

## JELENTÉSEK



## RÓMAI BRONZTÁRGYAK SZÍNKÉPELEMZÉSE

A legtöbb öntészeti munka, amelyet a világon bárhol végeztek, vagy teljes egészében, vagy töredékében a kései utókorra fennmaradt. Ilyen leleteket alkalmas módon vizsgálat alá véve a kapott eredményekből igen értékes következtetéseket tudunk levonni. A régészeti kutatás céljaira mindenek előtt az emissziós színeképelemzés a legmegfelelőbb, lévén a szó legszorosabb értelmében mikro elemző módszer. Az emissziós színeképelemzés igen értékes szolgáltatásokat végez olyankor, amikor az a feladat, hogy a vizsgálati anyagot kémiai összetétele alapján identifikálni kell. A vizsgálat céljára a milligramm töredéke is elegendő, az analízis egy munkamenettel megoldható, a színekép felvétel mint hiteles dokumentum, bármikor elővehető. Különösen ki kell emelni, hogy kiértékelésnél az egyes színeképvonalak relatív feketedés-értékei egy viszonyszámot eredményeznek, amely szám a vizsgálati anyag kvantitatív összetételére ad tájékoztató képet anélkül, hogy tudnunk kellene az egyes alkotó elemek abszolút mennyiségét.

A tájékoztató vizsgálat eredményeit könnyű áttekinthetőség céljából célszerű táblázatban összefoglalni.

A színeképvonalak feketedéséből levezethető a vizsgálati anyagban jelenlevő egyes elemek relatív mennyiségének jelzésére a következő jelöléseket szokás általában használni: +++++ fő tömege, +++ igen sok, ++ sok, + jól kimutatható, ny még kimutatható, ∅ nem kimutatható.

Finomabb megkülönböztetés céljából használjuk még a > több és < kevesebb jelzést is.

Vizsgálati anyagok színeképelemzéséhez mindig a feladathoz mérten kell megválasztani a gerjesztési feltételt, ugyanis az emissziós színeképelemzés alapja az a fizikai folyamat, amikor magas hőmérsékleten a vizsgálati anyag csekély részét gőzzé alakítjuk s ezen fémgőzt gerjesztjük, azaz emittálásra bírjuk. Az izzó fémgőzők által kisugárzott keverék fénysugarakat alkalmas optikai berendezés segítségével hullámhosszúságuk szerint rendezzük s a kapott spektrumot lefényképezzük.

A színeképelemzés csekély vizsgálati anyag használata miatt ún. roncsolásmentes eljárás. Ezen előnyeinek különösen régészeti vizsgálatoknál domborodik ki a jelentősége, amikor fölöttébb nagy gondot kell fordítani arra, hogy a vizsgálandó muzeális tárgyak meg ne sérüljenek. Ezen szempont szem előtt tartásával választottuk a kisfeszültségű gerjesztést, ellenelektrodul színeképileg tiszta szén alkalmaztunk.

A gerjesztő és spektrográf főbb műszaki adatai a következők :

Spektrográf : kvarc Zeiss Qu24,

Gerjesztő : kisfeszültségű, megvilágítás 4 perc, ellenelektrod színeképileg tiszta szén, 2 mm ∅, negatív anyag Agfa Spectral Blau Rapid.

A Budapesti Történelmi Múzeum Régészeti Osztálya felkérésére a Rákosi Mátyás Művek Központi Anyagvizsgáló Osztálya színeképelemző laboratóriumában a következő római korból származó bronz műemlékeket vizsgálta meg :

Héraklész-szobor, Hélios-szobrocska, fibulatöredék és egy kis bronzérem. Összehasonlításképpen egy modern bronzérem színeképét is felvettük.

A tájékoztató vizsgálat eredményeit az I. táblázatban foglaltuk össze. A vizsgálati tárgyak kémelése szempontjából sehol sem készítettük elő a szikráztatandó felületet, így a természetes patina és a bronz tárgy alapanyagának színeképe nem választható külön.

A II. táblázatban a gellérthegyi és albertfalvai telepeken előkerült leletek körül talált bronz öntvénymaradvány és salakos anyagok szinképeinek összesítését állítottuk össze.

I. táblázat

Elem vegyjele	Ag	Al	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Zn
Héraklész-szobor talpa .....	+	∅	++++	+	> ny	∅	ny	+	∅	++	+	++
Héraklész jobb karcsnok belül...	+	∅	++++	+	ny	∅	> ny	<+	∅	ny	>+	++
Héraklész jobb karcsnok kívül...	+	∅	++++	+	ny	∅	> ny	+	∅	+	++	++
Héraklész orozslánbőr .....	+	∅	++++	+	ny	∅	ny	<+	< ny	+	<+	++
Héraklész bal kézfej .....	+	∅	++++	+	ny	∅	ny	+	≧ ny	+	+	++
Héraklész merevítő.....	+	∅	++++	ny	ny	∅	ny	+	≪+	++	+	ny
Héliosz-szobor köpeny alsó része.	+	∅	++++	+	+	> ny	ny	>+	≪+	+	++	++
Fibula .....	<+	∅	+++	> ny	≪ ny	∅	∅	<+	∅	ny	<+	<+
Kis bronzérem .....	<+	∅	+++	ny	< ny	∅	ny	<+	+	ny	≪+	+
Babics-érem .....	<+	∅	+++	ny	< ny	++	∅	+	≧+	ny	<+	∅

II. táblázat

Elem vegyjele	Ag	Al	As	Ba	Ca	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Sb	Si	Sn	Ti	Zn
G 117 .....	+	<+	ny	ny	++	++++	+	+	< ny	<+	< ny	+	+	ny	∅	∅
Salak »a« .....	∅	∅	∅	∅	+	+	+	<+	∅	∅	∅	∅	<+	∅	∅	∅
Salak »b« .....	∅	∅	∅	∅	+	ny	+	>+	∅	∅	∅	∅	<+	∅	∅	∅
Salak »c« .....	ny	>+	∅	∅	+++	> ny	+++	++	+	<+	∅	∅	++	ny	+	∅

## SPEKTRALANALYSE RÖMISCHER BRONZEGEREGENSTÄNDE

Auf Wunsch der Abteilung Archäologie beim Historischen Museum von Budapest untersuchte das Spektralanalytische Laboratorium der Zentralabteilung für Materialprüfung der Rákosi-Mátyás-Werke folgende Bronzegegenstände aus der Römerzeit: eine Herakles-Statue, eine Helios-Statuette, ein Fibelfragment und eine Münze des Trajan. Zu Vergleichszwecken wurde auch das Spektrum einer modernen Bronzeplatte hergestellt.

Tabelle I gibt einen Überblick über die Resultate der Orientierungszwecken dienenden Untersuchung. Um die Untersuchungsobjekte zu schonen, unterliess man überall die Präparierung der Abfunkungsfläche.

Tabelle II enthält eine Zusammenstellung von Bronzegussfragmenten, die in den Siedlungen des Gellértbergs und Albertfalvas zutage gefördert wurden, bzw. sämtlicher Spektren von Schlackenmaterialien.

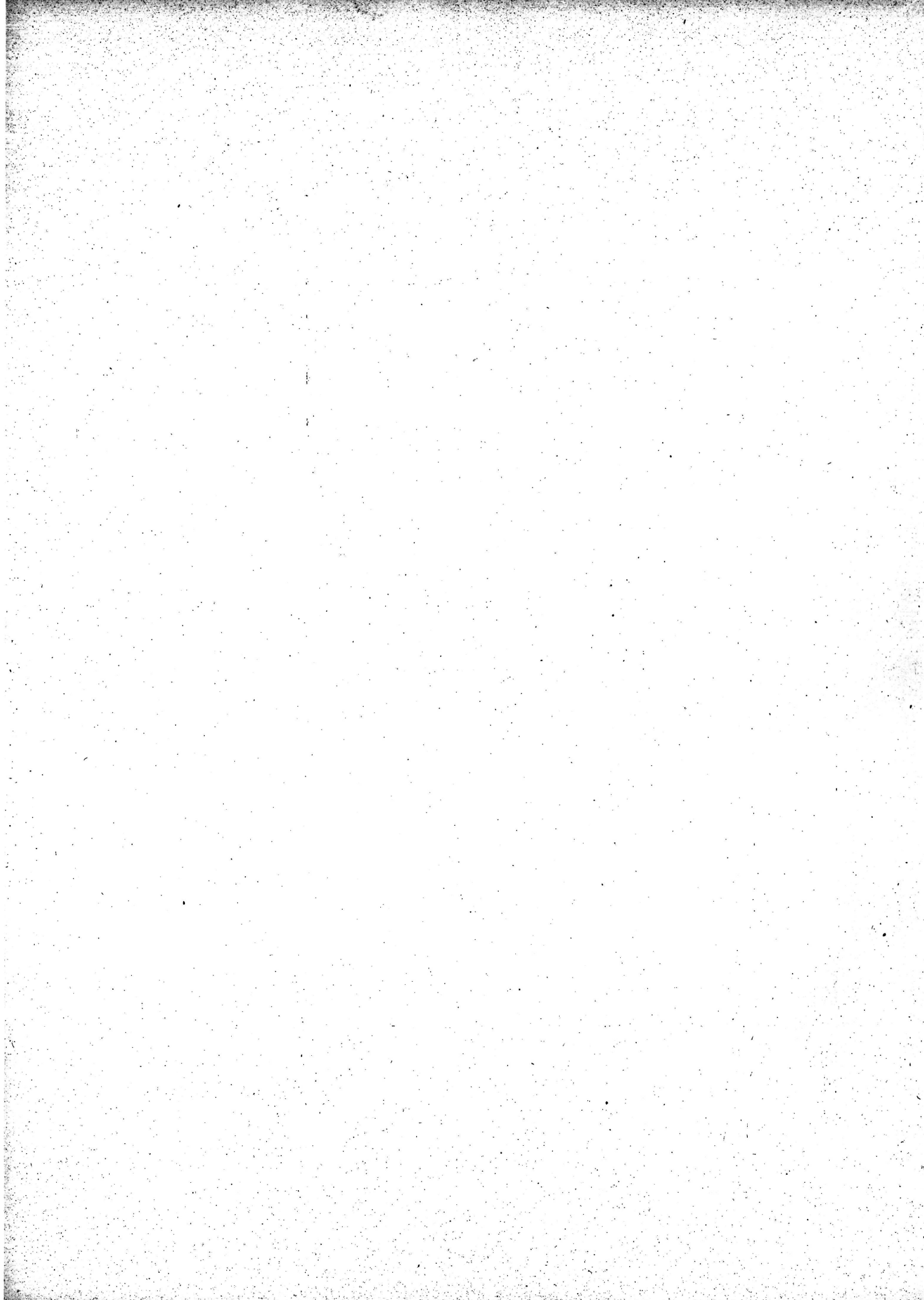
Wir führten die Untersuchung auf Grund der Emissionsspektralanalyse durch. Das Wesen derselben besteht darin, dass die Atome des Untersuchungsmaterials bei hoher Temperatur verdampfen und dieser Metaldampf angeregt, d. h. zur Emission gebracht wird. Die von glühenden Metaldämpfen ausgestrahlten gemischten Lichtstrahlen werden mit Hilfe geeigneter Vorrichtungen, ihrer Wellenlänge gemäss geordnet und das erhaltene Spektrum photographiert.

Die Spektralanalyse verbraucht äusserst wenig Prüfungsmaterial und ist daher ein sogenanntes zerstörungsfreies Verfahren. Die Bedeutung dieses Vorteils tritt besonders bei archäologischen Untersuchungen zutage, wenn grosses Gewicht darauf zu legen ist, dass die zu untersuchenden Museumsgegenstände keinen Schaden erleiden. Von diesem Gesichtspunkt geleitet entschlossen wir uns für Niederspannungs-Funkenerregung. Als Gegenelektrode diente uns spektral reine Kohle.

Die wichtigsten technischen Daten des bei der Prüfung gebrauchten Funkenerzeugers und Spektrographen sind wie folgt: Spektrograph Quarz Zeiss Qu 24; Niederspannungs-Funkenerzeuger, Beleuchtung: 4 Minuten, Gegenelektrode: spektral reine Kohle, 2 mm  $\varnothing$ , Negativ-Material: Agfa Spectral Blau Rapid.

Bei Zusammenstellung der Tabellen I. und II. verwendeten wir zur Bezeichnung der relativen Quantität einzelner, in den untersuchten Materialien enthaltener Elemente folgende, allgemein übliche Zeichen: ++++: Hauptmasse; +++: äusserst viel; ++: viel; +: gut nachweisbar; *ny*: noch nachweisbar;  $\varnothing$ : nicht nachweisbar.

Um feinere Unterscheidungen zu machen bedienten wir uns auch noch der Zeichen > mehr und < weniger.



## KÖZÉPKORI FIGURÁLIS PADLÓTÉGLA VIZSGÁLATA

A Budapesti Történeti Múzeum egy középkori padlótéglát bocsátott rendelkezésünkre azzal a felkéréssel, hogy annak fizikai és kémiai tulajdonságai alapján próbáljunk fényt deríteni előállítási körülményeire.

A mázas cseréptöredék az 1934—38. évi esztergomi ásatások során került felszínre, hozzá hasonló darabokkal együtt. Lelőhelye az egykori királyi, későbbi érseki palota volt, közelebbi meghatározása ismeretlen. Felső, zöld mázas díszítéssel ellátott lapját az 1. kép mutatja.

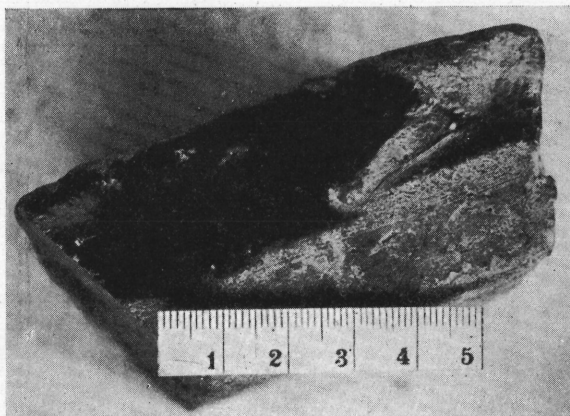
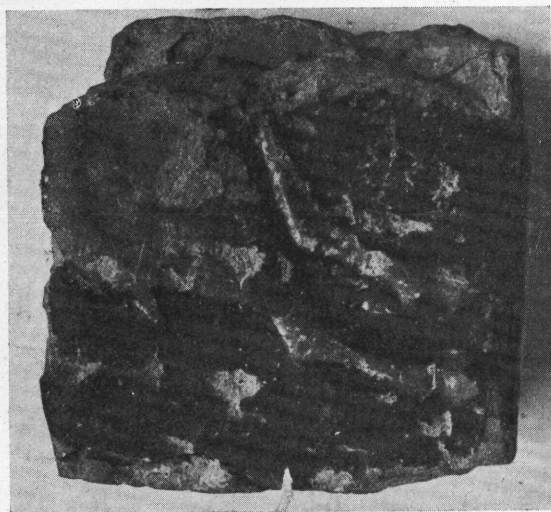
### A CSEMPE LEÍRÁSA

A vizsgálat céljaira kapott minta alapanyaga sötétvörös színűre égett agyag, amelynek felső felületét és részben az oldalát sötétzöld máz borítja. A töredék valamely padozati téglá sarokrészét képezte. Mérete  $70 \times 70$  mm.

Csaknem épen megmaradt a felső mázas lapján kívül a két oldala, valamint az alsó lapja is. A töredéken így meg lehetett határozni a padozati téglá eredeti vastagságát, amely átlagosan 40 mm. A felső lapján az alapból 2—3 mm-re kiemelkedő síkban tartott figurális díszítés részlete látható (1. kép). A töredék két épen megmaradt oldallapja a felső lap síkjával kb.  $75^\circ$ -os szöveget zár be, tehát a padozati laptöredék eredeti alakja lefelé keskenyedő csonkagúla volt.

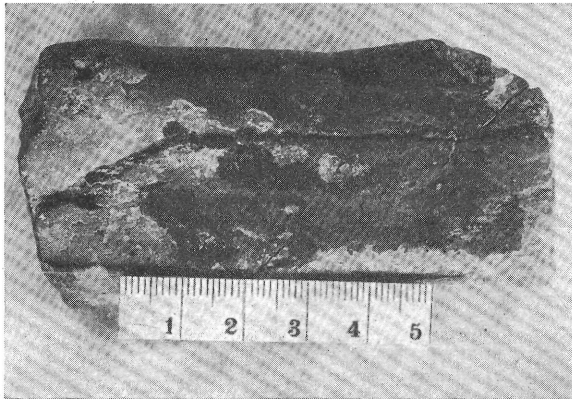
A vizsgálat tárgyát képező padozati téglá általános formájában megegyezik a középkor padlótéglák alakjával, de méreteiben azoktól eltér.

A két oldallap közül az egyik mintegy 20 mm-nyi széles, élesen határolt sávban mázas. A másik lapon a máz vékony rétegben az égetés alatt végigfolyt és azt csaknem teljesen beborítja (2—3. kép).

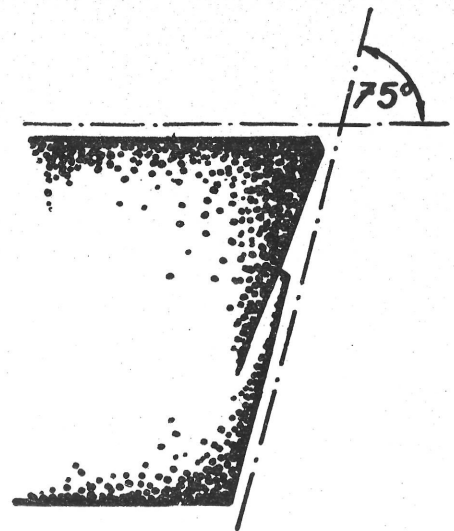


2. kép. Padlótégla oldallapja

1. kép. Padlótégla felső mázas lapja



3. kép. Padlótégla oldallapja



4. kép

A 2. képen jól látható egy mázleforrás helye. Azon az oldallapon, amelyen a máz végigfolyt, éles hosszanti bevágás nyoma látszik. A bevágás síkja az oldallap ferde síkjától mintegy  $5^\circ$ -kal kissé eltér (3 — 4. kép).

A padozati téglá felső lapját borító máz színe ma már fénytelen, sötétzöld, ilyen az egyik oldallapja is (3. kép). A 2. képen látható oldallapon a máz mindenütt simán kiolvadt, habképződésnek sehol nyoma nem látszik. A felső lapon a máz ma már sok helyen a cserépig lepusztult, különösen a plasztikus díszítés kiemelkedőbb, kopásnak jobban kitett részein. A mélyebb helyeken, vagy a kiemelkedő felületek mentén a máz eredeti színe néhol még felismerhető. A máz szabad szemmel, néhány hasadástól eltekintve, repedésmentesnek látszik, azonban már aránylag kis nagyítás mellett is észrevehető, hogy annak felülete finom hajszálrepedés hálózattal van borítva (5. kép).

Az 5. kép tízszeres nagyításban mutatja a mázas felület egy részét. A felvételen a világosabb rész egy kiemelkedő és ezért erősen kopott felületet mutat. Itt a hajszálrepedések mellett jól megfigyelhető a máz kitöredezése. A máztalan részek a felvételen fehér foltokban jelentkeznek. A padozati téglá alsó lapja szabad szemmel is látható finom homokszemekkel van borítva. Ezt a felületet tizenötszörös nagyításban a 6. kép tünteti fel.

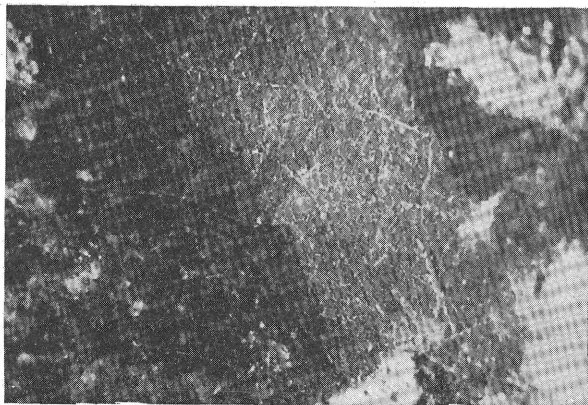
Az alaptest színe a máztalan helyeken, valamint a törésfelületen sötétvörös, egyes helyeken sötétszürke. A cserépben elszórtan 1—2 mm átmérőjű sárgás-fehér csomók láthatók. Különösen a törésfelületeken lazább agyagos és keményebb karbonátos, valamint növényi eredetű utólagos lerakódás látszik.

## KÉMIAI VIZSGÁLATOK

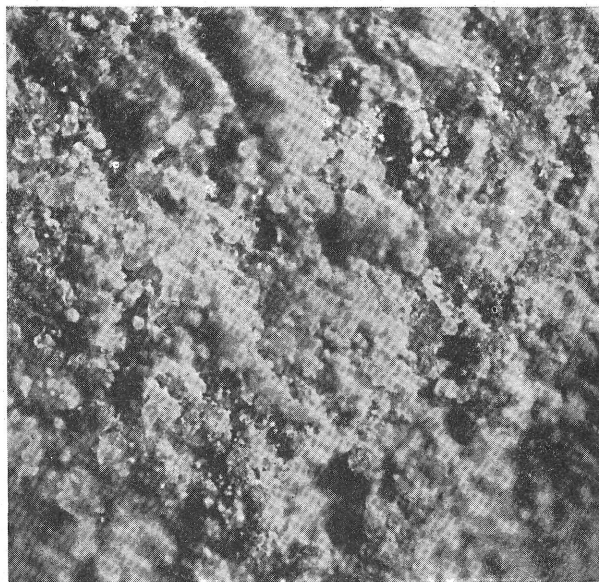
### a) Elemzés

A cserép megtisztított máztalan részéből 100 g-ot 0,5 mm-re törtünk, majd fokozatos szabályos átlagolás és folyamatos aprítás után 2 g anyaggal szilikátelemezést végeztünk. Az elemzésnél gravimetrikus módszert alkalmaztunk. A vasat titántrikloriddal, a titánt kolorimetrikusan határoztuk meg.

SiO <sub>2</sub> .....	65,90%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16,61%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,79%
TiO <sub>2</sub> .....	0,57%
CaO .....	4,92%
MgO .....	3,16%
SO <sub>3</sub> .....	0,60%
Izz. veszt. ....	1,74%
	<hr/>
	99,29%



5. kép. A padlótégla mázas felülete.  $N = 10 \times$



6. kép.  $N = 15 \times$

Alkáliákat külön nem határoztunk meg, de azok mennyisége a meghatározott elemekből számítva maximálisan csak 0,7 %-ra tehető.

Ha a feltételezett alkáliák ezen mennyiségét földpátra ( $K_2O \text{ Al}_2O_3 \cdot 6 \text{ SiO}_2$ ) számítjuk, akkor az agyagnak 4,15% földpáttartalma volt. Ebben az esetben az elemzésben szereplő  $Al_2O_3$  és  $SiO_2$  mennyiségéből a 4,15% földpát mindössze 0,76, illetőleg 2,69 %-nyi mennyiséget kötne le. Nem követünk el tehát nagy hibát, ha az elemzésben szereplő  $Al_2O_3$  mennyiségét teljes egészében agyagásványhoz kötötten képzeljük és azt kaolinnak tekintjük. Ha az  $Al_2O_3$ -t teljes egészében elméletileg kaolinra számítjuk, akkor az analízisben szereplő 16,61%  $Al_2O_3$ -nak (+19,60%  $SiO_2$ -nek) 42,06% kaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2O$ ) felel meg. A fennmaradó 46,30%  $SiO_2$  mennyiségét homoknak lehet tekinteni, amelyhez az elemzés szerint még 10–15% egyéb, ugyancsak nem képlékeny szennyező anyagot lehet számítani.

A padozati csempe alapanyaga tehát több, mint fele részben nem képlékeny anyagból állhatott.

Az alaptestet borító mázon kvantitatív kémiai elemzést végezni ma már nem lehet. A máz igen vékony rétegben fekszik a cserépen, s még azokon a helyeken sem fejthető le, ahol többé-kevésbé épen megmaradt. Amint az a későbbiekből kitűnik, a máz a cserepet erősen feltárta, így eredeti összetétele már annakidején az égetés alatt is megváltozhatott. Szemmel láthatólag a szivárgó savanyú vizek is megtámadták és részben elbontották. A kvalitatív kémiai vizsgálatok megmutatták, hogy a máz erősen ólmos, amit különben a színe is elárul.

#### b) A szabad kovasav meghatározása

A cserép átlagának 5 g-nyi mennyiségéből foszforsavas feltárással meghatároztuk a szabad kovasav mennyiségét.<sup>1</sup>

E vizsgálat szerint a cserépben 29,0% kovasav van. Összevetve ennek a meghatározásnak az eredményét a kémiai elemzés alapján számított 46,3 %-os kvarctartalommal, kitűnik, hogy a cserépben az égetés után az eredeti kvarctartalomnak 37,3 %-a feltáródott.

#### c) A cserép savoldhatóságának vizsgálata

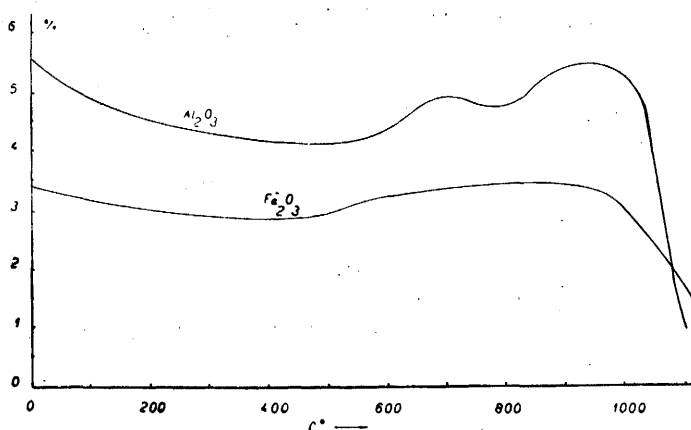
A savoldhatóság meghatározására különböző hőfokon égetett —0,5 mm-re tört átlagminta szolgált. A cserép újraégetése a későbbiek során, az izzítási veszteség meghatározásánál részletesen leírt módon történt. A vizsgálathoz 1–1 g anyagot 100 cm<sup>3</sup> 1 : 1 HCl-ben visszafolyó hűtővel 1/2 óráig forraltunk, majd az oldatban meghatároztuk a kioldott  $Fe_2O_3$  és  $Al_2O_3$  mennyiségét.

A vas meghatározását Zimmermann—Reinhardt-módszerrel, az alumínium meghatározását gravimetrikusan végeztük. A különböző hőfokokon újraégetett cserép savoldhatóságát az alábbi táblázat és a 7. kép szemlélteti.

C°	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
120	5,58%	3,32%
500	4,10%	2,95%
600	4,26%	3,24%
700	4,92%	3,28%
800	4,70%	3,40%
900	5,41%	3,40%
1000	5,28%	3,07%
1100	0,90%	0,80%

A 7. képen a vízszintes tengelyen a hőmérséklet C°-ban, a függőleges tengelyen a kioldott Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mennyisége %-ban van feltüntetve.

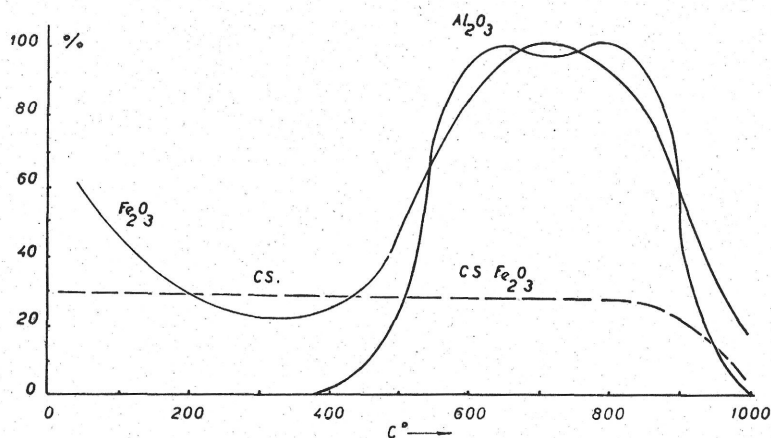
A 8. képen a nyers agyagok jellegzetes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> savoldhatósági görbéjét vettük fel, Eitel után.<sup>2</sup> Ugyanezen az ábrán tüntettük fel egy 800 C°-on kiégetett cserép újraégetése után mutatkozó vasoldhatósági görbéjét is, saját kísérletünk szerint. Mint az ábrából látható, az agyagok Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldhatósága 400 C° után rohamosan emelkedik, 700 C°-on egy nyeret ír le, majd 800 C° után hirtelen esik. Összehasonlítva az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> savoldhatóságának ezt a jellegzetes lefutását, a 7. képen bemutatott Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldhatósági görbével, szembetűnő ez utóbbin a 800 C° körül mutatkozó nyereg. Ez az analógia át nem alakult agyagásványok jelenlétére utal. A 7. kép görbéjén jelentkező oldhatósági minimum 800 C° körül mutatkozik, míg az agyagoké 720 C° körül van. Véleményünk szerint ez az eltolódás részint az égetési idő, részint az agyagásvány különböző kristálytani tulajdonságaiból származhat.



7. kép

Az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-savoldhatósági görbék alapján levont következtetéseinket igazolják az Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldhatóság görbéi is. Míg a frissen készített cserép Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-oldhatósága az égetési hőmérsékletig (800 C°) nagyjából konstans értékeket mutat, és 800 C° után az agyaghoz hasonlóan oldhatósága csökken, addig a vizsgált padlótégla a hőmérséklet függvényében változó oldhatósággörbét ír le, ami szintén szabad agyagásvány jelenlétére mutat.

Vegyük azonban figyelembe, hogy az oldhatóság nagymértvű csökkenése a vizsgált padlótéglánál 950 C° után következik csak be.



8. kép

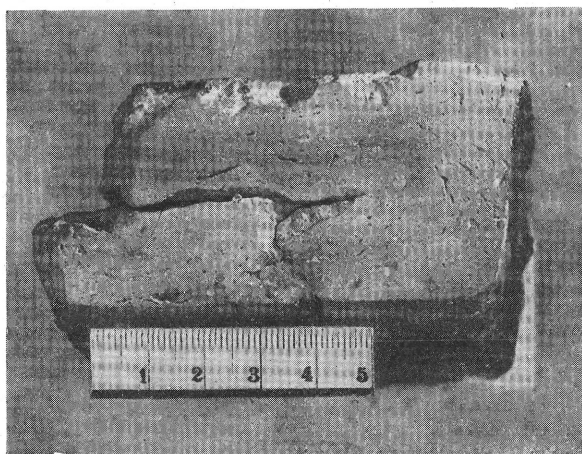
## FIZIKAI VIZSGÁLATOK

### I. RÉSZ. A CSERÉP ANYAGÁNAK VIZSGÁLATA

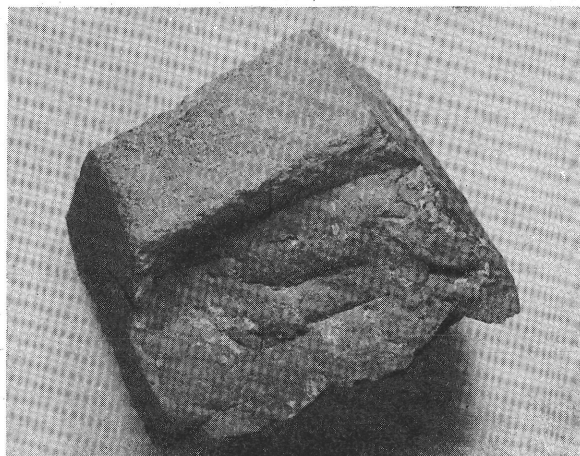
#### a) A cserép szerkezetének vizsgálata

A padlótégla érdes felületű oldalát a rátapadt szennyeződésektől megtisztítottuk. Letisztítás után az egyik oldalon mintegy 2 mm széles, a felső lappal nagyjából párhuzamosan futó hézag vált szabaddá. Ennek a hézagnak a folytatását a másik törésfelületű oldalon is követni lehetett 50 mm hosszúságban. A két ép, eredeti felülettel bíró oldalon (amelyek részben mázasak, 2–3. kép) a hézag folytatása vagy repedésnek nyoma nem volt látható.

A tört felület azon oldalát, ahol a hézag csak 50 mm-nyi hosszban volt követhető, gondosan sík felületűre csiszoltuk. A lecsiszolt felület képét a 9. kép mutatja. A felvételen jól megfigyelhető az apró hosszanti hézagok helyzetéből a cserép anyagának gyúrt volta. A hézagok visszahajló irányát követi egy sötétszürke redukciós zóna is. A hézag mentén a cserepet óvatosan szétfejtettük. A hézag kevés szerves, főleg agyagos és karbonátos szennyezéssel volt kitöltve. Ezeket csak hosszadalmas munkával sikerült eltávolítani oly módon, hogy közben a cserép sértetlen maradjon. A hézag belső felületeinek szabaddá válása után az agyagmassza gyúrt jellege még jobban láthatóvá vált. A 10. kép alulról nézve mutatja a szétfejtett téglagyúrt felületét a 9. képen látható bal alsó rész eltávolítása után.



9. kép. A padlótégla lecsiszolt oldallapja

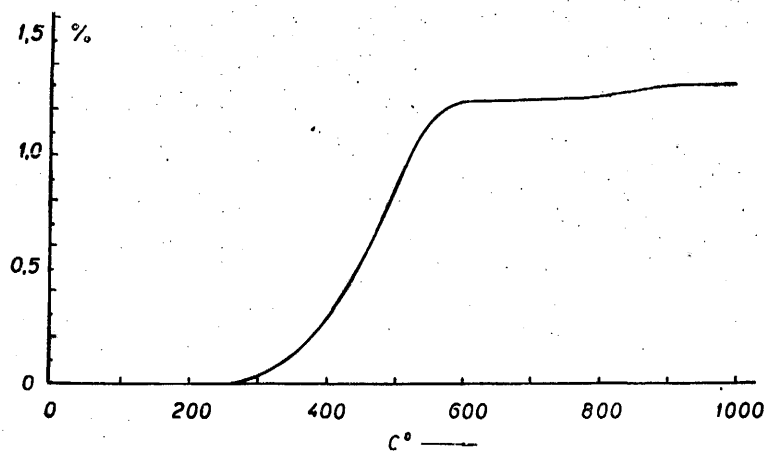


10. kép. A padlótégla a szétfejtés után

b) A cserép izzítási veszteségének meghatározása

Az izzítási veszteség meghatározása a 120 C°-nál szárított —0,5 mm szemmagyságúra tört cserép átlagából elektromos kemencében 1000 C° hőmérsékletig 100°-onként történt. Az izzítást oly módon végeztük, hogy a kívánt hőfokra előre felfűtött kemencébe tettük be platinatégelybe helyezve az izzítandó anyagot. Minden izzításra 3–3 g mennyiségű új anyagot használtunk, az izzítás időtartama hőfokonként 30 perc volt. A kemence hőmérsékletét platina-platinarhodium hőelemmel mértük és részben ejtőkengyeles műszerrel, részben egy fokozat-transzformátor közbeiktatásával szabályoztuk. Ily módon sikerült a kívánt hőmérsékleteken a hőmérsékletet  $\pm 3$  C°-on tartani. Az izzítási veszteség vizsgálatánál kapott értékeket az alábbi táblázat és a 11. kép mutatja.

C°	Veszteség%
120	0,00
500	0,82
600	1,23
700	1,23
800	1,24
900	1,30
1000	1,30



11. kép

A fenti ábrán a vízszintes tengelyen az izzítás hőmérséklete, a függőleges tengelyen a 120 C°-nál kiszárított cserép súlyvesztesége %-ban van feltüntetve.

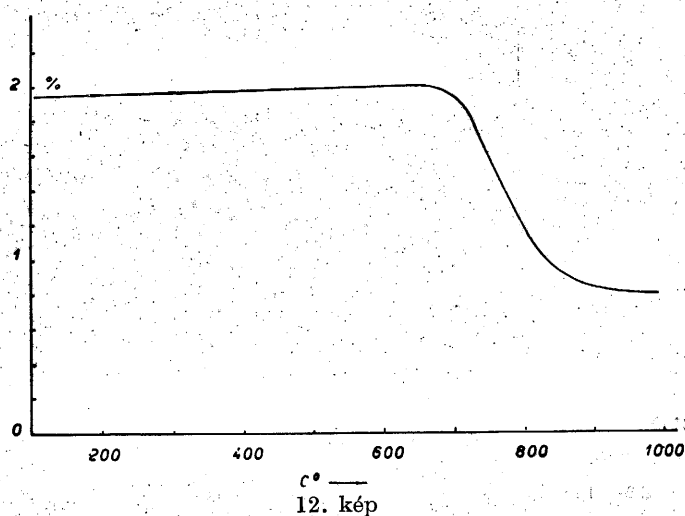
Az izzítási görbe lefutásának alakja jellegzetes az agyagásványokra. A mért értékek azonban az ott tapasztaltaktól nagyságrendileg eltérnek, mivel jelen esetben az egész izzított anyagnak csak kis részét képezik a jelenlevő szabad ásványok.

A cserép izzítási vesztesége 600 C°-ig rohamosan emelkedik, azon túl csaknem konstans, 1000 C°-nál eléri az 1,3%-ot. A kiégetett cserép újraégetésénél mutatkozó izzítási veszteség kis részben a cserépben felhalmozódott szerves anyagok kiégetésétől, főleg azonban a cserépben jelenlevő szabad agyagásványoktól származik. Mint ilyen, az ásatási anyagoknál eddig általánosan tapasztaltakkal jól egyezik.

c) *A cserép vízgőzfelvételének meghatározása*

Az előzőek szerint különböző hőfokon újraégetett — 0,5 mm-re tört cserép átlagmintáinak meghatároztuk vízfelvételét vízgőzzel telített levegőben. A minták 320 óráig voltak 16 C°-ú gőztérben, ezután már súlyállandóságot mutattak. A vízgőzfelvételnél kapott értékeket az alábbi táblázat és a 12. kép tünteti fel.

C°	Vízfelvétel %
120	1,95
500	1,97
600	2,02
700	1,94
800	1,16
900	0,87
1000	0,82



Az ábrán a vízszintes tengelyen az izzítási hőmérséklet, a függőleges tengelyen a felvett vízgőz súlysúlyszázalékban van feltüntetve.

Míg a frissen előállított cserép vízgőzfelvétele az égetési hőmérsékletig az újraégetés alkalmával gyakorlatilag nem változik, a vizsgált padlótégla gőzfelvételében mutatkozó törés a jelenlevő szabad agyagásványoknak tulajdonítható.

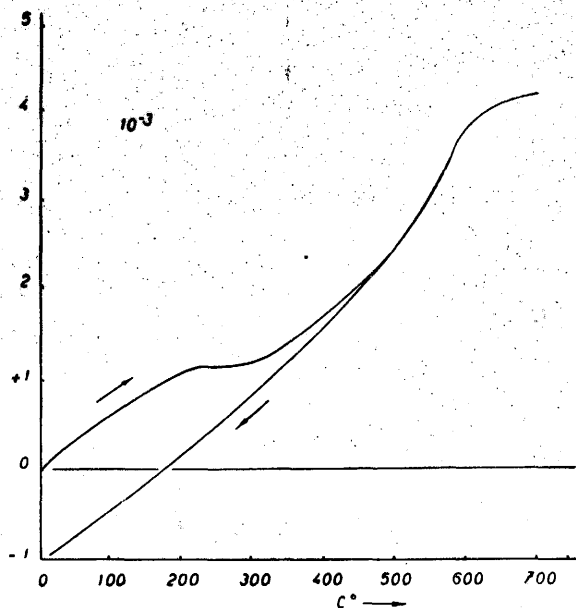
d) *A cserép porozitása*

A cserép porozitását a kerámiai iparban használatos módon a cserép vízfelvevőképessége alapján határoztuk meg. A mintából kivágott és súlyállandóságig szárított kb. 8 g súlyú darabot 2 órán át desztillált vízben főztük. A főzés után a cserép 8,8% súlygyarapodást mutatott.

A fenti vizsgálat alapján számított értékeket az alábbi táblázatban adjuk :

Vízfelvevőképesség .....	8,80%
Térfogatsúly .....	1,95%
Látszólagos porozitás .....	17,20%

A vizsgálatok azt mutatják, hogy a padlótégla a fali tégláknál sokkal tömörebb, lényegesen kisebb porozitású.



13. kép

e) Dilatométeres vizsgálat

A vizsgálathoz Amsler-gyártmányú Chevenard-rendszerű differenciál dilatometert használtunk. A dilatométerrel felvett görbe a vizsgált anyag és egy fémetalon hőtágulásának eredőjét mutatja. A jobb kiértékelhetőség miatt az itt közölt ábrán már a differenciál dilatogramból szerkesztett dilatációs görbét adjuk (13. kép).<sup>3</sup>

A görbén látható kezdeti hullám, amely mintegy 500 C°-nál befejeződik, vizsgálataink szerint *eddig minden ásatási anyagnál jelentkezett*. Számottevő zsugorodás a vizsgálatok folyamán 900 C°-ig nem volt észlelhető. A lehűtési görbe a felfűtési görbétől kb. 500 C°-nál elválk és mintegy 1%-os méretcsökkenéssel tér vissza.

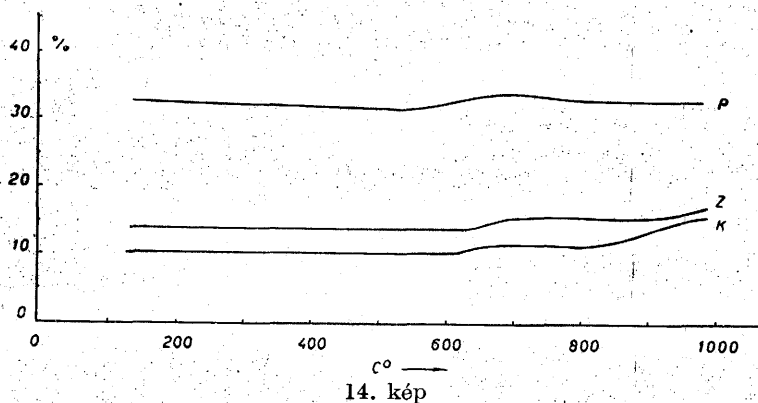
Újrafelfűtésnél az 500 C°-nál mutatkozó hullám eltűnik, a felfűtési görbe egybeesik a lehűlési görbével.

A 900 C°-on égetett cserepet autoklávban 24 óráig 10 atm.-ás vízgőzzel kezeltük. Autoklávos kezelés után az 500 C°-nál jelentkező hullám ismét látható lett.

f) A cserep színének vizsgálata

A cserep színének változását az újraégetés után Pulfrich-féle fotométerrel határoztuk meg vörös, zöld és kék színű szűrőkkel, baritlemezhez viszonyítva, amelynek abszolút fényvisszaverő képessége 84%. A kapott értékeket az alábbi táblázat és a 14. kép mutatja.

C°	Szín szűrő		
	piros 9	zöld 10	kék 11
150	33,0	14,0	10,5
500	30,7	13,5	10,0
600	32,5	13,8	10,0
700	33,5	15,0	11,0
800	32,5	15,0	11,0
900	32,5	15,7	13,5
1000	32,4	17,0	15,2



14. kép

A 14. képen a vízszintes tengelyen az izzítás hőfoka, a függőleges tengelyen a baritlemezhez viszonyított fényvisszaverő képesség %-ban van feltüntetve.

A cserép színe az újraégetés alkalmával csak kis mértékben változott. A meglehetősen tömör cserép pórusaiba kevés szerves anyag kerülhetett be. Ezért az újraégetés alkalmával elszeneződésükkel csak kismérvű feketedés állt elő 500 C° körül. A cserép gyengén kékes színt mutat 900 C° után, 1000 C°-nál pedig már szemmel is látható különbséget mutat az eredeti színéhez képest.

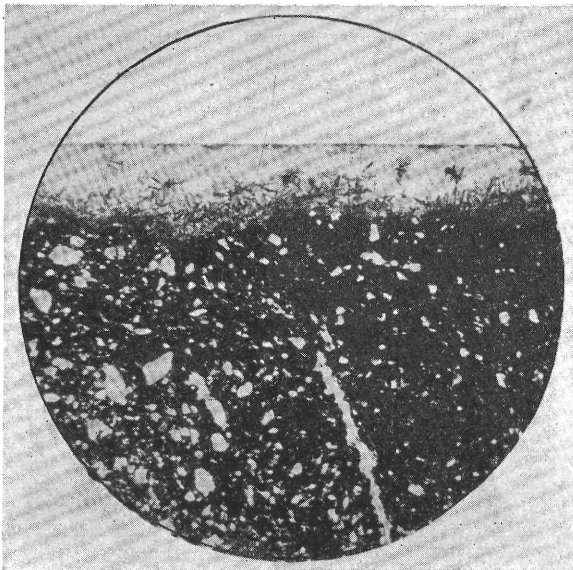
Az eddigi kísérleti adatok szerint (savoldhatóság, szín, dilatométeres vizsgálat) a cserép 1000 C° körül volt égetve. Ennek ellenére olyan kémiai és fizikai tulajdonságokat mutat, amelyek alacsonyabb hőmérsékleten jelentkeznek, s amelyek 1000 C°-os égetés után nem lennének indokoltak. Savoldhatósági viszonyai, izzítási görbéje, gőzadszorpciója és a dilatométeres vizsgálat azt mutatja, hogy a cserépben az idők folyamán rendkívül kis reakciósebességű, de határozott átalakulások történtek, amelyek minden valószínűség szerint a kiégetett ásványok rehidratációjának tulajdoníthatók. Igazolja ezt a feltevést az a kísérleti tény is, hogy a folyamatok autoklávus kezelés után reprodukálhatók voltak. Az általunk megvizsgált valamennyi ásatási anyagnál mutatkozó jelenségből azt az általános következtetést vonhatjuk le, hogy mivel a kiégetett kerámiai anyagok vízzel való érintkezésekor az agyagásványok kristálmódosulata képezi a kisebb szabadenergiájú, tehát stabilabb módosulatot, az átalakulás akkor is végbemegy, ha az ideális hőmérsékleti és nyomásviszonyok nincsenek biztosítva, de elegendő idő áll rendelkezésre a reakció lefolyására.

## II. RÉSZ. A MÁZ VIZSGÁLATA

### a) A máz olvadási viszonyainak vizsgálata

A máz olvadási viszonyait és olvadáskor mutatott sajátságait elektromos fűtésű kísérleti kemencében vizsgáltuk. A padlócsempét borító zöld színű máz újraolvasztása után sem adott többé tükörfényes sima felületet, viszkozitása is nagyobb volt annál, mint eredetileg lehetett. Olvadáspontja ma 850 és 900 C° között van, eredetileg azonban ennél jóval alacsonyabb volt. A padlócsempe alapanyaga az ólmos mázban erősen feltáródott (lásd: mikroszkópi vizsgálat). A cserép oldódásával megváltozott az olvadék összetétele és így megváltoztak a máz olvadáskor mutatkozó sajátságai is. Ezért van az, hogy a máz mai állapotában nehezebben folyó, keményebb, mint eredetileg volt. A cserép feltáródása a mázban gázbuborékok képződésére vezetett. A máz újraégetésekor 800 C° körüli hőmérsékleten erős habzás tapasztalható. Kísérleteink azt mutatták, hogy az eredeti cserépre felvitt ólmos fazekasmázak 800 C° hőmérsékleten mind erősen habzanak, a habzás a hőmérséklet emelkedésével fokozódik. Azokon a helyeken, ahol a mázréteg vastagsága 2–3 mm volt, a habképződés 800 C°-nál való 12 órai égetés után sem szűnt meg.

Kísérleteinknél az eredeti mázhoz igen közelálló fazekasmázakat használtunk, PbO, 0,5–2 SiO<sub>2</sub> összetétellel. Az eredeti mázat leginkább megközelíti a PbO, 0,7 SiO<sub>2</sub> összetételű máz, amely 77,0% ólomoxidból és 23,0% homokból áll és színezőanyaga + 3% rézoxid. (A homoknak 1,2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tartalma volt.)



15. kép.  $N = 30 \times$

## b) Mikroszkópi vizsgálatok

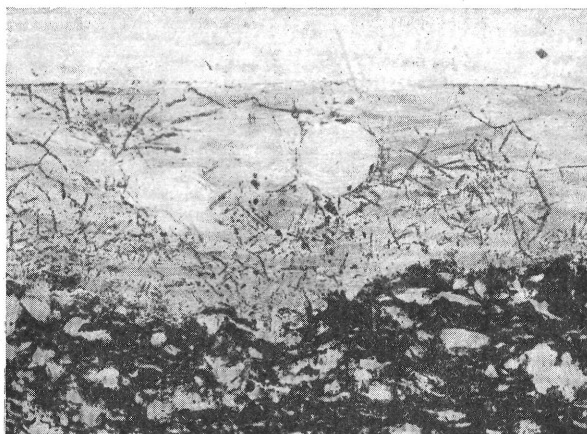
A mikroszkópi vizsgálatokat mind át-  
eső, mind ráeső fényben végeztük. A cserépről  
és a mázzal borított felületről számos csiszolatot készítettünk. A csiszolatok készítésénél  
rendkívül nagy nehézséget okozott a máznak  
erősen összerepedezett és részben az átkristá-  
lyosodása következtében a szokottnál is töré-  
kenyebb volta. Éppen ezért a csiszolatok készí-  
tésére a mineralógiai vizsgálatoknál jól bevált  
módszer helyett merőben új eljárást kellett  
kidolgozni.

A vékony csiszolatok fotografikus fel-  
vétele  $6,5 \times 9$  cm nagyságú lemezre történt és  
így a közölt képek másolatok. A felvételeket  
mindvégig hazai Forte-anyaggal készítettük.  
A 15. képen látható felvétel Zeiss, a többi  
Reichert mineralógiai mikroszkóppal történt.

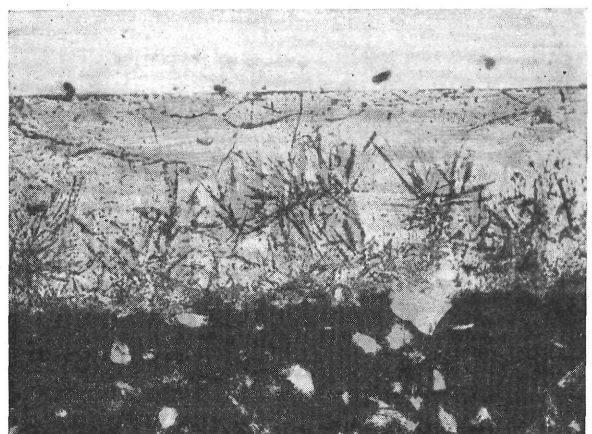
A mikroszkópi vizsgálatokból kitűnik,  
hogy a zöld színű átlátszó máz közbenső engobe-réteg nélkül közvetlenül a cserépen fekszik.  
Már harmincszoros nagyításnál is jól látni, hogy a cserép a mázzal érintkező felületén erősen feltá-  
dott és a lehűlő olvadékból kristályok váltak ki.

A cserép egyenletesen elosztott kvarc-  
szemcséket tartalmaz. A szemcsék élesek, kevés  
közöttük a megnyúlt szem. A szemcsék zöme 20–30 mikron átmérőjű, ritkábbak az 50 mikron  
átmérő körüli szemek, kivételesen egy-egy nagyobb szemcse is előfordul, amelynek mérete a 200–  
300 mikron méretet is eléri. A cserépben levő kvarc-  
szemcsék határvonalaik felé fokozatosan  
kevésbé kettőstörőek, mert felületükön már feltá-  
ródtak. Vizsgálataink szerint kvarcnak bizonyul-  
tak. A cserépben kevés szén-  
lerakódás is látszik.

A vörös színű cserépen levő zöld színű olmos átlátszó máz vastagsága 300–450 mikron  
között változik. A csiszolatokon át-  
eső fényben a máz gyengén fűzöld színű. A mázban főleg a  
cserép közelében néhol egy-egy gázbuborék látszik, fel nem tárt vasszemeket vagy rézoxid szem-  
cséket alig lehet találni. Némely helyen különösen erősen repedezett és csaknem mindenütt átkris-  
tályosodott, amint azt a 16–17. kép mutatja.



16. kép.  $N = 83 \times$



17. kép.  $N = 83 \times$

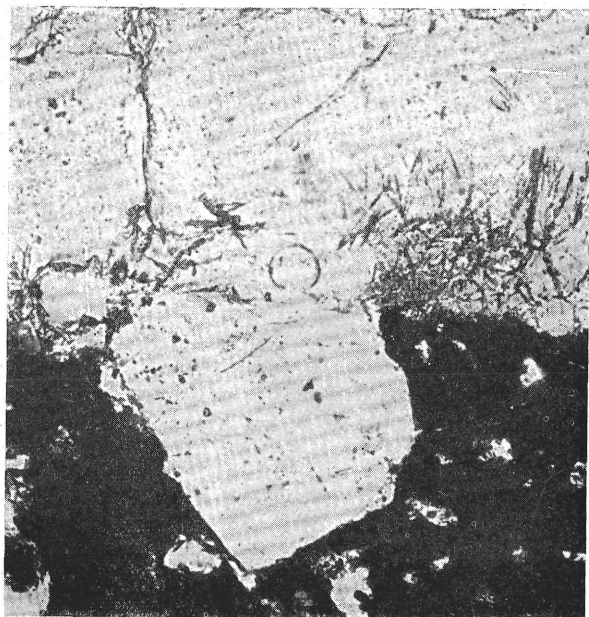
A túszerű kristályok főleg a cserép felületéhez közel képződtek, sok helyen közvetlenül a cserépből nőnek ki. Fenti ábrákon jól látható, hogy a máz az égetés folyamán megtámadta és erősen feltárt a cserepet. Ott, ahol a máz egy nagyobb kvarcsemcsével érintkezik és nem közvetlenül a cseréppel (agyaggal), ott a kristályok filcszerű képződése elmarad. Ez jól megfigyelhető a 18. képen. A cserép felületéből kiálló nagyobb homokszemet a máz már részben feltárt. A szemcse körvonalai részben kivethetők a mázrétegben, a feltárt részben jól látszik egy gázbuborék. A máz felületéről a szemcséig húzódó hajszálepedés a máz lehülésekor keletkezhetett és azt nyilván a kvarcsemcse okozta.

A kristályok keresztezett nikolok között igen erős kettőtörőknek bizonyulnak. Interferencia színük sárga. Ferde kioltásúak. Alakjuk megnyúlt, lándzsaszerű, filcszerű szövődményt képeznek, néha centráltak, sugaras elrendeződéssel. A kristályok zöme 20–50 mikron hosszú és 3–10 mikron vastag (19–21 kép).

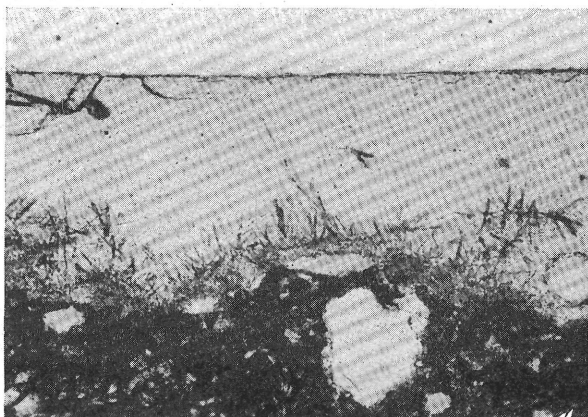
A máz néhány helyen igen mélyen feltárt a cserepet. A mélyedésekben az olvadék lehülésekor mintegy fészekben erősen kettőtörő, összekuszált, tömött kristályhalmazok képződtek (22 kép).

A kristályok nagy részét csak keresztezett nikolok között lehet észlelni, mivel törésmutatójuk a máz törésmutatójához igen közel áll. Ritkán egy-egy különösen szép csillagszerű halmazt is látni (23–24 kép).

A cserép máztalan felületére — kísérleteink során — az eredeti mázat legjobban megközelítő fazekasmázat felvittük, és azt 800 °C hőmérsékleten elektromos kemencében kiégettük. Gyors lehülésnél kristályok képződését nem lehetett észrevenni. Ha az égetés 800 °C-on 8 óráig tartott és a próbatest a kemencében igen lassan hűlt le, a mikroszkópi csiszolatokon a jellegzetes túszerű kristályok előtűntek. *Az általunk összeállított és beégett mázban ugyanolyan alakú, elrendezésű és optikai jellegű kristályok képződtek.*



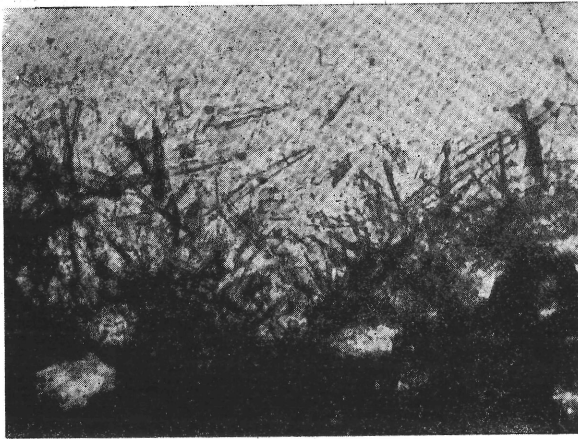
18. kép. N = 120 ×



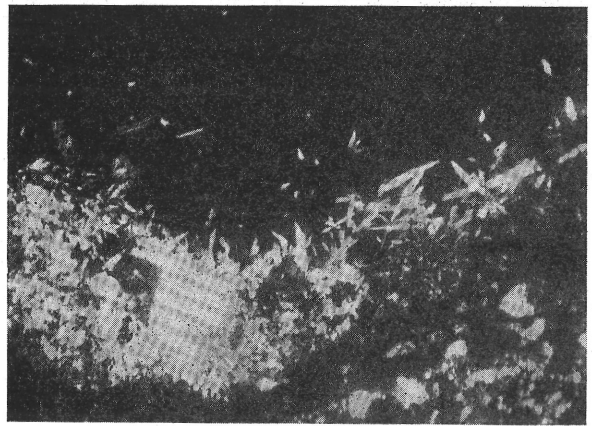
19. kép. N = 100 ×, // nikolok között



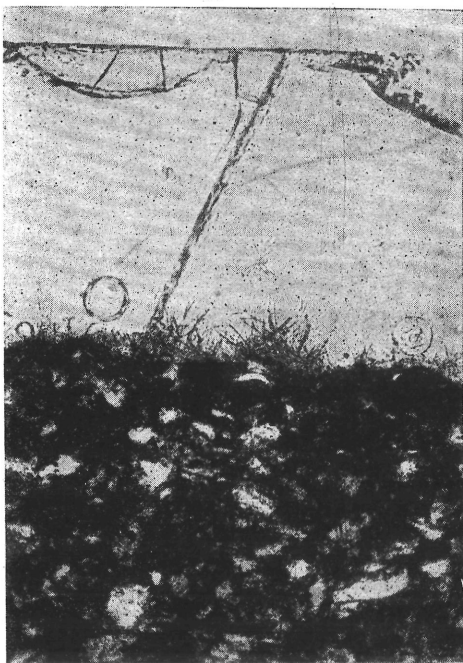
20. kép. N = 100 ×, × nikolok között



21. kép.  $N = 150\times$



22. kép.  $N = 100\times$ ,  $\times$  nikolok között



23. kép.  $N = 100\times$ , // nikolok között



24. kép.  $N = 100\times$ ,  $\times$  nikolok között

### A VIZSGÁLATOK KIÉRTÉKELÉSE

A padlótégla anyaga eredetileg rendkívül képlékeny anyag lehetett. Ezért tettek a képlékenység csökkentésére az agyaghoz finomszemcsés homokot 40–50 %-nyi mennyiségben. (Kémiai vizsgálatok, szabad kovasav meghatározás.) A formázás kis víztartalmú, igen sovány masszával történt. Erre mutatnak a masszában látható hosszúkás hézagok, az alapanyag réteges jellege (9–10. kép).

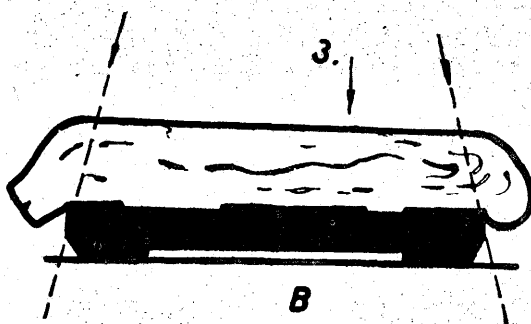
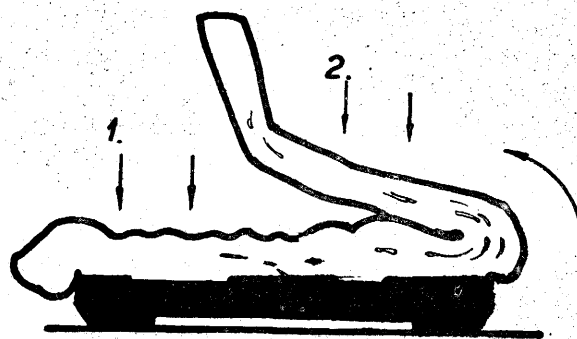
A cserép anyagában a homokszemcsék egyenletes eloszlása valószínűvé teszi, hogy a homokot a hígra feláztatott agyaghoz keverték és azt ezután szikkasztották be annyira, hogy az agyagforma jól megmunkálható legyen.

A beszikkasztott agyagmasszából kb.  $20 \times 40$  cm nagyságú és mintegy 3 cm vastag lemezt szeltek. A felület lesimítása után az agyaglapot a díszítéssel ellátott formába préselték. A forma (negatív) anyaga a díszítés jellege alapján minden valószínűség szerint fa lehetett, hasonló a báb-

sütő formákhoz. A formába való préselés után az agyaglepenyt felhajtották és valamely lapos fadarabbal gyenge ütögetéssel az alsó réteggel összedolgozták (25. kép).

Az agyaglap felhajtásakor a már bepréselt réteg felgyűrődött (10, 25. kép). A felhajtás nyoma a cserépben látható hosszanti hézagok irányából megfigyelhető (9. kép).

Az a körülmény, hogy az először bepréselt rétegre ráhajtott második réteg az elsővel nem kötött össze, azt mutatja, hogy a második réteget nem dolgozták össze erős préselés segítségével az első réteggel. A préselésnél használt formának oldala nem volt, s ezért nem is lehetett nagyobb nyomást gyakorolni a masszára az egész téglá deformálódásának veszélye nélkül. A padlótégla oldalait esetleg már a formán ferdére vágták. Valószínűbb azonban, hogy ezt a műveletet a már bőrkemény agyagmasszán végezték, mindenesetre a vizsgált padlótéglán látható nyomokból erre lehet következtetni (3–4. kép). A 3. képen jól látható a kés nyoma, amint először kissé meredekebbre vágott a szükségesnél.



25. kép

A kiformázott téglákat homokkal beszórt felületen szárították. A még puha agyagmasszába a homokszemek beleragadtak és később az égetés alatt belekötődtek (6, 10. kép).

A padlótéglát engobozás nélkül egyszeri égetés után mártással mázolták (15. kép). A mártás nyoma a töredéken jól látható (2. kép). A zöld máz összetételét megállapítani nem lehetett, olvadási viszonyai arra mutatnak, hogy a máz erősen ólmos volt. Az eredeti mázzal meg egyező színű és hasonló olvadási sajátságokat mutató mázat sikerült előállítani (lásd fizikai vizsgálatok *g* pont). A máz anyagát gondosan öröklhették, ezt mutatja az, hogy a mázban fel nem tárt kvarc vagy rézoxid szemcséket csak ritkán lehet észlelni.

A padlótéglákat a mázas égetésnél valószínűleg az alsó mázatlan lapjukkal egymásnak támasztva helyezték a kemencébe. Így a berakásnál az alsó oldallapon a máz éles határral megmaradhatott, az erre merőlegesen álló két oldallapon a máz viszont a tűzben végigfolyt (2–3. kép).

A mázas égetés első szakasza erősen redukáló lehetett. A padlótégla alapanyaga később sem oxidálódott át egész tömegében. A téglá keresztbeviszolt felületén a redukció nyoma sötét sáv alakjában jól látható (9. kép).

Az égetőkemence minden bizonnyal a ma is még látható fazekes boglya-kemencékhez hasonló, nyíltlángú kemence lehetett. A mázas égetés hőfoka nem haladhatta meg a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -t. A mázas égetést megelőző nyers égetés azonban  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  fölött volt. A magas nyers égetéssel a kopásnak erősen kitett padlótégla mechanikai szilárdságát akarták fokozni.

A magas nyers égetési hőmérsékletet több vizsgálati tény bizonyítja. A cserép színének vizsgálatánál az eredetihez képest színváltozás csak  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál kezd bekövetkezni (14. kép). A dilatációs vizsgálatok szerint  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ig utánzsugorodás lényegében nincsen (13. kép). A cserép savoldhatóságában csökkenés — az utólag képződött ásványoktól eltekintve — csak  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ -nál kezdődik (7. kép). Ugyancsak a magas égetési hőmérséklet mellett szól az a körülmény is, hogy az agyagmasszában lévő homoknak (kvarcnak) több, mint  $\frac{1}{3}$  része az égetés alatt a cserépben feltáródott (kémiai vizsgálatok *b* pont).

A padlótéglákkal megrakott kemencét csak lassan fűthették fel és az áru nagy tömege miatt a hűlési idő is hosszú lehetett, mindenesetre hosszabb, mint azt az öblösáruval megrakott

fazekaskemencéknél tapasztaljuk. A lassú lehűlés alatt a cserépből kioldott anyagok a mázban kikristályosodtak. Az újraégetett mázas cserépben a kristályok tömege a lassú lehűléskor fokozódott. Az általunk összeállított, az eredetihez minden bizonnyal nagyon közel álló mázban, a máz lassú lehűlésekor az eredeti mázban észlelt kristályokkal azonos kristályok képződtek.

A magas első égetési hőfok miatt a cserép igen tömör (fizikai vizsgálatok *d* pont). A cserép tömörségét az agyagmassza morfológiai és kémiai sajátosságain kívül az égetés részbeni redukáló volta is elősegítette.

Ma már a cserép nem az eredeti állapotában van. Anyagában később utólagos átalakulás történt, amit az izzítási veszteség (11. kép), a differenciális dilatométeres vizsgálat (3. kép), a gőzadszorpciós vizsgálat (12. kép), valamint a savoldhatóság vizsgálata (7. kép) bizonyít. Az átalakulást a szivárgó vizek okozták, amelyek hatására a cserépben hidratációs folyamatok mentek végbe. Ezeket a folyamatokat autoklávban 10 atm. nyomás mellett 24 óra alatt reprodukálni lehetett.

## JEGYZETEK

<sup>1</sup> M. A. Talvitie, Determination of Quarz in Presence of Silicate using Phosphoric Acid. Anal. Chem. 23. 1951, 623.

<sup>2</sup> Az  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oldhatósági görbéje: *Eitel*, Physikalische Chemie der Silikate.

<sup>3</sup> Kocsis Albert felvétele.

## UNTERSUCHUNG EINER FIGURALEN BODENFLIESE AUS DEM MITTELALTER

Das Historische Museum in Budapest übergab uns eine mittelalterliche Bodenfliese mit der Bitte, die näheren Herstellungsumstände auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften zu bestimmen.

Das glasierte Scherbenfragment ist mit anderen ähnlichen Stücken im Laufe der zwischen 1934—1938 geführten Ausgrabungen in Esztergom zum Vorschein gekommen. Fundstätte war der ehemalige königliche, später erzbischöfliche Palast; eine nähere Bestimmung ist unbekannt. Abb. 1 zeigt die obere, mit grün-glasierter Dekoration versehene Fläche der Bodenfliese.

### BESCHREIBUNG DER FLIESE

Grundmaterial des zu untersuchenden Stücks ist dunkelrot gebrannter Ton, dessen obere Fläche und teilweise auch die Seiten von dunkelgrüner Glasur überzogen sind. Das Bruchstück bildete das Eckstück einer Bodenfliese. Die Masse betragen  $70 \times 70$  mm.

Ausser der oberen glasierten Fläche sind sowohl die beiden Seitenflächen als auch die untere Fläche unversehrt erhalten geblieben. Es konnte daher am Bruchstück die ursprüngliche Dicke der Bodenfliese von durchschnittlich 40 mm bestimmt werden. Auf der oberen Fläche ist der Teil einer 2—3 mm erhabenen figuralen Dekoration zusehen (Abb. 1). Die zwei unversehrt gebliebenen Seitenflächen des Bruchstücks schliessen mit der oberen Fläche einen Winkel von  $75^\circ$  ein, demnach war die ursprüngliche Gestalt der Bodenfliese ein sich nach unten verjüngender Pyramidenstumpf.

Unsere Bodenfliese entspricht hinsichtlich ihrer Gestalt im allgemeinen der Form der Bodenfliesen des Mittelalters, in ihren Massen hingegen weicht sie von ihnen ab.

Eine der beiden Seitenflächen ist in einem 20 mm breiten, scharf abgegrenzten Streifen glasiert. Auf der anderen Seitenfläche ist die Glasur während des Brandes in dünner Schicht die ganze Platte entlang geflossen und bedeckt sie beinahe ganz (Abb. 2, 3).

Auf Abb. 2 ist eine von der Glasur abgebrannte Stelle gut zu sehen. Auf der Seitenfläche, die von der Glasur überronnen wurde, ist die Spur eines länglichen scharfen Einschnittes bemerkbar. Die Einschnittsfläche weicht um etwa  $5^\circ$  von der schrägen Seitenfläche ab (Abb. 3, 4).

Die Farbe der die Oberfläche der Boden-

fliese bedeckenden Glasur ist schon glanzlos, dunkelgrün; ebenso ist sie an einer der Seitenflächen (Abb. 3). Die Glasur der Seitenfläche auf Abb. 2 ist überall glatt ausgeschmolzen, Spuren von Schaumbildung sind nirgends zu entdecken. Auf der Oberfläche der Fliese ist die Glasur schon an vielen Stellen bis zum Scherben abgeblättert, besonders an den der Abnutzung mehr ausgesetzten erhabenen Teilen der plastischen Dekoration. An den tiefer liegenden Teilen oder entlang der erhabenen Flächen ist noch die ursprüngliche Glasurfarbe stellenweise erkennbar. Mit freiem Auge betrachtet, erscheint die Glasur, abgesehen von einigen Spalten, rissfrei, doch kann schon bei verhältnismässig kleiner Vergrösserung bemerkt werden, dass die Glasurhülle von einem Netz feiner Haarrisse überzogen ist (Abb. 5).

Abb. 5 zeigt einen Teil der glasierten Fläche in zehnfacher Vergrösserung. Der hellere Teil auf der Aufnahme entspricht einer erhabenen und aus diesem Grund stark abgenutzten Stelle der Fliesenfläche. Hier kann neben den Haarrissen auch noch die Abbröckelung der Glasur gut beobachtet werden. Die glasurlosen Stellen erscheinen auf der Aufnahme als weisse Flecken. Die untere Fläche der Bodenfliese ist mit feinen, auch dem freien Auge sichtbaren Sandkörnchen bedeckt. Abb. 6 bringt diese Fläche in zehnfacher Vergrösserung.

An den unglasierten Stellen und am Bruch ist die Farbe des Scherbens dunkelrot, an einigen Stellen auch dunkelgrau. Im Scherben sind verstreut gelblich weisse Knoten von 1—2 mm Durchmesser sichtbar. Besonders an den Bruchflächen können lockerere tonige und härtere karbonische Ablagerungen sowie nachträgliche vegetabilische Krusten beobachtet werden.

### CHEMISCHE UNTERSUCHUNG

#### a) Analyse

Vom unglasierten und gereinigten Teil der Fliese zerstückelten wir 100 g auf 0,5 mm feine Bruchstückchen, sodann vollführten wir, nach gradueller regelmässiger Durchschnittsbildung und kontinuierlicher Zerkleinerung, mit 2 g des Stoffes eine Silikatanalyse. Bei der Analyse wandten wir die gravimetrische Methode an. Das Eisen wurde von uns mittels Titanchlorid und das Titan kolorimetrisch bestimmt.

SiO <sub>2</sub> .....	65,90%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	16,61%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5,79%
TiO <sub>2</sub> .....	0,57%
CaO .....	4,92%
MgO .....	3,16%
SO <sub>3</sub> .....	0,60%
Glühverlust .....	1,74%
	99,29%

Alkalien wurden nicht gesondert bestimmt, doch kann ihre aus den definierten Elementen berechnete Menge auf höchstens 0,7% veranschlagt werden.

Berechnet man diese vorausgesetzte Menge von Alkalien (K<sub>2</sub>O Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6SiO<sub>2</sub>) auf Feldspat, so ergibt sich, dass der Ton einen Feldspatgehalt von 4,15% hatte. In diesem Fall würden die 4,15% Feldspat von den in der Analyse vorkommenden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> Mengen insgesamt nur 0,76 bzw. 2,69% Mengen binden. Wir begehen also keinen groben Fehler, wenn wir uns die in der Analyse enthaltene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Menge in ihrer Gesamtheit an Tonmineral gebunden vorstellen und diese Verbindung als Kaolin ansehen. Wenn wir theoretisch das Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in seiner Gesamtheit auf Kaolin berechnen, so entspricht den 16,61% des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Gehalts der Analyse (+ den 19,60% SiO<sub>2</sub>) 42,06% Kaolin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 SiO<sub>2</sub> 2 H<sub>2</sub>O). Die übrigenbleibenden 46,30% des SiO<sub>2</sub> Gehalts dürften als Sand angesehen werden, zu dem noch, der Analyse gemäss, 10–15% andere, ebenfalls unplastische Schmutzstoffe gerechnet werden können.

Das Grundmaterial der Bodenfliese dürfte demnach mehr als zur Hälfte aus unplastischem Stoff bestanden haben.

Eine quantitative chemische Analyse der den Scherben bedeckenden Glasur konnte nicht mehr ausgeführt werden. Die Glasur bedeckt in einer ganz dünnen Schicht den Scherben und kann nicht einmal von solchen Stellen entfernt werden, wo sie mehr oder weniger unversehrt erhalten blieb. Wie es sich im Folgenden zeigen wird, wurde der Scherben von der Glasur stark aufgeschlossen und die ursprüngliche Zusammensetzung desselben dürfte schon zur Zeit des Brennens Veränderungen erlitten haben. Augenscheinlich wurde der Scherben von sickern den Sauerwassern angegriffen und teilweise zersetzt. Die qualitativen chemischen Untersuchungen erwiesen, dass die Glasur stark bleihaltig ist, was übrigens auch ihre Farbe verrät.

#### b) Bestimmung der freien Kieselsäure

Aus 5 gr Durchschnittsmenge des Scherbens haben wir durch Aufschluss mit Phosphorsäure den Gehalt an freier Kieselsäure bestimmt.

Die Prüfung ergab, dass im Scherben 29,0% freie Kieselsäure enthalten ist. Wenn wir das Resultat dieser Bestimmung mit den auf Grund

der chemischen Analyse berechneten 46,3% des Quarzgehalts vergleichen, ergibt sich, dass im Scherben nach dem Brand 37,3% des ursprünglichen Quarzgehaltes aufgeschlossen wurden.

#### c) Prüfung der Säurelöslichkeit des Scherbens

Zur Bestimmung der Säurelöslichkeit diente eine bei verschiedenen Temperaturen gebrannte und auf 0,5 mm zerkleinerte Durchschnittsprobe.

Das Nachbrennen des Scherbens geschah auf die im späteren bei der Bestimmung des Glühverlustes im Detail beschriebene Weise. Für die Prüfung liessen wir je 1 gr Stoff in 100 cm<sup>3</sup> 1 : 1 HCl mit Anwendung eines Rückflusskühlers eine halbe Stunde lang sieden, sodann bestimmten wir in der Lösung die Menge des ausgelösten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Die Bestimmung des Eisens verrichteten wir mit Anwendung der Zimmermann-Reinhardt-Methode; das Aluminium bestimmten wir gravimetrisch. Die folgende Tabelle und Abb. 7 veranschaulichen die Säurelöslichkeit des bei verschiedenen Temperaturen nachgebrannten Scherbens.

°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
120	5,58%	3,32%
500	4,10%	2,95%
600	4,26%	3,24%
700	4,92%	3,28%
800	4,70%	3,40%
900	5,41%	3,40%
1000	5,28%	3,07%
1100	0,90%	0,80%

In Abb. 7 sind auf der waagerechten Achse die Temperatur in °C, auf der senkrechten Achse die ausgelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mengen in Prozenten angegeben.

In Abb. 8 geben wir die typische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Säurelöslichkeitskurve der rohen Tone nach *Eitel*. In derselben Abbildung ist die nach dem Nachbrennen eines bei 800° C ausgebrannten Scherbens resultierende Eisenlöslichkeitskurve nach unserem eigenen Versuch dargestellt. Wie aus dem Diagramm ersichtlich, steigt die Kurvenlinie der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Löslichkeit der Tone nach 400° C rapid an, beschreibt bei 700° C einen Sattel und fällt über 800° C jäh ab. Vergleichen wir diesen typischen Kurvenverlauf der Säurelöslichkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit der in Abb. 7 dargestellten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Löslichkeitskurve, fällt bei letzterer der sich bei 800° C merklich machende Sattel auf. Diese Analogie deutet das Vorhandensein nicht umgewandelter Tonminerale an. Das Löslichkeitsminimum befindet

sich auf dem Diagramm der Abb. 7 bei ungefähr 800° C, wogegen das der Tone bei ungefähr 720° C liegt. Diese Verschiebung dürfte unserer Meinung nach in den verschiedenen kristallographischen Eigenschaften des Tonminerals begründet sein.

Unsere auf Grund der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Säurelöslichkeitskurven gezogenen Schlüsse werden von den Kurven der Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Löslichkeit ebenfalls bestätigt. Während die Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Löslichkeit des Scherbens im frisch hergestellten Zustand bis zur Brennhöhe (800° C) im grossen und ganzen konstante Werte zeigt und nach 800° C seine Säurelöslichkeit — ähnlich wie beim Ton — sich verringert, beschreibt die untersuchte Bodenfliese eine in der Funktion der Temperatur sich ändernde Löslichkeitskurve, was ebenfalls auf die Gegenwart von freiem Tonmineral hinweist.

Beachten wir jedoch, dass bei der von uns untersuchten Bodenfliese eine hochgradige Verringerung der Löslichkeit erst über 950° C stattfindet.

## PHYSIKALISCHE UNTERSUCHUNG

### TEIL I. UNTERSUCHUNG DES SCHERBENSTOFFES

#### a) Struktur des Scherbens

Wir reinigten die rauhfällige Seite der Bodenfliese von den anhaftenden Schmutzablagerungen. Nach der Reinigung kam eine etwa 2 mm breite und zur oberen Fläche annähernd parallel verlaufende Spalte zum Vorschein. Die Fortsetzung der Spalte konnte in einer Länge von 50 mm auch auf der anderen brüchigen Seite verfolgt werden. Auf den zwei unversehrt gebliebenen Seiten, welche die ursprüngliche Oberfläche behalten haben (und zum Teil glasiert sind, Abb. 2—3), waren weder die Fortsetzung der Spalte noch andere Spuren von Sprüngen zu entdecken.

Die Seite der Bruchfläche, an der die Spalte nur in einer Länge von 50 mm verfolgt werden konnte, haben wir sorgfältig glattgeschliffen. Abb. 9 bringt das Bild der geglätteten Fläche. Auf der Photographie ist aus der Lage der kleinen Längsspalten der faltige Charakter des Scherbenstoffes deutlich zu sehen. Der rückbiegenden Richtung der Falten folgt auch eine dunkelgraue Reduktionszone. Entlang der Spalte zerlegten wir den Scherben behutsam in zwei Teile. Die Spalte war mit wenig organischen, hauptsächlich aber aus Ton und Karbonaten bestehenden Ablagerungen ausgefüllt. Diese konnten nur mit mühsamster Arbeit so entfernt werden, dass der Scherben unversehrt bleibe. Nachdem die Innenfläche der Spalte freigelegt worden ist, konnte der faltige Charakter der Tonmasse noch besser

beobachtet werden. Abb. 10 bringt in Untersicht die faltige Fläche des zerlegten Ziegels nach Entfernung des auf Abb. 9 sichtbaren linken unteren Teiles.

#### b) Bestimmung des Glühverlustes des Scherbens

Die Bestimmung des Glühverlustes erfolgte aus einer Durchschnittsprobe des bei 120° C getrockneten und auf 0,5 mm Kerngrösse zerstückelten Scherbens im elektrischen Glühofen bei Temperatursteigerungen von je 100° C bis zur Höchsttemperatur von 1000° C. Das Glühen führten wir aus, indem wir in den auf die erwünschte Temperatur im voraus angeheizten Ofen den Platintiegel mit dem zum Glühen bestimmten Stoff einsetzten. Bei jedem Glühprozess benutzten wir eine neue Probe von je 3 g, die Glühzeit dauerte 30 Minuten in jedem Wärmegrad. Die Temperatur des Ofens wurde mit Platin-Platinrhodium-Thermo-Element gemessen und teils mit Fallbügelinstrument, teils durch Einschaltung eines Stufentransformators geregelt. Auf diese Weise ist es uns gelungen, die gewünschten Temperaturen von  $\pm 3^\circ$  C zu halten. Die folgende Tabelle und Abb. 11 zeigen die bei der Untersuchung des Glühverlustes erhaltenen Werte.

C°	Verlust %
120	0,00
500	0,82
600	1,23
700	1,23
800	1,24
900	1,30
1000	1,30

In obiger Abbildung ist auf der Abszisse die Glühtemperatur und auf der Ordinate der Gewichtsverlust des bei 120° C getrockneten Scherbens in Prozenten dargestellt. Der Verlauf der Glühkurve ist typisch für die Tonminerale. Doch weichen die gemessenen Werte hinsichtlich der Ordnungsgrösse von den bei den Tonmineralien gemachten Beobachtungen ab, da in diesem Fall die vorhandenen freien Tonminerale nur einen kleinen Teil des gesamten verglühten Stoffes ausmachen.

Der Glühverlust des Scherbens steigt bis zu 600° C steil an, darüber bleibt er beinahe konstant, bei 1000° C erreicht er 1,3%. Der beim Nachbrennen des ausgebrannten Scherbens resultierende Glühverlust ist zum kleineren Teil dem Ausbrennen der im Scherben sich angehäuften organischen Stoffe, grösstenteils aber den im Scherben enthaltenen freien Tonmineralien zuzuschreiben. Diese Ergebnisse ste-

hen im Einklang zu den bei den Ausgrabungsmaterialien bisher allgemein gemachten Erfahrungen.

c) *Bestimmung der Wasserdampfaufnahme des Scherbens*

Dem vorher beschriebenen Vorgang gemäss bestimmten wir die Wasseraufnahmefähigkeit der Durchschnittsproben des bei verschiedenen Temperaturen nachgebrannten und auf 0,5 mm kleine Stücke zerbrochenen Scherbens in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre. Die Proben befanden sich 320 Stunden lang im Dampfraum von 16° C; danach bewiesen sie schon Gewichtskonstanz. Die bei der Wasserdampfaufnahme erhaltenen Werte werden auf der Tabelle und Abb. 12 wie folgt dargestellt.

C°	Wasseraufnahme %
120	1,95
500	1,97
600	2,02
700	1,94
800	1,16
900	0,87
1000	0,82

In der Abbildung ist auf der waagerechten Koordinatenachse die Glühtemperatur, auf der senkrechten Achse der absorbierte Wasserdampf in Gewichtsprozenten dargestellt.

Während die Wasserdampfaufnahme des frisch hergestellten Scherbens gelegentlich des Nachbrennens bis zur Brennhöhe praktisch unverändert bleibt, ist der in der Dampfabsorption der untersuchten Bodenfliese merkliche Bruch den enthaltenen freien Tonmineralien zuzuschreiben.

d) *Die Porosität des Scherbens*

Die Porosität des Scherbens wurde nach der in der Keramik üblichen Methode auf Grund des Wasseraufnahmevermögens des Scherbens bestimmt. Das aus der Probe ausgeschnittene und bis zur Gewichtskonstanz getrocknete, ungefähr 8 g schwere Stück kochten wir während 2 Stunden in destilliertem Wasser. Nach dem Kochen zeigte der Scherben eine Gewichtszunahme von 8,8%.

Die auf Grund der obigen Untersuchung berechneten Werte geben wir in der Tabelle wie folgt:

Wasserabsorptionsvermögen	8,8%
Raumgewicht	1,95%
Scheinbare Porosität	17,2%

Die Untersuchungen ergeben, dass die Bodenfliese viel massiger und von wesentlich kleinerer Porosität ist als die Mauerziegel.

e) *Dilatometrische Untersuchung*

Bei der Untersuchung verwendeten wir das Amsler-Differenzialdilatometer mit Chevenard-System. Die mittels des Dilatometers erhaltene Kurve stellt die sich aus der Wärmeausdehnung des untersuchten Stoffes einerseits und eines Metallalons andererseits ergebende Resultierende dar.

Zur Erleichterung der Auswertung bringen wir in der hier beigefügten Abbildung schon die aus dem Differenzialdilatomogramm konstruierte Dilatationskurve (Abb. 13).

Die am Anfang der Kurve bemerkbare Welle, welche bei ungefähr 500° C endet, wurde unserer Untersuchungen gemäss bisher bei allen Ausgrabungsmaterialien beobachtet. Schwindung von Belang war im Laufe der Untersuchung bis zu 900° C nicht zu bemerken. Die Abkühlungskurve trennt sich von der Aufheizungskurve bei 500° C und kehrt mit einer 1%igen Dimensionsverringernug zurück. Beim Wiederaufheizen fehlt die bis zu 500° C reichende Welle und die Aufheizungskurve fällt mit der Abkühlungskurve zusammen.

Den bei 900° C gebrannten Scherben behandelten wir während 24 Stunden im Autoklav mit Wasserdampf von 10 atm. Nach Behandlung im Autoklav kam die bei 500° C erscheinende Welle wieder zum Vorschein.

f) *Untersuchung der Farbe des Scherbens*

Die Veränderung der Farbe des Scherbens nach dem Nachbrennen bestimmten wir mit dem Pulfrich-Photometer unter Verwendung von Rot-, Grün- und Blaufiltern im Verhältnis zu einer Barytplatte, deren absolutes Reflexionsvermögen 84% beträgt. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tafel und Abb. 14 dargestellt.

°C	Farbfilter		
	rot 9	grün 10	blau 11
150	33,0	14,0	10,5
500	30,7	13,5	10,0
600	32,5	13,8	10,0
700	33,5	15,0	11,0
800	32,5	15,0	11,0
900	32,5	15,7	13,5
1000	32,4	17,0	15,2

In Abb. 14 ist die Glühtemperatur auf der waagerechten Achse und das auf Grund des Ver-

gleichs zur Barytplatte bestimmte relative Reflexionsvermögen in Prozenten auf der senkrechten Achse dargestellt.

Anlässlich des Nachbrennens veränderte sich die Farbe des Scherbens nur unbedeutend. Nur wenige organische Stoffe konnten in die Poren des ziemlich dichten Scherbens eindringen. Deshalb trat bei deren Verkohlungen gelegentlich des Nachbrennens eine nur geringfügige Schwärzung bei 500° C ein. Über 900° C zeigt der Scherben eine schwache bläuliche Farbe, bei 1000° C aber tritt ein auch dem freien Auge sichtbarer Unterschied gegenüber seiner ursprünglichen Farbe ein.

Den bisher erwähnten Probedaten gemäss (Säurelöslichkeit, Farbe, dilatometrische Prüfung) ist der Scherben bei ungefähr 1000° C gebrannt worden. Trotzdem zeigt er chemische und physikalische Eigenschaften, welche bei niedrigeren Temperaturen zu erscheinen pflegen und nach einem Brennen bei 1000° C nicht begründet zu sein scheinen. Seine Verhältnisse bezüglich der Säurelöslichkeit, seine Glühkurve, Gasadsorption und die dilatometrische Prüfung weisen darauf hin, dass sich im Laufe der Zeit trotz ausserordentlich kleiner Reaktionsgeschwindigkeit doch ganz bestimmte Veränderungen vollzogen haben, die aller Wahrscheinlichkeit nach der Rehydratation der ausgebrannten Mineralien zuzuschreiben sind. Diese Annahme wird auch durch die sich aus den Versuchen ergebende Tatsache bewiesen, dass es möglich war, diese Vorgänge nach der Behandlung im Autoklav zu reproduzieren. Wir können demnach aus den Erscheinungen aller von uns untersuchten Ausgrabungsmaterialien die allgemeine Schlussfolgerung ziehen, dass nachdem durch die Kristallmodifikation der Tonminerale infolge des Kontaktes der ausgebrannten keramischen Materialien mit Wasser, eine Modifikation von geringerer Energie, also eine stabilere Modifikation, gebildet wird, sich die Umwandlung auch dann vollzieht, wenn die idealen Temperatur- und Druckverhältnisse zwar nicht gesichert sind, jedoch genügend Zeit für den Verlauf der Reaktion zur Verfügung steht.

## TEIL II. UNTERSUCHUNG DER GLASUR

### a) Untersuchung der Schmelzverhältnisse der Glasur

Die Schmelzverhältnisse und die beim Schmelzen bewiesenen Eigentümlichkeiten der Glasur wurden im elektrischen Ofen untersucht. Die die Bodenfliese bedeckende Glasur entwickelte auch nach wiederholtem Schmelzen keine glatte, glasglänzende Fläche mehr, ihre Viskosität war ebenfalls grösser, als sie ursprünglich gewesen sein mag. Ihr Schmelzpunkt liegt heute zwischen 850 und 900 °C, ursprünglich aber

war er um vieles niedriger. Der Grundstoff der Bodenfliese wurde von der bleihaltigen Glasur stark aufgeschlossen (vgl.: mikroskopische Untersuchung). Mit der Auflösung des Scherbens veränderte sich die Zusammensetzung der Schmelze und die sich beim Schmelzen zeigenden Eigenschaften der Glasur. Das erklärt den Umstand, warum die Glasur in ihrem heutigen Zustand schwerflüssiger und härter ist als ursprünglich. Die Aufschliessung des Scherbens in der Glasur führte zur Bildung von Gasblasen. Starke Schaumentwicklung ist beim Nachbrennen der Glasur bei ungefähr 800° C wahrzunehmen. Unsere Versuche erwiesen, dass alle auf den ursprünglichen Scherben aufgetragenen bleihaltigen Töpferglasuren bei 800° C Temperatur stark zu schäumen beginnen und dass die Schaumbildung mit erhöhter Temperatur zunimmt. An Stellen, wo die Glasurschicht 2—3 mm dick war, hörte die Schaumbildung auch während eines 12 Stunden dauernden Brandes bei 800° C nicht auf.

Bei unseren Versuchen verwendeten wir der ursprünglichen Glasur ziemlich nahestehende Töpferglasuren mit der Zusammensetzung  $PbO, 0,5-2 SiO_2$ . Der ursprünglichen am nächsten steht eine Glasur mit der Zusammensetzung  $PbO, 0,7 SiO_2$ , die aus 77% Bleioxyd und 23,0% Sand unter Zusatz des Farbstoffes von +3% Kupferoxyd besteht (der Sand enthielt  $Fe_2O_3$  von 1,2%).

### b) Mikroskopische Untersuchungen

Die mikroskopischen Untersuchungen führten wir sowohl bei durchfallendem wie bei auffallendem Licht aus. Von dem Scherben und der glasierten Oberfläche verfertigten wir zahlreiche Schriffe. Die Bereitung der Schriffe wurde in grossem Masse durch die Brüchigkeit und der teils infolge der Umkristallisation mehr als üblichen Sprödigkeit der Glasur erschwert. Deshalb musste für die Herstellung der Schriffe anstatt der bei den mineralogischen Untersuchungen sich gut bewährten Methoden ein weitgehendes neues Verfahren entwickelt werden.

Die photographische Aufnahme der dünnen Schriffe geschah auf Platten von  $6,5 \times 9$  cm Grösse, folglich sind die hier veröffentlichten Bilder Kopien. Bei den Aufnahmen bedienten wir uns durchwegs des einheimischen Materials »Forte«. Die auf Abbildung 15 gebrachte Aufnahme wurde mit dem mineralogischen Zeiss-Mikroskop gemacht, bei allen übrigen Aufnahmen bedienten wir uns des Reichertschen mineralogischen Mikroskops.

Aus den mikroskopischen Untersuchungen ergab sich, dass die grüne, durchsichtige Glasur ohne dazwischenliegende Aufgusschicht den Scherben unmittelbar bedeckt. Schon bei 30

Vergrößerung kann man gut sehen, dass der Scherben auf seiner mit der Glasur in Berührung stehenden Oberfläche stark aufgeschlossen wurde und dass sich aus der abkühlenden Schmelze Kristalle abgesondert haben.

Der Scherben enthält gleichmässig verteilte Quarzkörnchen. Die Körnchen sind scharf und es gibt nur wenige gedehnte Körner unter ihnen. Der Durchmesser des grössten Teiles der Körnchen beträgt  $20-30\ \mu$ ; seltener kommen Körnchen mit einem Durchmesser von etwa  $50\ \mu$  vor, vereinzelt gibt es aber auch Körnchen, die in ihren Massen sogar  $200-300\ \mu$  erreichen. Die Quarzkörnchen des Scherbens verlieren gegen ihre Kerngrenzen hin stufenweise an Doppelbrechung, da sie an ihren Oberflächen schon aufgeschlossen sind. Unsere Untersuchungen erwiesen sie als Quarz. Im Scherben ist noch eine kleine Menge verkohlter Ablagerung zu finden.

Die Dicke der den roten Scherben bedeckenden grünen, durchsichtigen, bleiernen Glasur wechselt zwischen  $300-450\ \mu$ .

In dem durch den Dünnschliff fallenden Licht erscheint die Farbe der Glasur schwach grasgrün. Besonders in der Nähe des Scherbens können in der Glasur hier und dort einige Gasblasen bemerkt werden; nicht genügend aufgeschlossene Eisen- oder Kupferoxydkörnchen sind kaum zu finden. An einigen Stellen ist die Glasur besonders rissig und hat sich fast überall rekristallisiert, wie aus Abb. 16 und 17 ersichtlich.

Die nadelartigen Kristalle bildeten sich hauptsächlich in der Nähe der Oberfläche des Scherbens; an vielen Stellen wachsen sie unmittelbar aus dem Scherben heraus. In den obigen Abbildungen ist gut erkennbar, dass die Glasur während des Brennprozesses den Scherben angegriffen und stark aufgeschlossen hat. Wo die Glasur mit einem grösseren Quarzkorn und nicht unmittelbar mit dem Scherben (dem Ton) in Berührung kommt, bleibt die filzartige Bildung der Kristalle aus. Das kann auf Abb. 18 beobachtet werden. Das aus der Oberfläche des Scherbens herausragende grössere Sandkorn wurde von der Glasur schon zum Teil aufgeschlossen. Die Umrisse des Körnchens können teilweise in der Glasurschicht wahrgenommen werden; im aufgeschlossenen Teil ist eine Gasblase gut erkennbar. Der von der Oberfläche der Glasur bis zum Korn reichende Haarriss dürfte während der Abkühlung der Glasur entstanden sein und wurde offenbar durch das Quarzkörnchen verursacht.

Zwischen gekreuzten Nikols erweisen sich die Kristalle als starke Doppelbrecher. Ihre Interferenzfarbe ist gelb. Sie sind von schiefer Extinktion. Ihre Gestalt ist gedehnt, lanzenförmig, von filzartigem Gewebe, zuweilen mit radial-zentraler Anordnung. Der überwiegende Teil der Kristalle ist  $20-50\ \mu$  lang und  $3-10\ \mu$  dick (Abb. 19-21).

An einigen Stellen wurde der Scherben von der Glasur ziemlich tief aufgeschlossen. In den Vertiefungen bildeten sich während der Schmelzabkühlung — wie in einem Nest — verworrene dichte Kristallaggregate mit starker Doppelbrechung (Abb. 22).

Der grösste Teil der Kristalle kann nur zwischen gekreuzten Nikols wahrgenommen werden, da ihr Brechungskoeffizient dem der Glasur sehr nahesteht. Vereinzelt kann eine besonders schöne, sternförmige Anhäufung von Kristallen beobachtet werden (Abb. 23-24).

Im Laufe unserer Versuche trugen wir auf die unglasierte Oberfläche des Scherbens die der ursprünglichen Glasur nächststehende Töpferglasur auf und brannten sie im elektrischen Ofen bei  $800^\circ\text{C}$  aus. Bei schneller Abkühlung konnte die Bildung von Kristallen nicht beobachtet werden. Wenn aber der Brand bei  $800^\circ\text{C}$  acht Stunden lang dauerte und die Abkühlung des Probekörpers im Ofen ganz langsam vor sich ging, kamen an den Schliffstücken im Mikroskop die typischen nadelartigen Kristalle zum Vorschein. *In der von uns zusammengesetzten und eingebrannten Glasur bildeten sich Kristalle von genau derselben Gestalt, Anordnung und optischer Beschaffenheit.*

## DIE AUSWERTUNG DER UNTERSUCHUNGEN

Das Material der Bodenfliese mag ursprünglich eine ausserordentlich plastische Masse gewesen sein. Deshalb wurde, zwecks Verringerung der Plastizität,  $40-50\%$  feinkörniger Sand dem Ton zugesetzt (Chemische Untersuchungen, Bestimmung der freien Kieselsäure). Das Formen geschah mit einer ziemlich mageren Masse von geringem Wassergehalt. Darauf weisen die in der Masse sichtbaren länglichen Spalten und der schichtige Charakter der Grundmasse hin (Abb. 9-10).

Infolge der gleichmässigen Anordnung der Sandkörner in der Scherbenmasse kann als wahrscheinlich angenommen werden, dass der Sand zuerst mit dem zur flüssigen Konsistenz aufgeweichten Ton gemischt und die ganze Masse erst dann so lang getrocknet wurde, bis sie den notwendigen Grad der Bildsamkeit erreichte.

Aus dem ausgetrockneten Tonkuchen wurde eine beiläufig  $20 \times 40\text{ cm}$  grosse und etwa  $3\text{ cm}$  dicke Platte geschnitten. Nach Glättung der Oberfläche wurde die Tonplatte in eine mit Verzierungen versehene Form gepresst. Die Form (Negativ) dürfte hinsichtlich des Charakters der Dekoration aus Holz gewesen sein, ähnlich den Lebkuchenformen. Nachdem der Tonkuchen in die Form gepresst war, wurde er aufgestülpt und durch saches Schlagen mit

einem flachen Holzstück mit der unteren Schicht zusammengearbeitet (Abb. 25).

Beim Aufstülpen der Tonplatte faltete sich die bereits eingepresste Schicht auf (Abb. 10, 25). Die Spur der Auffaltung kann aus der Richtung der im Scherben sichtbaren länglichen Spalten beobachtet werden (Abb. 9).

Der Umstand, dass die auf die zuerst eingepresste Schicht gefaltete zweite Schicht mit der ersten nicht band, weist darauf hin, dass die zweite Schicht nicht durch starkes Pressen mit der ersten verarbeitet worden ist. Die beim Pressen verwendete Form besass keine Seiten, wodurch selbstverständlich kein grösserer Druck ausgeübt werden konnte, ohne die Form der ganzen Fliese zu gefährden. Die Seiten der Bodenfliese wurden vielleicht schon an der Form schräg geschnitten. Es ist aber wahrscheinlicher, dass dieser Vorgang erst an der schon lederharten Tonmasse vorgenommen wurde, auf jeden Fall können Schlüsse aus den auf der untersuchten Bodenfliese sichtbaren Spuren in dieser Richtung gezogen werden (Abb. 3—4). Auf Abb. 3. ist die Spur des Messers gut zu sehen, als es zuerst etwas steiler als notwendig zu schneiden begann.

Die ausgeformten Fliesen wurden auf einer mit Sand bestreuten Fläche getrocknet. Die Sandkörner blieben an der noch weichen Tonmasse haften und verbanden sich mit ihr später beim Brennen (Abb. 6, 10).

Die Bodenfliese wurde nach einmaligem Brennen ohne Beguss, durch Eintauchen glasiert (Abb. 15). Die Spur des Eintauchens ist am Bruch gut zu erkennen (Abb. 2). Die Zusammensetzung der grünen Glasur konnte nicht festgestellt werden. Ihre Schmelzbedingungen deuten darauf hin, dass die Glasur stark bleihaltig war. Es ist uns aber gelungen, eine Glasur herzustellen, deren Farbe und Schmelzeigenschaften der ursprünglichen Glasur entsprechen (vgl. : Physikalische Untersuchungen, Punkt g). Dass die Glasur mit Sorgfalt feingemahlen wurde, ist schon daraus ersichtlich, dass in ihr nicht genügend aufgeschlossene Quarz- oder Kupferoxydkörnchen nur ganz selten bemerkt werden können.

Die Bodenfliesen wurden für den Glasurbrand vermutlich mit ihren unteren unglasierten Flächen aneinander gelehnt in den Ofen gestellt. So konnte beim Einsetzen die Glasur auf der unteren Seitenfläche scharf umgrenzt bleiben, während sie an den, zur unteren Fläche senkrecht stehenden beiden Seitenflächen beim Brennen entlang floss (Abb. 2—3).

Der erste Abschnitt des Glasurbrandes dürfte stark reduzierend gewesen sein. Die Grundmasse der Bodenfliese oxydierte auch später nicht in ihrer Gesamtheit. Auf der querschliffenen Fläche der Fliese ist die Spur der Reduktion in der Gestalt eines dunklen Streifens sichtbar (Abb. 9).

Der Glasurofen war höchstwahrscheinlich den auch noch heute vorkommenden Tonöfen mit offener Feuerung ähnlich. Die Brennhöhe des Glasurbrandes dürfte nicht über 800° C gewesen sein. Der dem Glasurbrand vorausgehende Rohbrand hingegen hatte eine Brennhöhe von über 1000° C. Mit der hohen Brenntemperatur des Rohbrandes sollte die mechanische Festigkeit der der Abnutzung stark ausgesetzten Bodenfliese gesteigert werden.

Mehrere Prüfungsbefunde bezeugen die hohe Temperatur des Rohbrandes. Bei der Untersuchung der Farbe des Scherbens tritt, im Vergleich zur ursprünglichen Farbe, eine Farbveränderung erst bei 1000° C ein (Abb. 14). Den dilatometrischen Prüfungen gemäss tritt bis zu 900° C keine wesentliche Schwindung ein (Abb. 13). Eine Verringerung der Säurelöslichkeit des Scherbens — abgesehen von den nachträglich gebildeten Mineralien — beginnt erst bei 1000° C (Abb. 7). Ebenfalls ein Beweis für die hohe Brenntemperatur ist der Umstand, dass mehr als ein Drittel des in der Tonmasse enthaltenen Sandes (Quarz) während des Brandes im Scherben aufgeschlossen wurde (Chemische Untersuchungen, Punkt b).

Der mit den Bodenfliesen beladene Ofen dürfte nur langsam erhitzt worden sein, und auch die Kühlungszeit muss länger gedauert haben, jedenfalls länger, als uns die Erfahrung bei den mit Hohlwaren gefüllten Töpferöfen lehrt. Während des langsamen Abkühlens kristallisierten die aus dem Scherben geschmolzenen Stoffe in der Glasur aus. Beim neuerlichen Brand des glasierten Scherbens nahmen die Kristalle während des langsamen Abkühlens an Menge zu. In der von uns hergestellten Glasur, welche der ursprünglichen ganz gewiss sehr nahe steht, bildeten sich während des langsamen Abkühlens Kristalle, die mit denen an der ursprünglichen Glasur identisch waren.

Infolge der hohen Temperatur des Rohbrandes ist der Scherben ziemlich dicht (Physikalische Prüfungen, Punkt d). Die Dichte des Scherbens wurde ausser durch die den morphologischen und chemischen Eigenschaften der Tonmasse auch durch die teils reduzierende Eigenschaft des Brandes gefördert.

Heute ist der Scherben nicht mehr in seinem ursprünglichen Zustand. In seiner Masse vollzogen sich später Umwandlungen, die durch den Glühverlust (Abb. 11), durch die differenzial-dilatometrische Prüfung (Abb. 3), die Untersuchung der Gasadsorption (Abb. 12) sowie die der Säurelöslichkeit (Abb. 7) belegt werden. Die Umwandlung wurde von sickern den Gewässern bewirkt, unter deren Einwirkung im Scherben Hydratationsprozesse vor sich gingen. Es war möglich, diese Vorgänge im Autoklav bei einem Druck von 10 atm. binnen 24 Stunden zu reproduzieren.

## VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

- |  |  |
|--|--|
| Abb. 1. Obere glasierte Fläche der Bodenfliese                       | Abb. 16. Vergr. = $83\times$                   |
| Abb. 2. Seitenfläche der Bodenfliese                                 | Abb. 17. Vergr. = $83\times$                   |
| Abb. 3. Seitenfläche der Bodenfliese                                 | Abb. 18. Vergr. = $120\times$                  |
| Abb. 5. Glasierte Oberfläche der Bodenfliese.<br>Vergr. = $10\times$ | Abb. 19. Vergr. = $100\times$ , // Nikol       |
| Abb. 6. Vergr. = $15\times$  | Abb. 20. Vergr. = $100\times$ , $\times$ Nikol |
| Abb. 9. Abgeschliffene Seitenfläche der Bodenfliese                  | Abb. 21. Vergr. = $150\times$                  |
| Abb. 10. Die auseinandergenommene Bodenfliese                        | Abb. 22. Vergr. = $100\times$ , $\times$ Nikol |
| Abb. 15. Vergr. = $30\times$   | Abb. 23. Vergr. = $100\times$ , // Nikol       |
|  | Abb. 24. Vergr. = $100\times$ , $\times$ Nikol |