- és Észak-Magyarország 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 (Vințu 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 (újabbán Tite 2009) nyomán viszonylag jól - de nem minden részletre kiterjedően - ismertek. A habán ónmázás 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. A kutatás a 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 (Détszly 1970). Szórvány leletként, valamint a műhely déli falának 17. sz. végi feltöltéséből fehér és kék színű ónmázás edénytöredékek, valamint színes ház- és 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 fehérmázaz edénytöredékek önmázának 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 önmáz

borítja. Egy korsó oldaltöredékének (1. minta) külső oldalán sárga és zöld motívum fekete kontúrvonalakkal és kék csipkémotívum 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.

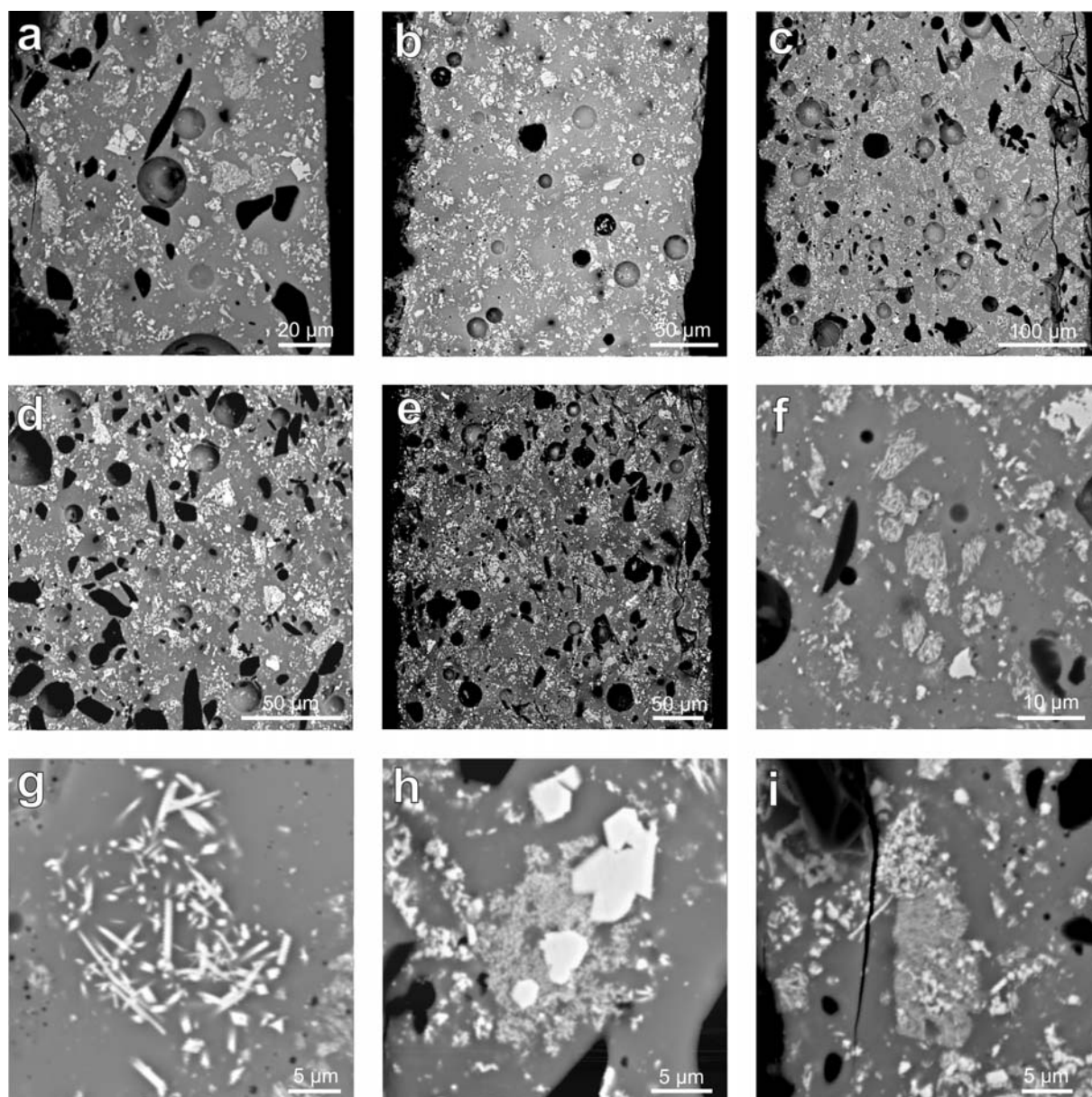
1. táblázat: A vizsgált minták jegyzéke**Table 1.: List of analysed samples**

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 járósínt 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 energiadiszipatív 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 be, amelyeken a különböző fázisok jól megkülönböztethetők egymástól az átlagrendszámától függő, eltérő kontrasztjuk alapján (pl. a kvarc- és földpátszemcsék sötétnek látszanak a nagyobb átlagrendszámú olommázhoz és ön-oxid zárványokhoz viszonyítva).

A mázak átlagos, azaz a jellemző zárványokat (pl. kvarc, földpát, ön-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 $60 \times 60 \mu\text{m}$ -tól (1600-szoros nagyítás) $250 \times 250 \mu\text{m}$ -ig (400-szoros

nagyítás), színes mázagnál $30 \times 20 \mu\text{m}$ -tól (4800-szoros nagyítás) $165 \times 165 \mu\text{m}$ -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, $\sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$ átmérőjű elektronsugárral, több ponton mértük meg (pontelemzések), a mérési eredmények átlagát közöljük (az óntartalmú szemcsék nm- μm -es méretük miatt belekerülhetnek 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) kassziteritűk 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 (SiO_2), Al: korund (Al_2O_3), Ca: wollastonit (CaSiO_3), Mg: magnézium-oxid (MgO), Na: albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), K: ortoklász (KAlSi_3O_8), Fe: hematit (Fe_2O_3), Pb: ólom-szelenid (PbSe), Sn: ón-oxid (SnO_2), Mn: spessartin ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$), Co: tiszta fém, As: gallium-arsenát (GaAs), Ni: tiszta fém, Cu: kalkopirit (CuFeS_2), Sb: antimon-tellurid (Sb_2Te_3)]. 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.

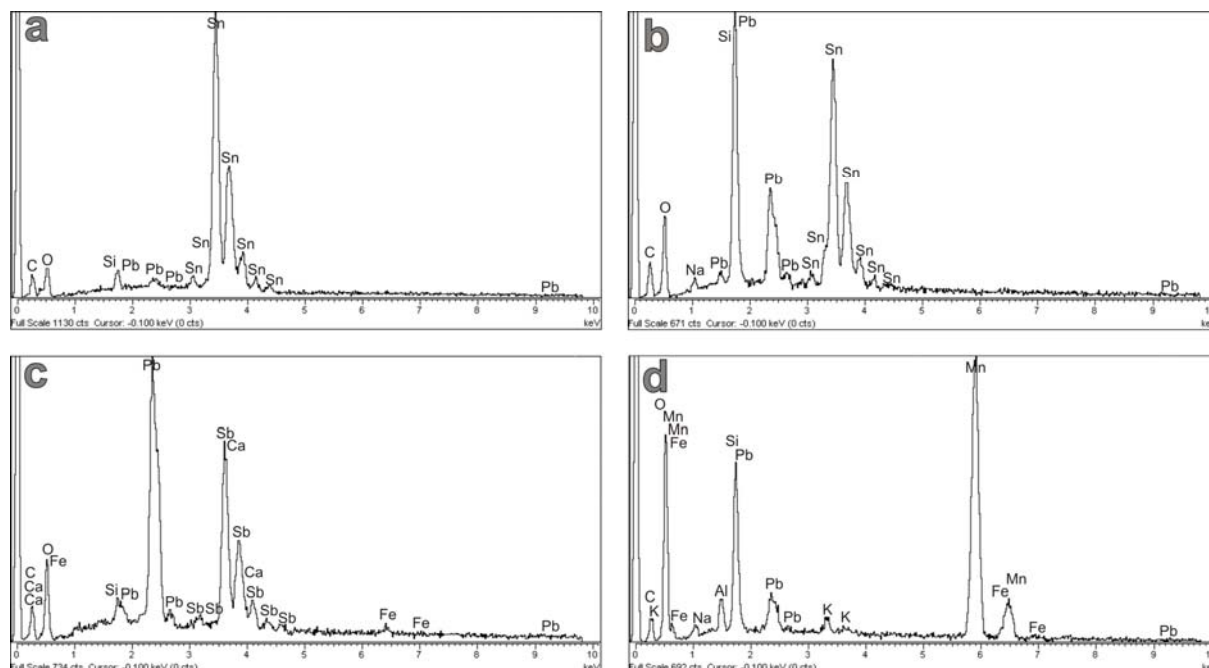
A különböző színű mázakban jelenlévő kristályos fázisok kimutatása röntgen-pordiffrakciós fázisanalízissel történt, amelyet PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű diffraktométerrel végeztünk (műszerparaméterek: Cu $K\alpha$ sugárzás, 45 kV feszültség, 35 mA áramerősség, 0.05° - 0.01° 2θ léptetés, 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 (energiadisziperzív röntgenspektrométerrel végzett területi és pontelemzések, átlag $\pm$ szórás, n: mérések száma, vastagság: a mérési területeken a fehér máz maximális vastagsága). Az 1. minta elemzéseit olyan metszetrészen készülték, 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.

Oxid (tömeg%)	1. minta (2010.07.15.1)			2. minta (2010.07.15.2)			3. minta (2010.06.25.1)		
	belső máz		külső máz	belső máz		külső máz	belső máz		külső máz
	terület	pont	terület	terület	pont	terület	terület	pont	pont
SiO ₂	45,19 $\pm$ 2,27	49,59 $\pm$ 1,49	43,44 $\pm$ 2,86	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	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	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	3,51 $\pm$ 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 ₂ O	2,91 $\pm$ 0,09	3,85 $\pm$ 0,33	2,85 $\pm$ 0,19	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	1,27 $\pm$ 0,41	1,59 $\pm$ 0,95	0,54 $\pm$ 0,14	0,71 $\pm$ 0,08	0,95 $\pm$ 0,04	1,52 $\pm$ 0,68
MgO	0,08 $\pm$ 0,19	0,12 $\pm$ 0,21	0,09 $\pm$ 0,16	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 ₂ O ₃	1,25 $\pm$ 0,40	1,18 $\pm$ 0,48	1,20 $\pm$ 0,17	2,13 $\pm$ 0,19	1,78 $\pm$ 0,49	1,80 $\pm$ 0,14	2,05 $\pm$ 0,30	1,92 $\pm$ 0,29	1,87 $\pm$ 0,29
FeO	0,28 $\pm$ 0,05	0,35 $\pm$ 0,19	0,35 $\pm$ 0,12	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 $\pm$ 0,44
Cl	0,61 $\pm$ 0,05	0,81 $\pm$ 0,37	0,65 $\pm$ 0,18	1,00 $\pm$ 0,18	1,06 $\pm$ 0,25	0,82 $\pm$ 0,05	1,12 $\pm$ 0,18	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	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
n	3	22	3	8	28	5	7	3	15
vastagság (μm)	140		170		240		430		230

Oxid (tömeg%)	4. minta (2010.06.22.1)			5. minta (2010.06.24.2)		
	belső máz		külső máz	belső máz		külső máz
	terület	pont	terület	terület	pont	terület
SiO ₂	44,80 $\pm$ 1,13	51,50 $\pm$ 1,85	45,98 $\pm$ 0,70	40,06 $\pm$ 0,27	49,81 $\pm$ 2,33	43,96 $\pm$ 1,87
PbO	17,52 $\pm$ 1,54	27,14 $\pm$ 2,73	19,99 $\pm$ 0,65	25,49 $\pm$ 1,10	32,77 $\pm$ 2,71	23,33 $\pm$ 0,41
SnO ₂	19,24 $\pm$ 2,13	6,40 $\pm$ 2,43	19,01 $\pm$ 0,63	18,17 $\pm$ 1,22	3,64 $\pm$ 0,47	16,38 $\pm$ 0,32
Na ₂ O	2,74 $\pm$ 0,13	2,97 $\pm$ 0,54	2,67 $\pm$ 0,35	3,08 $\pm$ 0,25	2,54 $\pm$ 0,42	2,98 $\pm$ 0,13
K ₂ O	2,85 $\pm$ 0,22	3,93 $\pm$ 0,53	3,08 $\pm$ 0,10	3,66 $\pm$ 0,26	3,37 $\pm$ 0,31	2,90 $\pm$ 0,23
CaO	2,27 $\pm$ 1,03	2,18 $\pm$ 0,60	1,45 $\pm$ 0,13	0,80 $\pm$ 0,16	1,19 $\pm$ 0,76	1,17 $\pm$ 0,23
MgO	0,25 $\pm$ 0,10	0,18 $\pm$ 0,18	0,15 $\pm$ 0,07	0,07 $\pm$ 0,07	0,10 $\pm$ 0,19	0,18 $\pm$ 0,17
Al ₂ O ₃	2,65 $\pm$ 0,31	2,25 $\pm$ 0,90	1,97 $\pm$ 0,22	1,86 $\pm$ 0,33	1,97 $\pm$ 0,29	2,15 $\pm$ 0,15
FeO	0,36 $\pm$ 0,16	0,32 $\pm$ 0,19	0,32 $\pm$ 0,06	0,11 $\pm$ 0,15	0,29 $\pm$ 0,18	0,07 $\pm$ 0,06
Cl	0,37 $\pm$ 0,08	0,67 $\pm$ 0,15	0,42 $\pm$ 0,08	0,63 $\pm$ 0,24	1,02 $\pm$ 0,15	0,86 $\pm$ 0,15
Össz.	93,06 $\pm$ 3,19	97,55 $\pm$ 2,75	95,04 $\pm$ 0,46	92,88 $\pm$ 1,44	96,68 $\pm$ 2,74	93,97 $\pm$ 2,74
n	3	23	3	3	12	3
vastagság (μm)	330		250		310	
					180	
					21	



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 táltörédek belső, homorú oldalán jellemzően nagyobb a máz vastagsága, mint a külső, domború oldalon. A korsőtörék (1. minta) ónmáza a legvékonyabb. A minták fehér máza változó mértékben repedezett-kitörédezett, legrosszabb állapotú a 3. és 5. minta külső oldali, vékonyabb máza.

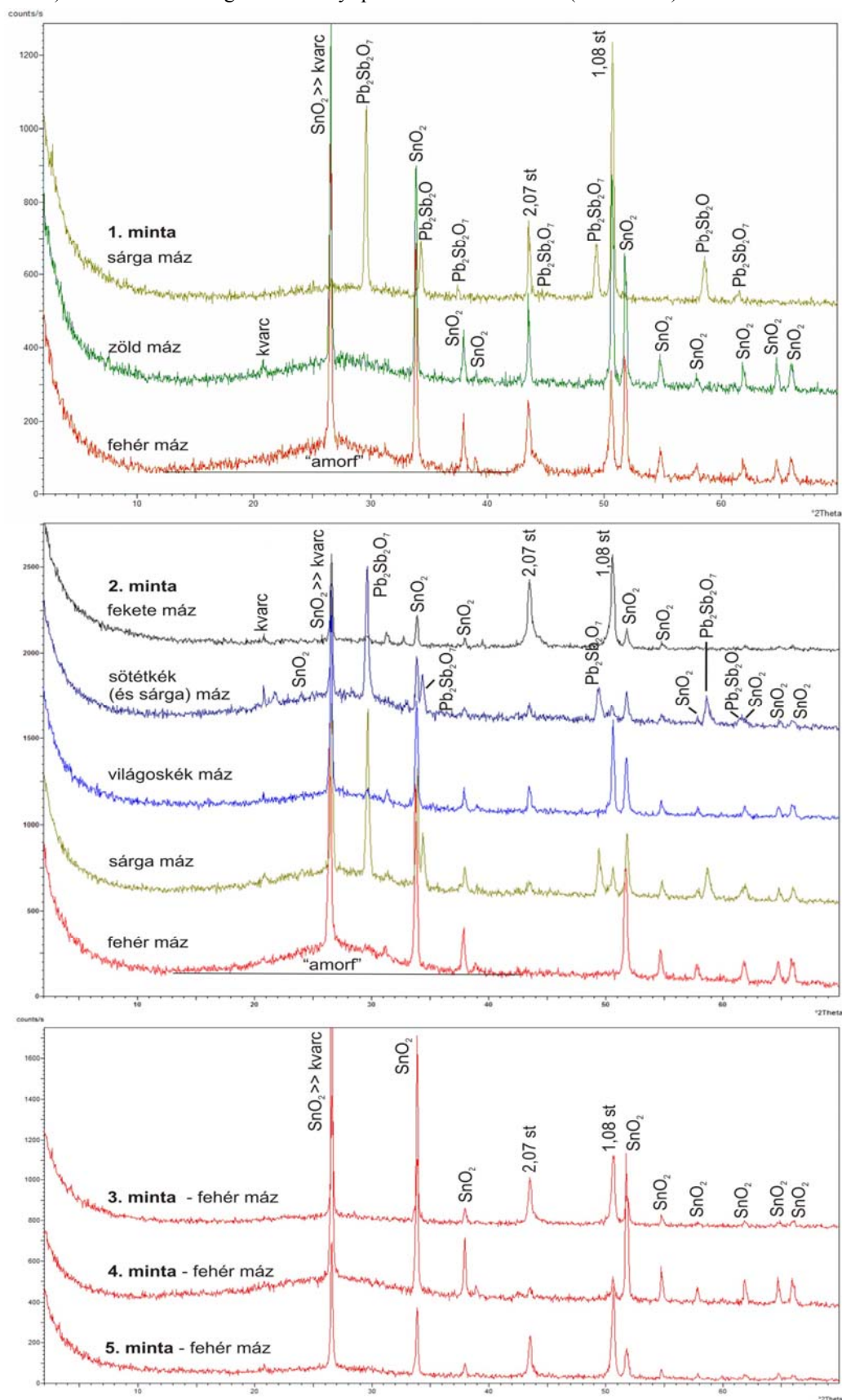
A fehér mázat üveges mátrix, zárványok és buborékok utáni kerekded pórusok alkotják. Mind az öt minta ónmáza sok zárványt és pórust tartalmaz egyenetlen eloszlásban (**2. ábra**). A kerekded pórusok mérete pár μm -tól ~60 μm -ig terjed, a 2. mintában a 120 μm -t is eléri.

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, plagioklász nem találtunk. A sötét zárványok mennyisége nem azonos az öt mintában: viszonylag

keves 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 μm alatti, táblás, sötét színű SiO_2 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 tűlécek alkotják, amelyek a mátrixban elszórtan is megjelennek (**2f-g. ábra**). A tűk a halmazban belül párhuzamosan, csillagszerűen vagy véletlenszerűen helyezkednek el, méretük változatos, <1 μm -tól ~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, SnO_2) 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). SiO_2 tartalmuk 38,9-46,0 tömeg%, összalkália-tartalmuk 5,2 és 7,4 tömeg% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) között szór. Kémiai összetétel alapján az ónmázak ólom-alkáli típusúak (Tite et al. 1998). Óntartalmuk 16,0-19,8 tömeg% SnO_2 . 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 SiO_2 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 SnO_2 tartalom, mint a külső mázban, míg a 4. minta belső mázában 2,5 tömeg%-kal kisebb PbO tartalmat mértünk, mint a külsőben, de SnO_2 tartalmuk azonos (**2. táblázat**).

Színes mázak és színeképző 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 ólom-mázak, 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, összalkália-tartalmuk 6,4-8,9 tömeg% ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) (**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 antimon-tartalmúak (**3c. ábra**), azonosíthatók a röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal kimutatott $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ ólom-antimonát fázissal (**4. ábra**). Az 1. minta pigment szemcséiben vas és kalcium is kimutatható ($<4\%$ FeO , $2-3\%$ CaO , **3c. ábra**), és mindkét minta sárga máza a fehér mázhoz viszonyítva vasban gazdagabb ($\sim 2\%$ FeO , **3. táblázat**). A két minta sárga mázában mikroszerkezete eltérő. Míg a 2. mintában a pigment szemcsék 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 szilikátszármazék (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.

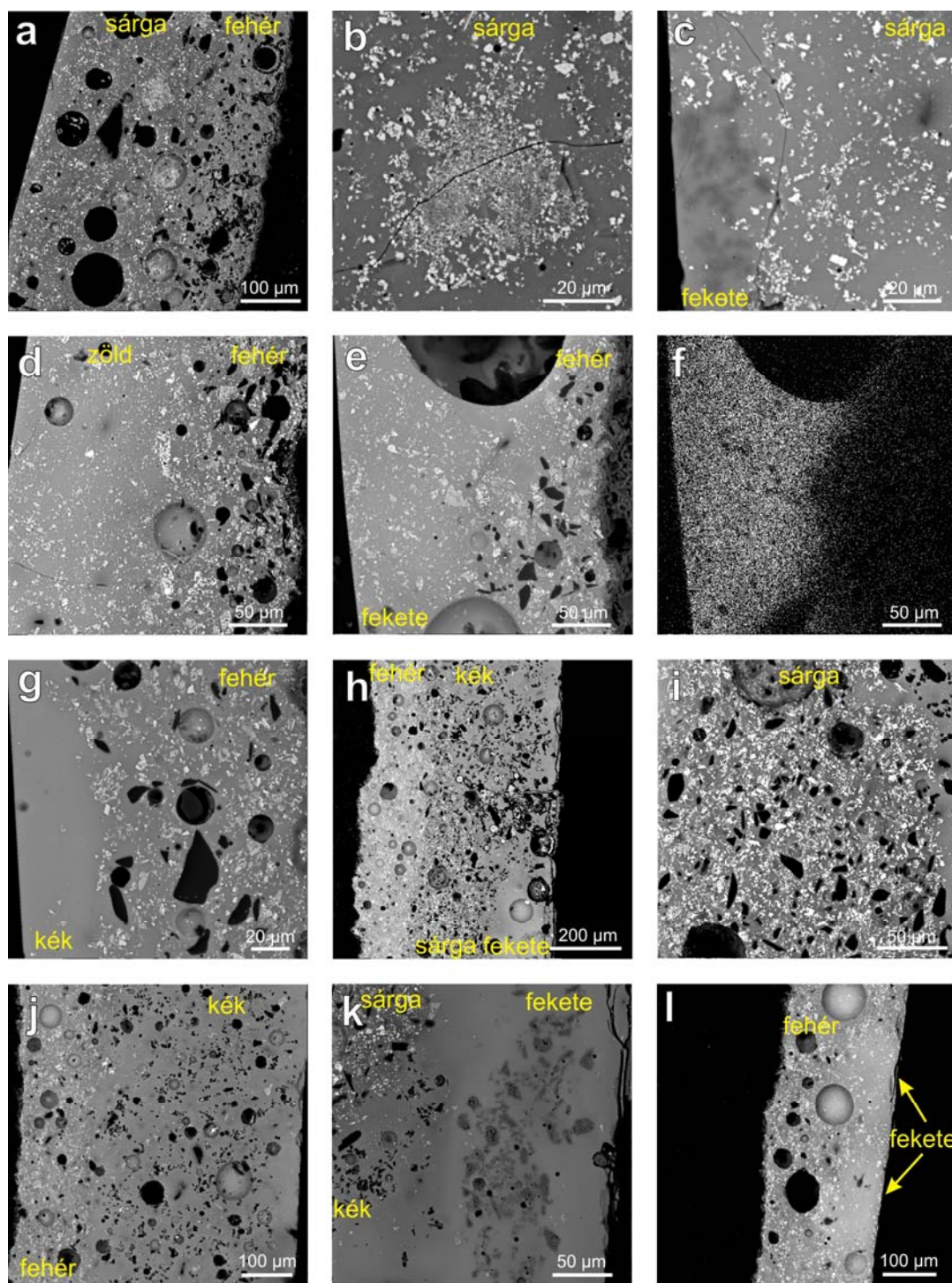
A kék, zöld és fekete mázakban színeképző kristályos anyagok röntgen-pordiffrakciós vizsgálattal kimutatási határ felett nem azonosíthatók (**4. ábra**), azonban mikroszondás mikroszerkezeti és kémiai vizsgálattal a kis mennyiségben megjelenő és kisméretű zárványok és az üveges mátrixban ionos formában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

A kék máz mátrixában a szokásos kémiai komponenseken kívül kobalt, nikkal és arzén jelenik meg, koncentrációjuk eléri a 1-1,5 tömeg% (**3. táblázat**). A fehér mázhoz viszonyítva a kék máz több vasat tartalmaz (1-1,5 tömeg% FeO). A 2. mintában előfordulnak kisméretű (1-20 μm), léces vagy lekerekített, sötét SiO_2 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 (**5c. ábra**), amelyek 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 ($<5\%$ 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 antimon-tartalmú 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 szemcsehalmozok általában kisebb méretűek és egyenetlenebben oszlanak el, mint az alattuk lévő fehér mázban. A zöld és fekete máz SnO_2 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 ólomházak kémiai összetétele (energiadisziperzív röntgenspektrométerrel végzett területi és pontelemzések, átlag $\pm$ szórás, n: mérések száma; vastagság: a mérési területeken a színes házak maximális vastagsága). n. e.: nincs elemelve

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

Oxid (tömeg%)	1. minta (2010.07.15.1)											
	sárga ház (fehér ház felett, 5a. ábra)		sárga ház (fehér ház felett és fekete ház alatt, 5c. ábra)		kék ház (fehér ház felett, 5g. ábra)		zöld ház (fehér ház felett, 5d. ábra)		fekete ház (sárga ház felett, 5c. ábra)		fekete ház (fehér ház felett, 5e. ábra)	
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	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 $\pm$ 2,76	37,24 $\pm$ 0,91	41,17 $\pm$ 1,66	33,23	36,75	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	20,70	29,90	20,70	26,65 $\pm$ 1,06
SnO ₂	0,33 $\pm$ 0,33	0,36 $\pm$ 0,51	0,29	0,08 $\pm$ 0,29	1,86 $\pm$ 0,19	13,31 $\pm$ 0,54	2,76 $\pm$ 0,37	0,62	0,46	0,46	22,79	4,97 $\pm$ 3,61
Na ₂ O	3,87 $\pm$ 0,58	2,15 $\pm$ 0,33	5,50	2,56 $\pm$ 0,57	5,03 $\pm$ 1,06	5,26 $\pm$ 0,10	2,79 $\pm$ 1,04	4,45	3,15	3,15	4,48	2,33 $\pm$ 0,55
K ₂ O	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	2,97	2,61	2,82 $\pm$ 0,18
CaO	0,68 $\pm$ 0,02	0,34 $\pm$ 0,12	1,58	0,82 $\pm$ 0,40	0,90 $\pm$ 0,13	0,83 $\pm$ 0,10	0,77 $\pm$ 0,21	1,17	0,97	1,36	0,97	1,70 $\pm$ 0,16
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	0,04	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	0,83	3,00	0,83	0,88 $\pm$ 0,19
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 $\pm$ 0,20	2,92	0,36	2,36	0,36	0,80 $\pm$ 0,52
CoO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	0,72 $\pm$ 0,24	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.
NiO	n. e.	n. e.	n. e.	n. e.	0,45 $\pm$ 0,04	n. e.	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.	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 $\pm$ 0,42	2,05 $\pm$ 0,36	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	n. e.	n. e.	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	3,28	4,94	3,28	5,70 $\pm$ 1,88
Cl	0,39 $\pm$ 0,13	0,48 $\pm$ 0,24	0,31	0,36 $\pm$ 0,16	0,36 $\pm$ 0,11	0,79 $\pm$ 0,06	0,82 $\pm$ 0,25	0,18	0,52	0,16	0,52	0,56 $\pm$ 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	93,33	90,64	93,33	90,16 $\pm$ 1,31
n	3	9	1	5	3	4	8	1	1	2	1	3
vastagság (µm)	350		220		40-100	120		30			140	

3. táblázat, folyt.

Table 3.: Cont.

Oxid (tömeg%)	2. minta (2010. 07.15.2)							
	sárga máz (fehér máz felett, 5i. ábra)		kék máz (fehér máz felett, 5j. ábra)		fekete máz (kék máz felett, 5k. ábra)		fekete máz (fehér máz felett, 5l. ábra)	
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont
SiO ₂	45,35 ± 2,69	53,46 ± 1,98	49,24	50,50 ± 0,62	38,52 ± 2,23	42,92 ± 1,07	39,46	42,78 ± 1,53
PbO	24,95 ± 0,75	24,93 ± 2,45	24,43	36,06 ± 2,28	25,18 ± 0,23	28,87 ± 2,03	35,00	34,45 ± 2,63
SnO ₂	0,81 ± 0,60	0,33 ± 0,42	1,10	1,30 ± 0,62	1,55 ± 0,18	0,27 ± 0,85	6,76	2,68 ± 1,08
Na ₂ O	3,41 ± 0,25	1,84 ± 0,42	4,43	1,91 ± 0,49	5,33 ± 0,20	2,14 ± 0,31	5,07	2,89 ± 0,49
K ₂ O	3,33 ± 0,40	3,33 ± 0,42	3,40	2,88 ± 0,29	3,06 ± 0,31	2,74 ± 0,14	3,82	3,78 ± 0,32
CaO	0,71 ± 0,08	0,34 ± 0,10	0,75	0,70 ± 0,24	0,67 ± 0,11	0,74 ± 0,13	0,73	0,57 ± 0,01
MgO	0,22 ± 0,13	0,28 ± 0,17	0,11	0,26 ± 0,14	0,04 ± 0,13	0,23 ± 0,11	0,19	0,39 ± 0,16
Al ₂ O ₃	2,92 ± 0,25	2,59 ± 0,66	1,31	1,49 ± 0,22	2,41 ± 0,24	3,22 ± 0,78	2,37	2,01 ± 0,28
FeO	2,67 ± 0,41	3,72 ± 1,12	1,30	1,53 ± 0,18	1,38 ± 0,17	1,40 ± 0,08	0,71	0,75 ± 0,17
CoO	n. e.	n. e.	1,02	1,01 ± 0,24	0,85 ± 0,07	0,65 ± 0,38	n. e.	n. e.
NiO	n. e.	n. e.	0,87	0,86 ± 0,33	0,68 ± 0,15	0,46 ± 0,33	n. e.	n. e.
As ₂ O ₃	n. e.	n. e.	1,50	1,30 ± 0,52	1,45 ± 0,29	1,23 ± 0,28	n. e.	n. e.
Sb ₂ O ₃	8,43 ± 0,52	2,81 ± 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 ± 0,14	11,92 ± 4,38	5,22 ± 0,45	4,06	4,06 ± 0,21
Cl	0,45 ± 0,15	0,46 ± 0,23	1,00	0,84 ± 0,31	0,74 ± 0,09	0,70 ± 0,22	1,05	0,82 ± 0,14
Összesen	93,24 ± 1,79	94,08 ± 2,03	90,44	100,76 ± 1,65	93,78 ± 1,43	90,78 ± 1,41	99,23	95,17 ± 0,87
n	4	10	2	6	3	4	1	3
vastagság (µm)	200		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 kimutatósi 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 kassziteritzemcséket (~1 tömeg% SnO₂ tartalom, **5j. ábra**), a kék mázon megjelenő fekete mázban pedig kobalt, nikkelt, 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 fedti (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

al. 1998). A technológiai folyamat első lépése az ólom-ón hamu előállítása, ami ólom-oxid és ón-oxid keveréke, fémólm és fémón megolvastásával és oxidációjával nyerik (Tite et al. 1998, 2008). Az ón önmagában is oxidálható, de ólom hozzáadásával az oxidációs folyamat könnyebben végbemegy. Az ón-ólomhamut (a) homokkal (vagy más kvarcdús anyaggal) keverik, amelyhez adhatnak még egyéb adalékokat (pl. só, szóda) vagy (b) szintelen és porított frittel (részlegesen megolvastott, 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 kőből 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 fritteltek 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 a kvarcsemmeknek a mázhoz hasonló törésmutatójuk van, így csak minimális mértékben

járulnak hozzá az opak jelleghez, e célnak jobban megfelelnek a nagyobb törésmutatójú ón-oxidzárványok. A homok hozzákeverésének oka valószínűleg az lehet, hogy szilárdabbá és kevésbé porszerűvé teszi a nem kiégetett ónmázát, ami így alkalmasabbá válik a díszítések felvitelére (Tite 2009). A vizsgált habán minták, amelyek jelentős óntartalom mellett több-kevesebb homokadalekót is tartalmaznak, az utóbbi feltételezést támasztják alá. Az ónmázak 1 tömeg%-ot elérő klórtartalma és viszonylag alacsony K_2O/Na_2O aránya (0,55-1,25 területi mérések alapján) kőso 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 ólom-oxiddal, 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. A 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 nyersanyagsejtszemcsék alakját.

Középkori spanyol ónmázak 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 SnO_2 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% SnO_2 ; amennyiben az oxidösszegeket Tite (2009) és Molera et al. (2001) által közölt kémiai összetételekhez hasonlóan 100%-ra normalizáljuk, ~17-21 tömeg% SnO_2 -t kapunk). Az SnO_2/PbO arány 0,6-1,1, míg a majolikák többségénél ugyanez az arány kisebb, 0,2-0,5.

Az ónmáz fehérségének mértéke fokozható az ón-oxidtartalom 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 ónmázak 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 fehérmáz 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% SnO_2), és részben nagyobb ólomtartalmú (21-48 tömeg% PbO), 30-550 μm vastag mázas darabok (Tite 2009). Ezek feltehetően véletlenszerű adagolás eredményei, a korai majolikák 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 SnO_2 tartalom eléri 20 tömeg%-ot, a PbO tartalom a 40 tömeg%-ot). A della Robbia szobrok mázában 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 szolgálta, ezzel ellensúlyozták a kiégetési hőmérséklet csökkentése céljából adagolt nagy mennyiségű ólom-oxid okozta viszkozitáscsökkenést (Tite 2009).

A majolikák ónmázát *coperta*, átlátszó, nem színezett ólomház, azaz fedőház 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 alapház határán található (pl. jól azonosítható pigmentsejtszemcsék formájában, Tite 2009; Bajnóczi et al. 2009). A habán töredékeken nincs fedőház, és a díszítések egyedi, színes házrétegek formájában kerültek az opak házra. A színes házak ólom-alkáli típusúak, pontelemzések alapján az ólom és az ósszalkália koncentráció-tartománya hasonló az ónmázban mérthez.

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

kölcsönhatására utal. Ólom-antimonátot használtak a majolikák sárga díszítéseihez is (Bultrini et al. 2006; Tite 2009). Előállítására ólom-oxid és antimon-oxid keverékének hevítésével történhetett, ugyanis szulfidok vagy tiszta fémek helyett fém-oxidok szükségesek a $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ nagy koncentrációban és minél tisztább formában történő előállításához (Dik et al. 2005). Vas megjelenése a pigment szemcsékben és a máz mátrixában tudatos hozzáadást jelez, ezt a módszert Piccolpasso is említi kézikönyvében a sárga pigment készítésénél (vas-oxid adagolása vasrozsa 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 pigment szemcsék szögletes alakja, csomókba tömörülésük, valamint a 2. minta sárga mázában a homokadalékanyag maradék szemcséinek megjelenése.

A kék szín előállítására kobaltot használtak, amelyet nikkel, arzén és kevés vas kísér. Az arzén (0,7-1,5 % As_2O_3) jelenléte alapján a kobalttartalmú pigment *zaffre* (zaffera) lehetett, amely kobaltérccek 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% As_2O_3) 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 technológia- és valószínűleg 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.

Réz tartalmú színezőanyaggal állították elő a zöld színű mázat. Piccolpasso kétféle pigmentet említ kézikönyvében: „égetett rézet” (*ramina*), amely fémréz égetésével keletkező réz-oxid (valószínűleg Cu_2O) és „kevert rézet”, amely réz-oxid, ólom-oxid és antimon-oxid égetett keveréke (Lightbown & Caiger-Smith 2007). Az előbbi ólom-alkáli mázakban zöld színt eredményez enyhe kékes

árnyalattal, az utóbbi tiszta zöld színt ad (Tite 2009). Archaikus és késő középkori majolikák zöld mázában csak réz mutatható ki (pl. Ricci et al. 2005), ami az „égetett réz” használatát mutatja, míg ólom-antimonát pigment szemcsék és réz megjelenése della Robbia zöld mázban „kevert rézre” utal (Tite 2009). Az 1. minta zöld mázában találtunk néhány antimon-tartalmú szemcsét, előfordulásuk azonban véletlenszerű lehet, mivel a zöld máz Sb_2O_3 tartalma jellemzően csekély (0,19 tömeg% Sb_2O_3).

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 (MnO_2), valamint vas-mangángumók és -konkréciók formájában (Alaimo et al. 2004), az utóbbiak jellemzően többféle mangán- és vas-oxidot is tartalmazhatnak. Piccolpasso kézikönyve szerint a fekete pigment természetes és mesterséges pigmentek keveréke, mangán(-oxid) mellett „égetett rézet” 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 ólom mázhoz keverték hozzá és nem történt előzetes összeolvasztás.

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 fehér mázas 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 egyenletlen eloszlása alapján a mázkeveréket a vizes

szuszpenzió készítése előtt nem frittelték. A díszítések színes ólom mázak, 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 kisebb-nagyobb 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.

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): Ónmázás 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.
- DÉTSZY, 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.
- MAGGETTI, M., NEURURER, CH. & ROSEN, J. (2009): Antimonate opaque glaze colours from the faïence 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.