

ANNA GIRDWOYŃ

## CHARAKTERYSTYKA TECHNOLOGICZNA SZKLIW Z NACZYŃ CERAMICZNYCH ZNALEZIONYCH W GDAŃSKU I ANDENNE NA PODSTAWIE WYNIKÓW ANALIZ SKŁADU CHEMICZNEGO

Do badań otrzymano osiem fragmentów naczyń ceramicznych szklonych: trzy fragmenty pochodziły z Gdańska, a pozostałe z miejscowości belgijskiej Andenne.

### OPIS METOD BADAŃ

Próbki do analiz pobrano zeskrobując ręcznie warstwę szkliwa za pomocą narzędzia diamentowego. Szkliwa zdjęte z masy ceramicznej rozdrobniono dodatkowo przez rozcieranie w moździerzu agalitowym.

Analizę zawartości większości składników wykonano metodami spektralnymi. Szkliwo w postaci proszku wzbudzano w kraterkach elektrod grafitowych w łuku elektrycznym prądu zmiennego. Zdjęcia wykonano na spektrografie kwarcowym ISP-28 i rejestrowano na płytach spektrograficznych ORWO WU-2 i WU-3. Wyniki analiz zamieszczono w załączonej tabeli 1.

W próbkach nry inw. 4085/50 z Gdańska oraz 3 i 4 z Andenne (tab. 1:1,6,7) zawartość tlenku potasu oznaczono metodą fotometrii płomieniowej. W pozostałych przypadkach szkliwo występowało na powierzchniach ceramicznych w bardzo cienkich warstwach i na niewielkich obszarach. Zdjęta masa szkliwa nie wystarczała do wykonania ilościowego oznaczenia zawartości tlenku potasu. Jedynie na podstawie analizy widma spektralnego tych próbek, można było szacunkowo ocenić, że zawartość tlenku potasu w szklach zamieszczonych w tab. 1 poz. 2, 3, 4 i 8 jest zbliżona do wartości występujących w próbkach, w których oznaczono stężenie tlenku potasu metodą fotometrii płomieniowej (tab. 1:1,6,7). Wartość ta jest zbliżona do 1%  $K_2O$ , natomiast w szkliwie, którego wyniki analizy zamieszczono w tab. 1 poz. 5, stężenie tlenku potasu jest wyższe. Brak ilościowego oznaczenia tego składnika we wszystkich badanych szklach utrudnia w pewnym stopniu pełną ocenę typu badanych szkliw, ponieważ nie pozwala z całą pewnością ustalić czy są to szkliva ołowiowe, czy alkaliczno-ołowiowe.

CHARAKTERYSTYKA SKŁADNIKÓW CHEMICZNYCH SZKLIWA  
NA PODSTAWIE WYNIKÓW ANALIZ

Wstępna ocena wyników analiz składu chemicznego szkliw zamieszczonych w tab. 1, zdjętych z fragmentów naczyń ceramicznych pochodzących z Gdańska i Andenne, pozwoliła wyodrębnić grupę szkliw o podobnych cechach technologicznych. Stanowią je szkliwa z ułamków ceramiki oznaczonych następującymi numerami: nry inw. 1950/4085, 1951/2074 i 1952/123 z Gdańska oraz nry 2, 3, 4 z Andenne. Szkliwa te są lśniące i zabarwione na kolor jasnożółty, jedynie szkliwo fragmentu nr inw. 1952/123 z Gdańska posiada zgnięzielone zabarwienie.

Tylko jedno szkliwo z całego badanego zbioru charakteryzuje się zdecydowanie odmiennymi cechami technologicznymi, jest to szkliwo z fragmentu naczynia nr 6 pochodzącego z Andenne. Jest ono zabarwione na kolor brunatnoczerwony i w odróżnieniu od pozostałych jest matowe. Wyniki analiz jego składu chemicznego zamieszczone są w tab. 1 poz. 5.

Szkliwa wymienionej poprzednio najliczniejszej grupy są szkliwami ołowiowymi charakteryzującymi się wysoką zawartością tlenu ołowiu. Są one bardzo łatwo topliwe. Jedynym topnikiem w zestawie surowców, z których je wytopiono, był tlenek ołowiu, który posiada dużą zdolność rozpuszczania krzemionki i tworzy szkliwa o dużym połysku i korzystnej rozpiętości temperatur topnienia. Ilość znajdującego się w nich tlenu ołowiu jest wystarczająca do uzyskania szkliwa dobrej jakości, a więc nie trzeba było dodawać do zestawu innych topników.

Natomiast do produkcji szkliwa z fragmentu ceramiki nr 6 z Andenne (tab. 1:5) wykorzystano również tlenek ołowiu w charakterze topnika zestawu, ale w znacznie mniejszej ilości. W związku z tym wystąpiła konieczność zastosowania przez wytwórcę jeszcze innych topników, które skutecznie obniżyłyby temperaturę topnienia zestawu surowców, a także poprawiły własności otrzymanego z nich szkliwa. Do produkcji tego szkliwa użyto więc dodatkowo, jako topników, związków wapnia i magnezu, a także najprawdopodobniej związków potasu. Stężenia tych ostatnich, jak wspomniałam, nie mogliśmy precyzyjnie oznaczyć.

Do barwienia omawianego szkliwa na kolor brunatnoczerwony zostały zastosowane dwa barwniki masy szklanej — związki żelaza ( $\approx 2\%$ ) i miedzi ( $> 2\%$ ). Efekt zastosowania kompozycji tych barwników, w postaci brunatnoczerwonego zabarwienia wskazuje, że dominującą rolę w barwieniu masy odegrały związki miedzi, które w warunkach redukcyjnych wytopu barwią szkliwa na różne odcienie barwy czerwonej.

Zabarcwienie żółte lub zgnięzielone szkliw pierwszej grupy (tab. 1:1,2,3,4,6,7,8) uzyskano przez dodanie do zestawu związków żelaza.

Tabela 1. Wyniki analiz składu chemicznego szkliv zdjętych z naczyń ceramicznych znalezionych w Gdańsku i Andenne

Przedmiot	Fragment brzegu naczynia Gdańsk nr inw. 1950/4085	Ucho naczynia Gdańsk nr inw. 1951/2077	Fragment brzegu naczynia Gdańsk nr inw. 1952/123	Fragment brzuśca naczynia Andenne nr 2	Fragment naczynia Andenne nr 6	Fragment misy Andenne nr 3	Fragment patelni Andenne nr 4	Fragment flaszki Andenne nr 5	
	Składniki (w % wagowych)								
SiO <sub>2</sub>	Składnik główny								
Na <sub>2</sub> O	> ślady								
K <sub>2</sub> O	0,8	ślady	ślady	nie oznaczono	> ślady	0,75	0,5	nie oznaczono	
CaO	~0,5	~0,5	0,5-1	< 0,5	3,5-4	~0,5	~0,5	~0,5	
MgO	~0,3	0,5-1	~0,6	0,5-1	1,5-2	~0,3	~0,25	~0,4	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	> 3,5	> 3,5	> 3,5	> 4	> 3,5	> 3,5	> 3,5	> 3,5	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~1	1-2	2-2,5	2-3	~2	~1	~1	~1	
MnO	~0,01	~0,005	~0,015	~0,005	~0,05	~0,005	~0,005	~0,005	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	nie stwierdzono								
PbO	40-50	30-50	40-50	30-50	~20	~40	40-50	40-50	
CoO	nie stwierdzono								
CuO	~0,02	~0,02	~0,01	~0,01	> 2	~0,02	~0,01	~0,01	
BaO	~0,01	~0,0005	~0,01	~0,0005	~0,02	~0,01	~0,005	~0,0005	
TiO <sub>2</sub>	~0,4	0,1-0,5	~0,2	0,1-0,5	~0,6	~0,4	~0,3	~0,2	
SnO <sub>2</sub>	~0,001	~0,001	~0,001	~0,001	~0,5	~0,001	~0,001	~0,001	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~0,025	~0,01	~0,005	~0,015	~0,015	~0,025	~0,02	~0,01	
SrO	ślady								
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	~0,01	~0,005	~0,001	~0,01	~0,005	~0,01	~0,01	~0,005	
NiO	~0,001	~0,001	~0,001	~0,001	~0,005	~0,005	~0,001	~0,001	
ZrO <sub>2</sub>	ślady								
Ag <sub>2</sub> O	~0,005	~0,0005	~0,0005	~0,001	~0,0005	~0,0005	~0,005	~0,005	
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ślady								
					nie stwierdzono		ślady		

Wszystkie z analizowanych szkliv charakteryzują się znaczną zawartością tlenku glinu, który zastosowany w odpowiednich proporcjach m.in. obniża skłonności szkliv do odszklenia i ma korzystny wpływ na ich twardość i odporność.

Na podstawie uzyskanych wyników analiz, można stwierdzić, że składy chemiczne omawianych w niniejszym artykule szkliv z ceramiki z Gdańska i Andenne zamieszczone w tab. 1 poz. 1,2,3,4,6,7 i 8 nie różnią się w sposób technologicznie znaczący. Wymienione szkliva są tego samego typu ołowiowego, niskotopliwe, lśniące i barwione związkami żelaza. Nie można również stwierdzić istotnych różnic w zawartościach wchodzących w ich skład pierwiastków śladowych.

Na tej podstawie można przypuszczać, że technologia wytwarzania tych szkliv oraz surowce zastosowane do ich produkcji były zbliżone.

Technologicznie odmienne od wyżej wymienionych jest szklivo zdjęte z fragmentu naczynia ceramicznego nr 6 z Andenne. Jest ono najprawdopodobniej typu ołowiowo-alkalicznego, matowe, barwione związkami żelaza i miedzi. Zestaw surowców i parametry wytopu, a więc technologia jego wytwarzania różniły się zdecydowanie od technologii produkcji szkliv grupy pierwszej.

ANNA GIRDWOYŃ

TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF GLAZE ON THE POTTERY  
FOUND IN GDANSK AND ANDENNE ON THE BASIS OF THE  
RESULTS OF THEIR CHEMICAL COMPOSITION ANALYSIS

Summary

A spectral quantitative analysis has been made of the chemical composition of the eight samples of glaze taken from the pot sherds found in Gdańsk, Poland (three samples), and at Andenne, Belgium.

On the basis of the results of the analysis a comparison of the technological and chemical properties has been made and the effects of some components on the physical properties and utility qualities of the glaze have been discussed. The comparison of the chemical composition of the analysed samples has enabled to estimate in what degree the glazes on the Gdańsk and Andenne vessels are similar. It has been found out that as far as technological features are concerned the sherds are preponderantly similar (See Table 1).

*Translated by Izabella Rodzik*

Adres autorki:

Mgr Anna Girdwoyń  
Centralne Laboratorium  
Instytutu Historii Kultury Materialnej PAN  
ul. Długa 24, 00-238 Warszawa