

KÖZÉPKORI MÁZAS KERÁMIÁK VIZSGÁLATA

I

V. LÁSZLÓ-KORI KÁLYHACSEMPE-CSOPORT

A budai vár kerámiai anyagának feldolgozása során legfontosabb feladat az ásatási munkálatoknál felszínre került típusok korrendi és műhely szerinti csoportosítása. A feldolgozás alatt álló XIV. és XV. századi típusok között sikerült elkülöníteni az V. László-kori kályhacsempéket. Ez utóbbi csoport 12 fajta csempetípusa valószínűleg egy mester munkája és egy kályhához tartozhatott.¹

Az azonos stílussajátságokat mutató csempesorozatban a zöldmázás példányok mellett vöröses barna mázú párkányecsempék is előfordulnak, feltehető, hogy ezek is ugyanannak a kályhának a részei. Az egyik zöldmázás csempetípusból két fajta azonos kiképzést és formát mutató variációt találtunk, a kettő közötti különbség abban mutatkozik, hogy az egyik variációnál a plasztikus részletek elmosódottabbak, máza pedig kékesebb zöld árnyalatú.

Meg kellett tehát vizsgálni azt a kérdést, hogy a hasonló megjelenésük alapján egy kályhához kapcsolt csempetípusok formai egyezéseik mellett mutatnak-e olyan fizikai és kémiai, vagy optikai úton meghatározható egyezést vagy eltérést, amelynek alapján közös vagy eltérő eredetük bizonyítható lenne.

A MINTÁK LEÍRÁSA

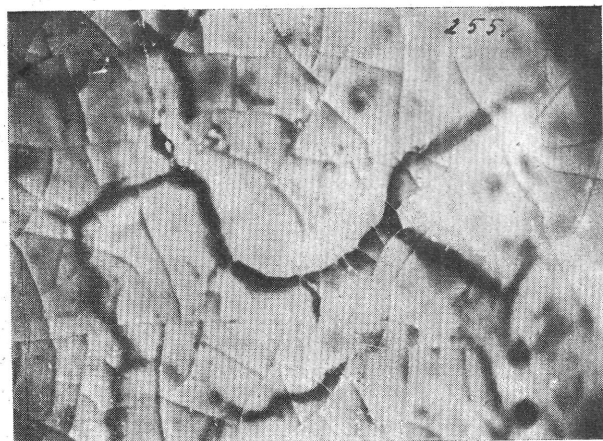
1. sz. minta: zöldmázás, dongáshátú, négyzetes csempe, áttört előlappal. Szélesen horonyolt keretét mindkét oldalon egy-egy kúszólevelekkel díszített vimberga tagolja, alul egy-egy címeres konzollal. Magassága 27 cm, szélessége 22,5 cm. A csempét borító máz színe kissé sárgás, meleg árnyalatú zöld (l. a 255. oldalon levő 76. képet).

A mázas felület legnagyobb részét ma is fényes, zöld, átlátszó máz alkotja. A máz és az alatta fekvő engoberéteg repedezett volta szabad szemmel is jól kivehető. Az 1. képen ráeső fényben 15-szörös nagyításban látható a csempe mázas felülete. A hajszálrepedéses máz alatt a felvételen jól megfigyelhetők alapanyagának — engoberétegnek — a mázrepedéseknél sötétebb, S alakú repedései. A felvételen több lágy kontúrral határolt sötétebb folt látható, ezek a mázban egyenlőtlenül elosztott, kellően fel nem tárodott rézoxidszemcséktől származnak. A csempét borító mázat egyes helyeken a szivárgó vizek erősen megtámadták. A máz felülete ezeken a helyeken gyengén irizál, fémfényű, foltos, felületének korróziója miatt fedőhatású. A hajszálrepedések mentén a máz ma már több helyen a cserépig lepusztult.

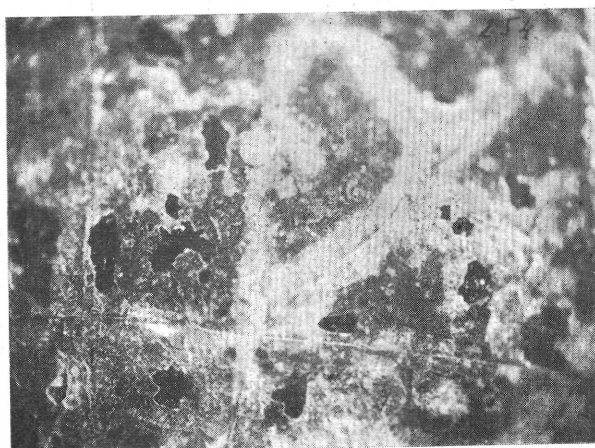
A 2. képen ráeső fényben 15-szörös nagyításban látható a mázas felületnek egy erősen megtámadt, feltöredezett része. A felvételen fehér színű részek az eredetileg vörös színű cserepet mutatják, amely a hajszálrepedések mellett lepusztult máz helyén látszik.

1a sz. minta az 1. sz. kályhacsempe hátsó mázaslapjáról való, s így a fentiekben elmondottak erre is jellemzőek. Az 1. sz. mintánál látható masszarepedések azonban ezeken a mintákon nem voltak láthatók.

4. sz. minta: barnamázás párkányecsempe, pálcá-, lemez- és horonytagokból összetett felső rész alatt vakmérműves kiképzésű körbe írt négykarélyok sorával. A csempét borító máz színe élénk sárgásbarna, felülete szabad szemmel alig kivehető sűrű hajszálrepedés-hálózattal



1. kép. Az 1. sz. minta zöldmázos felülete.
N = 15×



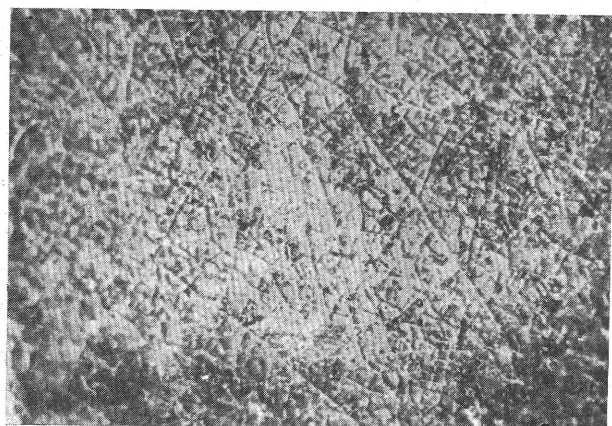
2. kép. Az 1. sz. mintát borító feltöredezett zöldmázos felület. N = 15×

borított. A 3. képen látható felvétel ráeső fényben 25-szörös nagyításban készült a 4. sz. minta mázas felületéről. A mázban kellően fel nem tárodott vasoxidszemcsék elszórt fekete pontok alakjában látszanak (l. a 263. oldalon levő 87. képet).

4a sz. minta: barnamázos sarokcsempe, az 1. sz. minta csempéjének variációja. Bal oldalát az 1. sz. minta elfelezett csempéje adja, jobb oldalát hasábalakú sarokrész képezi, lapos átlósan bevágott díszítésű mintával. Méretei az 1. sz. csempe méreteivel egyeznek.

4b sz. minta: barnamázos párkánycsempe, a 4. sz. típus sötétebb színű töredéke.

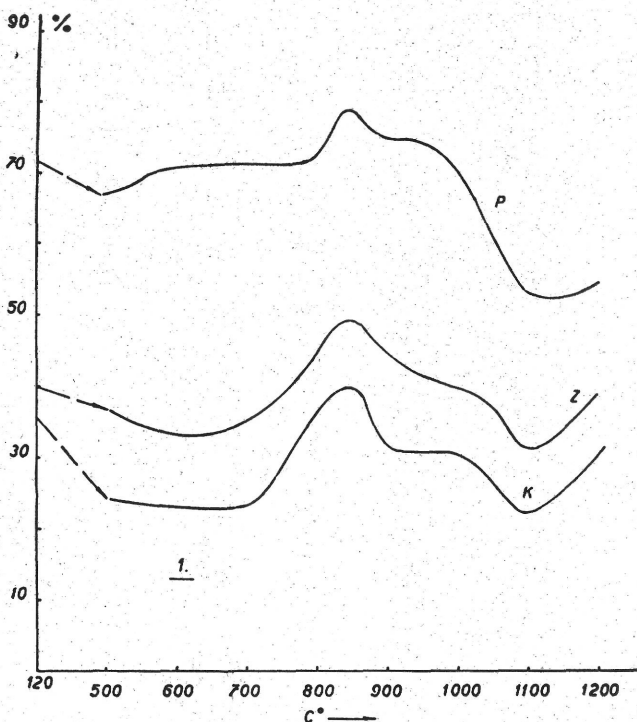
26. sz. minta: zöldmázos, dongáshátú, téglalap alakú kályhacsempe áttört előlappal. Mindkét oldalon féloszlopocskák és felettük baldachinos fiálé keretezi, feljebb egy-egy gyámkőszerűen elhelyezett szakállas fej felett csavarodó kúszólevelek sora. A középrészt, orrtagokkal ellátott számárhátív tölti ki, az 1. sz. mintához hasonlóan hátából félköríves záródású három ablak emelkedik, áttört halhólyagos ráccsal. A csempén levő plasztikus ornamentális és figurális díszítések mindenütt elmosódtak, lágyak, azokon a helyeken is, ahol a máz szemmel láthatólag vékony rétegben fekszik. Ezt a csempetípust eddig csak rajzban rekonstruálhattuk. A csempét borító máz színe kékesebb, mint az 1. sz. és az 1a sz. mintáké. A mázas felület legnagyobb része fénytelen, zsírfényű és fedőhatású. Az aránylag fényesebb részein sem éri el az 1. sz. zöld máz fényét. Szemmel alig észlelhető hajszálrepedésekkel borított. A 4. kép ráeső fényben 15-szörös nagyításban mutatja a kékeszöld zsírfényű mázfelület egy részét. A máz egyes helyeken feltöre-



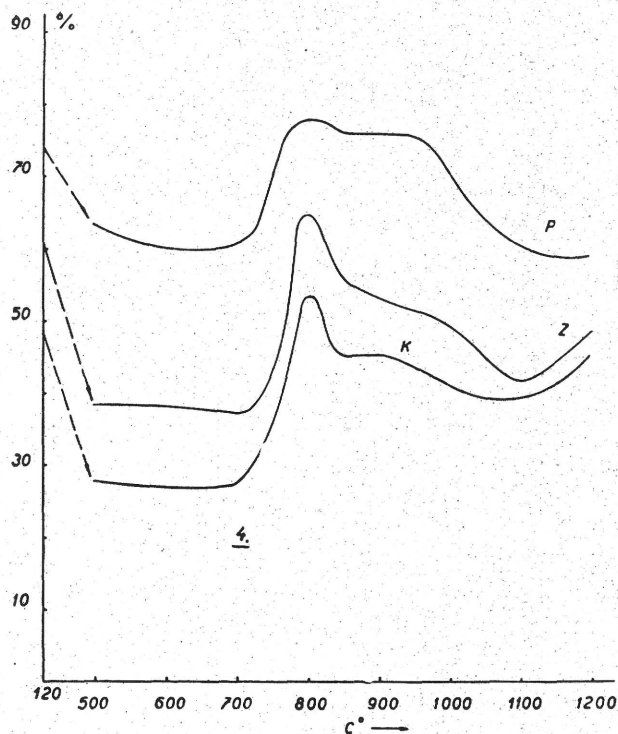
3. kép. A 4. sz. barnamázos minta felülete,
N = 25×



4. kép. A 26. sz. fedőhatású kékeszöld mázas minta felülete, N=15×



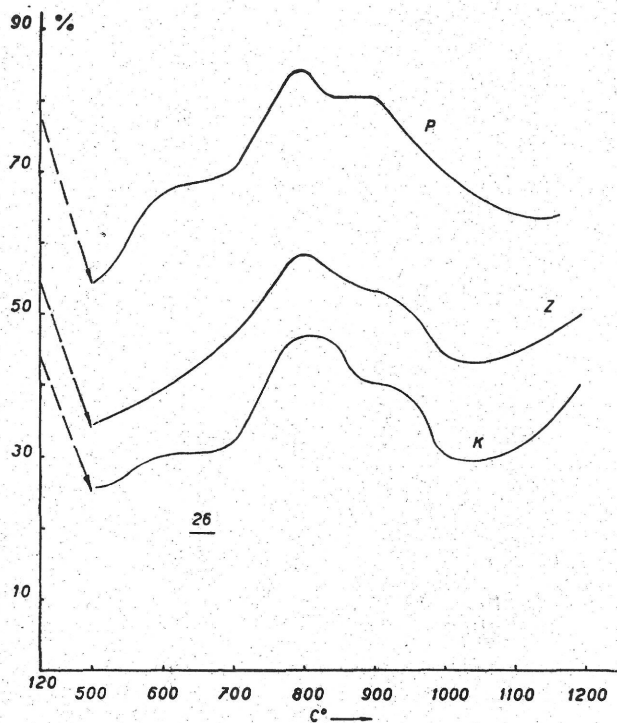
5. kép. Az 1. sz. minta alapanyagának színváltozása az újraégetés alkalmával



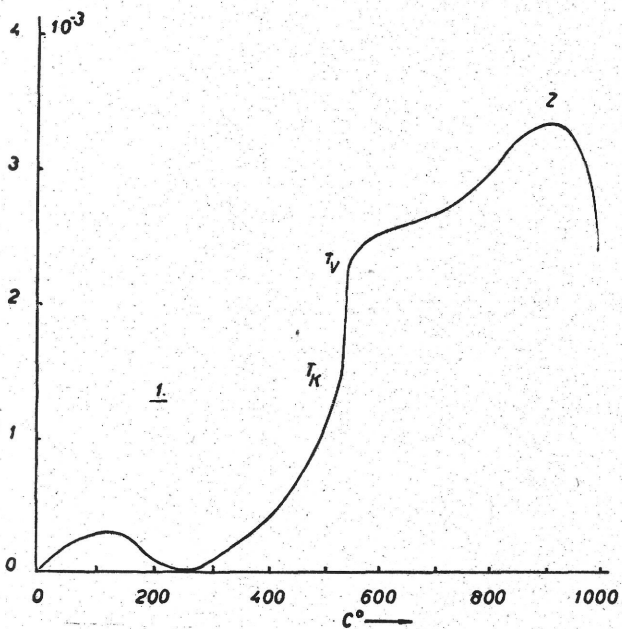
6. kép. A 4. sz. minta alapanyagának színváltozása az újraégetés alkalmával

dezett, lepattogzott, de olyan nagymérvű lepusztulást sehol sem mutat, mint azt az 1. sz. minta egyes darabjainál tapasztaltuk (2. kép).

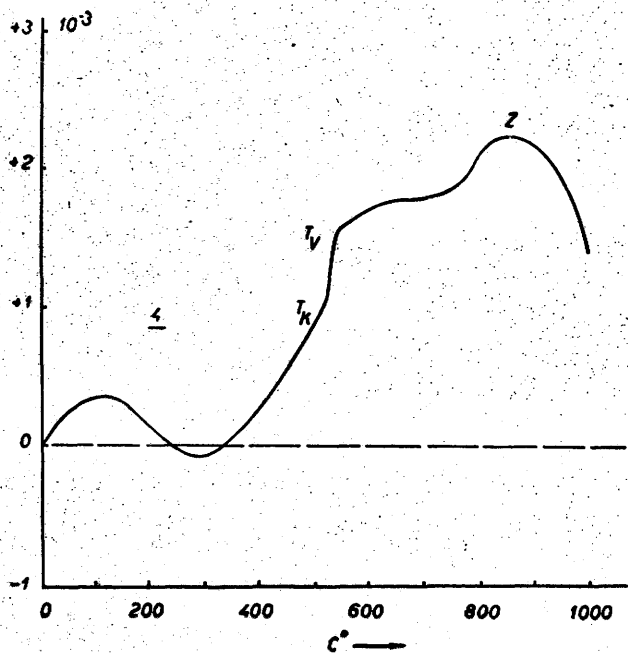
26a sz. minta: az 1. sz. mintához hasonló fényes zöld mázzal borított. Díszítésének jellege a 26. sz. csempéével azonos, azonban a díszítmények nincsenek elmosódva, a részletek tiszták.



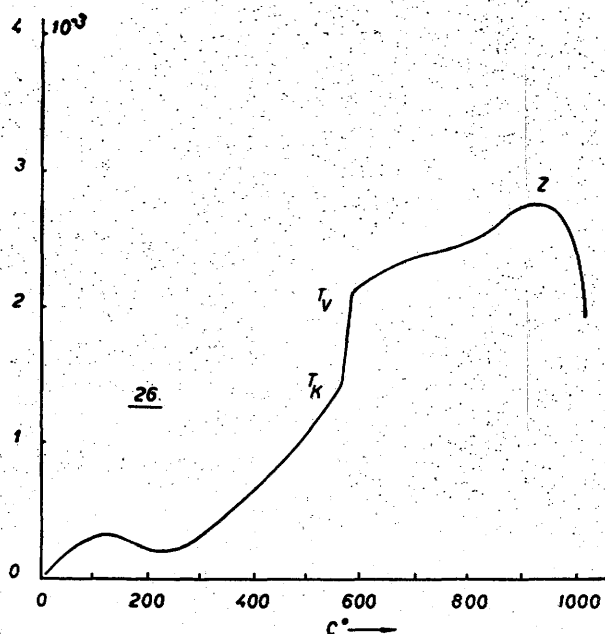
7. kép. A 26. sz. minta alapanyagának színváltozása az újraégetés alkalmával



8. kép. Az 1. sz. minta alapanyagának hőtágulási görbéje



9. kép. A 4. sz. minta alapanyagának hőtágulási görbéje



10. kép. A 26. sz. minta alapanyagának hőtágulási görbéje

Így a 26. sz. csempe tehát a 26a sz. mintának részleteiben elmosódottabb másolata (l. a 257. oldalon levő 79. képet).

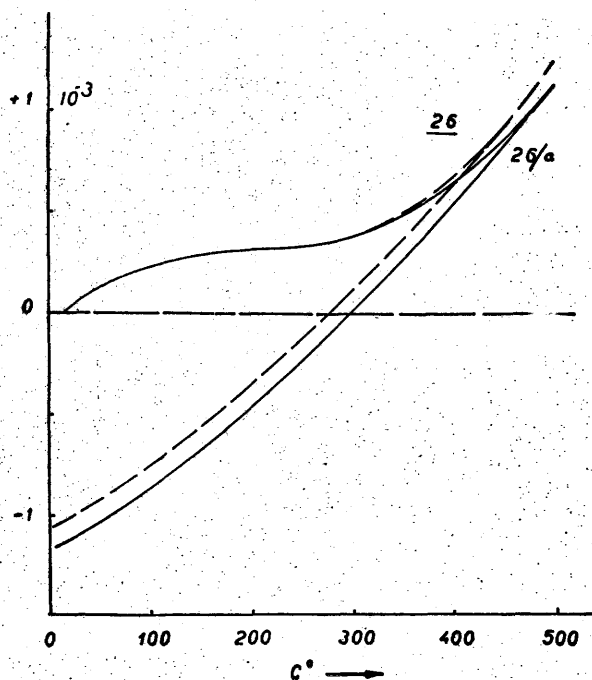
KÉMIAI VIZSGÁLATOK

A CSEMPE ANYAGÁNAK KÉMIAI ELEMZÉSE

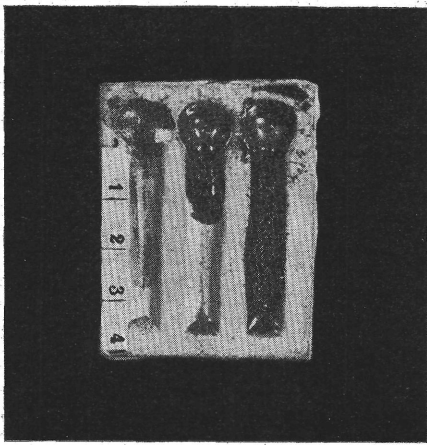
Az égetett kerámiai készítményeken végzett kémiai elemzések sajnos semmit sem mondhatnak a felhasznált agyagok (kerámiai masszák) égetés előtti fizikai tulajdonságairól vagy ásványi összetételéről. Fokozottabban áll ez abban az esetben, amikor ásatási anyagokról van szó. A szivárgó vizek hatására oldódási és hidratációs folyamatok, oxidációs és redukációs hatások, valamint adszorpciós jelenségek a cserép anyagában jól megfigyelhető változásokat idéznek elő.

Mindezek ellenére az égetett kerámiai masszákon végzett kvantitatív kémiai elemzések, más kémiai és fizikai vizsgálatokkal közösen, igen értékes adatokat nyújthatnak.

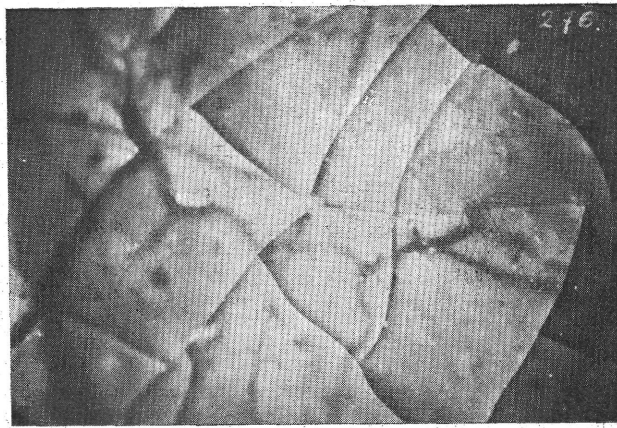
Az elemzések alapján a kályhacsempék kémiai összetétele sok hasonlóság mellett számos eltérést mutat. Közel azonos eredményt adnak a 26. sz. zöldmázás csempe darbjain végzett kémiai elemzések, már nagyobb eltérés mutatkozik a 4. sz. minta egyes darbjai között. A legnagyobb eltérést az 1. sz. minta különböző darbjainak kémiai összetétele mutatja. A kémiai elemzések a 26. sz. minta kivételével azt mutatták, hogy a csempék alapanyaga erősen heterogén.



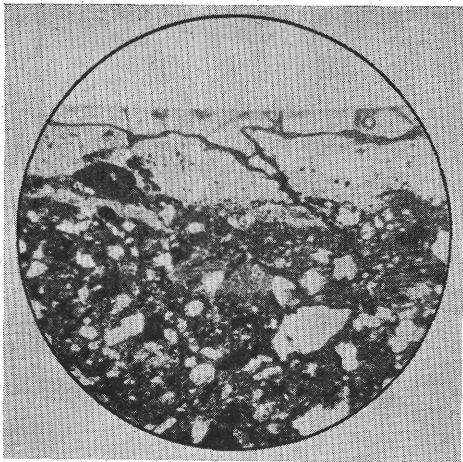
11. kép. A 26. és 26a sz. minta hőtágulási görbéje hevítés és hűlés alkalmával



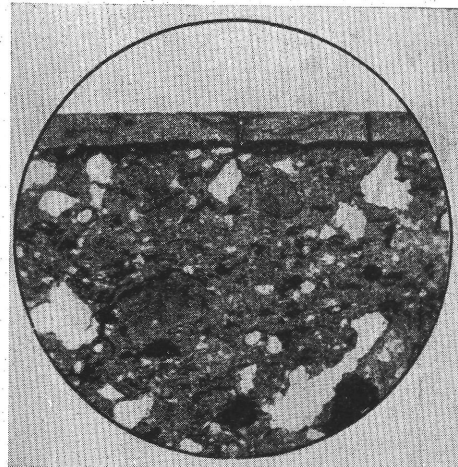
12. kép. A vizsgált mázak olvadása
750 C°-nál



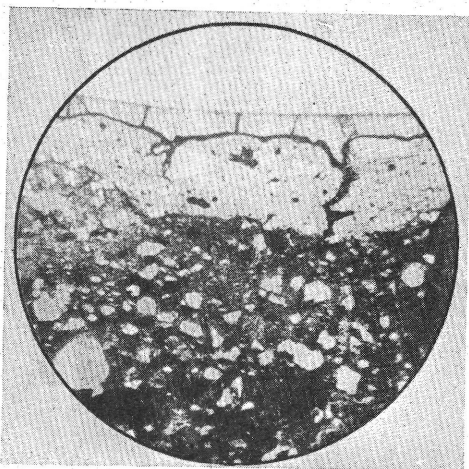
13. kép. A 26. sz. minta mázas felülete az újraégetés
után. N = 15×



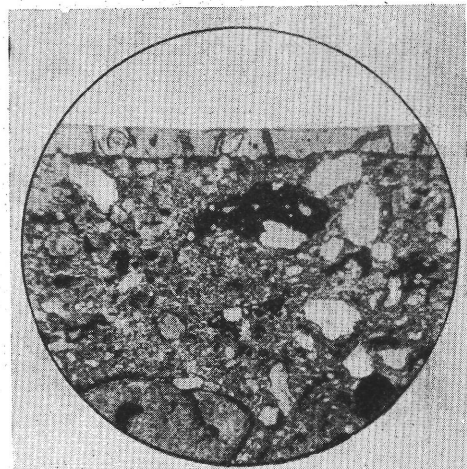
14. kép. Az 1. sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. N = 50×



15. kép. Az 1a sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. N = 50×



16. kép. A 26a sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. N = 50×



17. kép. A 4. sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. N = 50 ×

I. táblázat

Minták jelzése	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Izz. vesz.	SO ₃
1. sz.	64,74—73,12	19,66—20,62	4,16—8,13	0,70—1,10	1,11—1,34	0,87—0,92	0,84—1,42	0,18—0,40
4. sz.	63,67—66,90	20,49—24,20	5,04—8,51	0,81—1,20	1,69	0,97—1,01	1,16—1,52	0,15—0,22
26. sz.	58,80—59,46	25,75—26,72	6,18—9,63	0,67—1,15	1,63—1,86	1,05—1,70	1,77—2,74	nyom. 0,10

A MÁZAK KÉMIAI ELEMZÉSE

A mázakon végzett kémiai elemzések az égetés alatt végbement átalakulások miatt pontos képet soha sem adhatnak azok égetés előtti állapotáról. Mivel az ólmos mázak erősen feltárják az égetés alatt a cserepet, az általában vékony, 200—300 mikron vastag mázrétegek összetétele rendszerint erősen megváltozik. Az ásatások során felszínre kerülő kerámiai készítményeknél a szivárgó vizeknek a mázakra gyakorolt oldó hatása is — különösen savakban könnyen oldódó ólmos mázagnál — számottevő lehet (2. kép).

Mivel az ásatási anyagoknál a mázak összetételének, főleg kiindulási alakjának a meghatározása, ha azok vékony rétegben fekszenek a cserépen, sok bizonytalansággal jár, vizsgálatainkhoz csak igen vastag mázréteggel fedett cserépdarabokat használhattunk.

Kivételesen sikerült néhány mintán olyan vastag mázrétegeket találni, amelyekről kitűnt, hogy összetételükben tömegükhöz képest az említett égetés alatti feltáródás, illetőleg az utólagos oldódás csak lényegtelen változást idézett elő.

Az 1., 4. és a 26. sz. mintákat borító mázából sikerült elemzési célokra alkalmas máz-mintákat venni. A kémiai elemzések eredményét a II. táblázat mutatja :

II. táblázat

Minták jelzése	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	PbO	CuO	TiO ₂	CaO	MgO
1. sz.	18,50	ny.	0,96	76,70	3,38	—	ny.	ny.
26. sz.	18,10	ny.	2,40	76,20	2,26	ny.	ny.	—
4. sz.	22,50	4,10	7,30	65,85	—	—	—	ny.

A közölt adatok szerint a mázak mind igen magas ólomtartalmúak. Hasonlatosak a ma is használt fazekasmázakhoz. Lényegében mindegyik alapja egy két komponensből — ólomoxidból és kovasavból — álló szintelen átlátszó máz (alapmáz), amelyben még az elemzés szerinti mennyiségben színező fénoxidok (CuO és Fe₂O₃), valamint szennyezések vannak.

Feltűnően hasonló a 26. és az 1. sz. zöld máz alapmázának az összetétele. A kékeszöld színű, helyenként fedőhatású máz, amely a 26. sz. mintát borítja, az 1. sz. fényes zöld máztól az elemzési adatok szerint alig tér el.

A rézzel készült mázak színe nagymértékben függ az alapmáz összetételétől. Mivel jelen esetben a két máz összetétele lényegében azonos (II. táblázat), a mázak színbeli eltéréseinek okát magában a rézoxidban kell keresni. A rézoxid a legkülönbözőbb komplex és egyszerű ionos alakban oldódik a mázakban.² Kísérleteink mutatták, hogy a cuproxid fűzőld, a cuproxid kékeszöld színt adhat ugyanazon ólmos mázban.

A rézoxid előállítását fazekasaink még napjainkban is oly módon végzik, hogy vörösréz darabokat mázatlan edénybe helyezve az áruval egyszerre kiégetnek. Vizsgálataink azt mutatták, hogy az így készített rézoxid, mivel az oxidáció rendszerint nem megy tökéletesen végbe, cupri és cuproxid keveréke. A fazekasok által használt rézoxidban, amelyet a fenti módon maguk készítenek, átlagosan 65—70% cuproxid van, ami kísérleteink szerint már elég az alkálimentes ólmos mázakban is a kékes árnyalatok előidézésére.

Az 1. és a 26. sz. mintákon levő mázak színbeli eltérése tehát a bevitt réz oxidációjával van összefüggésben.

A 4. sz. mintát borító barna máz nemcsak színben tér el az előbbiektől. Ebben a mázban számottevő mennyiségben szerepel a másik két mintánál legfeljebb csak nyomokban levő alumíniumoxid.

Számítások alapján feltehető, hogy az ólomoxid és kovasav aránya mindhárom máznál eredetileg azonos volt. Másszóval az 1, 26. és 4. sz. mázak készítésénél ugyanabból az átlátszó alapmázból indultak ki, s azok így csak a színező fémoxidok minőségében, illetőleg a 4. sz. mintánál a mázhoz adott kaolinban különböznek egymástól.

FIZIKAI VIZSGÁLATOK

AZ ÚJRAÉGETÉSKOR FELLÉPŐ SZÍNVÁLTOZÁS VIZSGÁLATA

Az anyagok különösen oxidáló égetés folyamán jellegzetes színváltozást mutatnak, amely a bennük végbemenő fizikai és kémiai átalakulásoknak a következménye.

Az egyszer már kiégett agyagoknál, kerámiai masszánál is tapasztalható, hogy újraégetésük során megváltozik a színük. Ez a cserép anyagában az első égetés óta bekövetkezett átalakulások, az idők folyamán benne felhalmozódott anyagok, az új égetés alatt bekövetkező oxidáció vagy redukció, főleg az előző égetés hőfokán túl tapasztalható olvadákhőképződés következménye.

A minták újraégetése 150–1200 C° között történt.

Az 1, 4. és 26. sz. minták alapanyagának színváltozását oxidáló tűzben való újraégetés után Pulfrich-féle fotométerrel határoztuk meg, vörös, kék és zöld színszűrőkkel. Etalonként baritlemezt használtunk, amelynek fényvisszaverőképessége 84%.

A vizsgálatnál kapott értékeket a III. táblázat és az 5, 7. kép szemlélteti.

A vizsgálat során nyert, a III. táblázatban közölt adatokból felvett görbék sok hasonlóságot mutatnak. 500 C°-nál minden mintánál mélypontot látni. A kezdeti szín tompulása az időközben felhalmozódott szerves anyagok elszénesezésének a következménye. Legerősebben jelentkezik a 4., ill. a 26. sz. mintánál. 800 C° körül mindhárom minta mind vörös, mind kék és zöld színben maximumot mutat, majd egy hosszabb-rövidebb egyenes szakasz következik. 1100 C° után mindhárom mintánál a kék és zöld színekre nézve az értékek növekednek.

III. táblázat

Minták jelzése	Szín-szűrő	120	500	600	700	800	850	900	950	1000	1100	1200 C°
1. sz.	P	71,6	67,0	70,7	71,0	72,3	78,2	75,0	74,0	71,7	51,5	62,4%
	Z	40,0	37,0	38,7	35,0	43,0	49,0	44,5	42,5	40,0	30,5	38,6%
	K	35,5	24,5	23,0	23,0	35,7	39,3	31,5	31,3	31,7	22,0	29,5%
4. sz.	P	74,1	63,5	60,0	60,0	79,0	76,0	77,5	77,5	70,3	61,2	59,0%
	Z	60,0	38,0	37,0	37,0	65,0	55,3	53,8	52,2	49,5	42,5	49,5%
	K	48,3	27,0	27,0	28,0	53,5	45,3	45,2	43,6	41,4	39,5	45,2%
26. sz.	P	77,7	53,5	67,0	70,0	84,7	80,7	80,8	75,1	70,0	64,0	65,0%
	Z	54,0	33,5	39,0	47,0	58,5	55,0	53,0	50,5	44,5	44,5	50,5%
	K	43,5	25,0	29,5	32,0	47,7	45,2	40,3	38,5	30,0	31,0	41,5%

DILATOMÉTERES VIZSGÁLATOK³

Az égetett kerámiai masszák, agyagok, újraégetésük alkalmával jellegzetes hőtágulást mutatnak. Éppen ezért összehasonlító vizsgálatokhoz igen alkalmasnak látszott a már más szempontból is tanulmányozott 1, 4. és 26. sz. minták hőtágulási viszonyait a hőfok függvényében meghatározni.

A vizsgálat céljára a csempék alapanyagából 50 mm hosszú, 3×3 mm keresztmetszetű próbatesteket csiszoltunk ki. Az eredeti mérethez viszonyítva a növekedés (+ értékek) a 0-vonal felett, a csökkenés (– értékek) a 0-vonal alatt van a rajzokon feltüntetve.

A 8. kép az 1. sz., a 9. kép a 4. sz., és a 10. kép a 26. sz. minta hőtágulási görbáját mutatja.

Mindhárom anyagra jellemző a kezdetben bekövetkező méretcsökkenés, az 550–580 C° között bekövetkező gyors méretnövekedés és a 800 C° felett meginduló méretcsökkenés.

Az 1. sz., fényes zöld mázzal fedett kályhacsempéből vett mintánál a kezdeti méretcsökkenés 100 C°-nál indul meg és a görbe kb. 240 C°-nál éri el a minimumot. Mértéke a 4. sz. mintánál kisebb, a 26. sz. mintánál tapasztalt értéknél nagyobb (8. kép).

A 4. sz., fényes, sárgásbarna mázas kályhacsempéből vett mintánál hasonlóképpen 100 C° körül kezdődik, kb. 300 C°-nál éri el a minimumot, mértéke a három minta közül a legnagyobb (9. kép).

A 26. sz. minta csoportjába tartozó kékeszöld mázzal fedett kályhacsempe töredékek közül mindegyikre jellemző, hogy az előző (1. és 4. sz.) mintáknál is jelentkező kezdeti méretcsökkenés bár megvan, de lényegesen kisebb mértékben.

A már az előző vizsgálatokban is szerepelt 26. sz. mintánál a kezdeti méretcsökkenés minimuma kb. 230 C°-nál észlelhető. E csoportba tartozó más mintáknál, mint pl. az I–26. sz. kályhacsempetöredékből vett próbatesteknél a kezdeti méretcsökkenést jelző hullám néha egészen ellaposodik (11. kép).

A 26. sz. minta variációjának (26a sz.) fényes melegzöld színű mázzal borított csempetöredékéből vett minták a 26. sz. minta csoportjába tartozó töredékekkel azonos dilatogramot adnak.

A jobb összehasonlítás céljából a 11. képen egymás mellett mutatjuk be a 26. sz. kékeszöld mázzal fedett és a fényes zöld mázzal borított 26a sz. minta dilatogramját. Az ábrán jól látható, hogy a két dilatogram fedi egymást!

Mivel sem az előző vizsgálat alkalmával kihevített próbatesteken végzett újabb felvételeken, sem a lehülési görbéken a mindhárom mintánál jelentkező kezdeti hullám *nem mutatkozik*, a *folyamat nem reverzibilis*.

Valószínűnek látszott, hogy a dilatométeres vizsgálatoknál az első égetés alkalmával jelentkező kezdeti nem reverzibilis méretcsökkenést a cserép anyagába beépülő víz okozza. A feltevés igazolására mindhárom mintát 24 óráig 12 atmoszféra nyomáson autoklávba tartottuk. Az autoklávban kezelt próbatesteket ismét az előzőkhöz hasonlóan dilatométeres vizsgálatnak vetettük alá. A dilatogramok a feltevést igazolták. A magasnyomású és hőmérsékletű víz hatására a cserép anyagában mindhárom mintánál hidratációs folyamatok mentek végbe, hasonlóan ahhoz, amit a szivárgó vizek okoztak igen hosszú idő alatt, amíg a kályhacsempék föld alatt feküdtek.

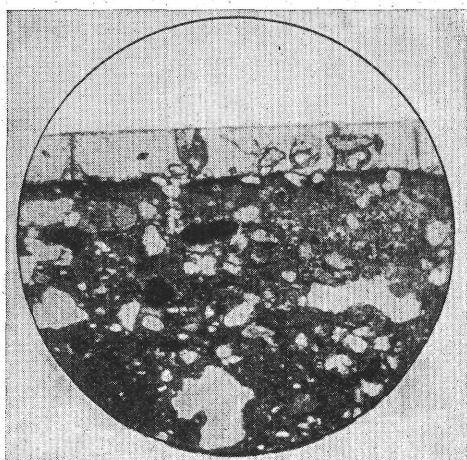
Az autoklávban kezelt mintáknál a felhevítéskor tapasztalható kezdeti méretcsökkenés minden mintánál az eredetnél nagyobb és kb. egyenlő méretű. Mivel az azonos autoklávos kezelés után a hidratáció minden mintánál egyenlő mértékű, az eredetileg különböző nagyságban jelentkező kezdeti méretcsökkenés nem egyenlő mértékű hidratációra mutat. Tekintve, hogy a vizsgált kályhacsempe töredékek lelőhelyei közel voltak egymáshoz, fel kell tételezni, hogy a 26. sz. és a 26a sz. minták darabjai egy időben, de a többi mintánál később kerültek a föld alá.

Az autoklávban kezelt próbatestek lehülési görbájén, illetőleg további ismételt égetéseknél a kezdeti méretcsökkenést jelző hullám ismét elmarad.

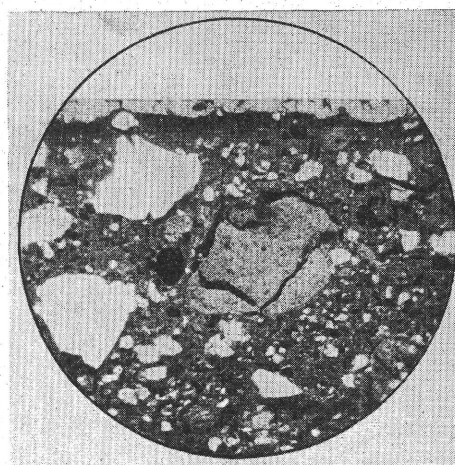
Ha a próbatesteket 25 C° hőmérsékletű vízben tartottuk az első égetés után, még 72 óráig áztatás után sem jelentkezett az újabb dilatométeres vizsgálat alkalmával a méretcsökkenést jelentő kezdeti hullám.

Eddig csaknem minden ásatási anyagon végzett dilatométeres vizsgálatnál mutatkozott az említett kezdeti méretcsökkenést jelentő hullám, amely autoklávos kezeléssel reprodukálható volt.

Az 550–580 C° közötti méretnövekedés, amely a 8–10. képeken jól megfigyelhető, a β - α kvarc átalakulás következménye. A lépcső nagyságából (TK és TV pontok) következtetve az 1. sz. minta kvartertartalma a legnagyobb. A dilatogramokból megállapítható, hogy a minták-



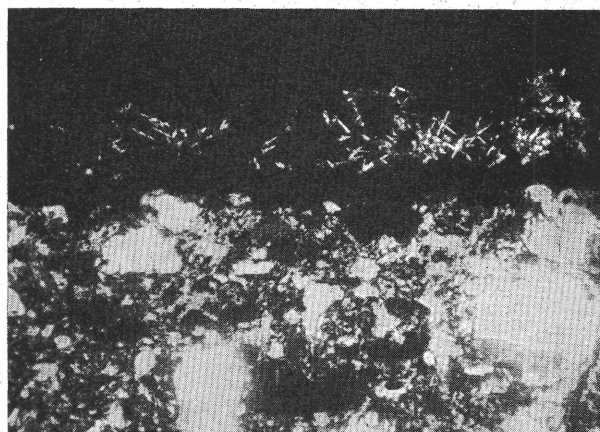
18. kép. A 4a sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. $N = 50 \times$



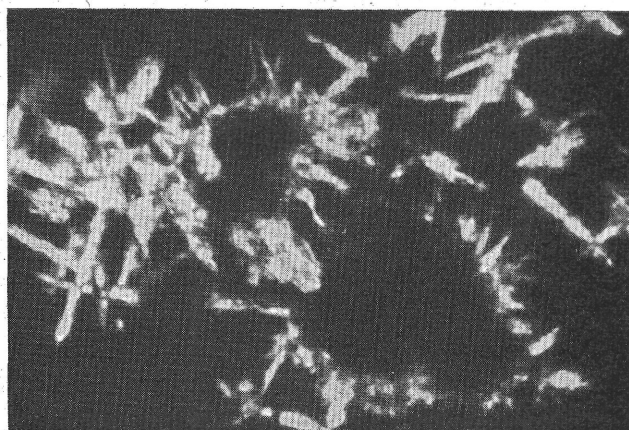
19. kép. A 4b sz. mintáról készült kereszt-
csiszolat. $N = 50 \times$



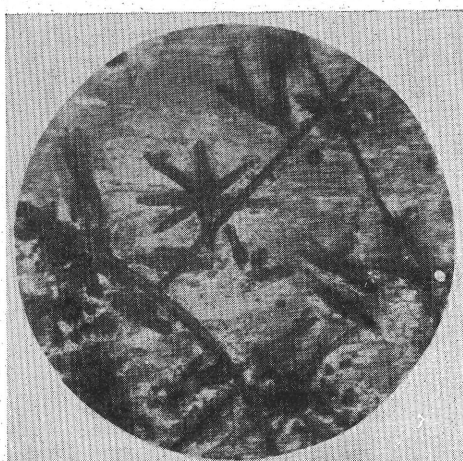
20. kép. Az 1. sz. minta mázrétegéről készült kereszt-
csiszolat X nikolok között. $N = 120 \times$



21. kép. A 4. sz. mintáról készült keresztcsiszolat
X nikolok között. $N = 120 \times$



22. kép. A 21. kép felnagyított részlete



23. kép. A 4. sz. máz felületén levő
kristályképződések ráeső fényben

ban levő szabad kvarc β kvarc formájában van jelen, tehát sem γ tridimit, sem β kristobalitet nem tartalmaznak.

A 800 C° feletti méretcsökkenés a minták zsugorodásával van összefüggésben. Mivel a műszer nem elhanyagolható nyomást gyakorol a vizsgálat alatt a próbatestekre, a minták zsugorodása valamivel hamarabb mutatkozik, mint ahogy az különben bekövetkezne.

A MÁZAK OLVADÁSI VISZONYAINAK VIZSGÁLATA

A mázak olvadási viszonyainak, viszkozitásának vizsgálatára, ha viszonylagos értékekre van szükség, jól bevált az Endell és Wens-féle viszkoziméter, amelyet vizsgálatainkhoz mi is alkalmaztunk. A viszkoziméter lényegében egy hornyokkal ellátott kerámiai anyagból készült lap. A vizsgálandó mázak a hornyok felső végén levő félgömb alakú mélyedésekbe kerülnek. A félgömb alakú mélyedésekből a megolvadó mázak a 12. képen látható módon a csatornában lefolynak. Ilyen módon megvizsgáltuk az 1, 4. és 26. sz. mintákat borító mázakat. Az égetést elektromos kemencében végeztük, percenként kb. 4 C° hőmérsékletemelkedés mellett.

A 12. kép 750 C° hőmérsékleten mutatja a három máz olvadási viszonyait. Az 1. sz. zöld máz 720 C°-nál már olvadni kezd, 750 C°-nál hirtelen híg folyós lesz, s a horonyban végigfut. A 26. sz. máz ugyanilyen körülmények között csak 15 mm-t folyt le, a 4. sz. máz csak az olvadás kezdeti jeleit mutatja. 800 C°-nál az 1. sz. és a 26. sz. mázak egyaránt végigfutottak a csatornákon és a viszkoziméter alatt vékony rétegben szétterültek. A 4. sz. mintát borító barna máz csak 900 C°-nál érte el a csatorna alját, tehát a két zöld máznál lényegesen keményebb. 850 C°-nál csak hat órai égetés után adott tükörfényes felületet. A 12. képen egy osztás megfelelő 1 cm-nek, balról az első a 4. sz., utána a 26., majd az 1. sz. csempét borító mázak láthatók.

A kémiai elemzés eredménye alapján számított adatok szerint összeállított fenti mázak olvadási viszonyai, ha azokat lefritteltük, az eredeti mázakkal hasonló olvadási viszonyokat mutattak.

Megkíséreltük az 1, 4. és a 26. sz. mázas kályhacsempék darabjait újraégetni. Az 1. sz. mintát borító fűzöld máz színe az újraégetés után nem változott meg, az újraégetett darabon a repedések csak szórványosan látszottak. A 26. sz. mintát borító kékeszöld, helyenként fedőhatású máz újraégetve elvesztette fedőhatását, színe melegebb árnyalatú zöld lett. A csaknem átlátszóvá vált mázréteg alatt láthatóvá lettek az alul fekvő engoberéteg repedései. A 13. képen 15-szörös nagyításban ráeső fényben mutatjuk az újraégetett 26. sz. mintát borító zöldmázas felületet. (Az eredeti felületet a 4. kép szemlélteti.) A felvételen néhány fel nem táródott rézoxidszemese látszik sötét foltok alakjában.

MIKROSZKÓPI VIZSGÁLATOK

A vizsgálat célja részben a mázas felületű kályhacsempék alapanyagának, részben a csempéket borító máznak tanulmányozása volt. Elsősorban a már eddigiekben szerepelt 1, 4. és 26. sz. mintákat vettük vizsgálat alá. Vizsgálatainkat azonban kiterjesztettük az 1a, 4a, 4b és a 26a sz. kályhacsempék darabjaira is.

A vizsgálatokat általában áteső fényben végeztük, kivéve a 23. képen látható felvételt, amely ráeső fényben készült. A kályhacsempék anyagának tanulmányozására az aránylag kis nagyítások ($N = 50 \times$) bizonyultak a legalkalmasabbnak.

A kályhacsempékből készített vékony csiszolatokon végzett vizsgálatok sok hasonlóságot mutattak. A csempék alapanyagának színe áteső fényben vörösbarna, a barna mázzal fedett daraboknál kissé sárgás. Minden minta alapanyaga sok legömbölyödött szélű kvarcsczemcsét tartalmaz, ezek között mindenütt megtalálhatók az éles fekete kontúrral határolt samottszemek is. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a kályhacsempék alapanyaga mikroszkópi vizsgálatok alapján nem különíthető el (14, 19. kép).

A keresztcsiszolatokon jól megfigyelhető, hogy a zöldmázas kályhacsempék (1, 1a, 26. és 26a sz. minta) közös jellemzője: első díszített részük mindig fehér engoberéteggel borított, hátsó, ívelt kiképzésű lapjuk azonban nem. Az engobozott homloklapokról készült csiszolatokat a 14. és a 16. kép mutatja, az engobe nélküli hátsó oldalt a 15. képen látható csiszolat szemlélteti.

A barna mázzal borított darabokra jellemző, hogy sohasem engobozottak, amint ez a közölt csiszolatokon jól megfigyelhető (17–19. kép).

Mind az 1., mind a 26. és 26a sz. mintáknál az engoberétegek mindig repedezettek, vastagságuk 100–500 mikron között változik, a repedések ferde irányúak, és a felületen S alakúak (1, 13–14., 16. kép). A repedések, amint a csiszolatokon jól megfigyelhető, mindig csak az alapanyagig tartanak.

Az 1, 1a, 26. és 26a sz. csempéket borító mázak színe a mikroszkópi csiszolatokon egyformán melegzöld.

Mindezek a mázak számos fel nem tárt rézoxid és kvarcsezemcsét tartalmaznak. A legtöbb kvarcsezemcse található az 1. sz. mintát borító mázban, a 26a mintánál van a legkevesebb.

A barna mázak a mikroszkópi csiszolatokon áteső fényben kissé zöldes színűek. Minden barna máz tartalmaz kvarcsezemcséket. Legtöbb fel nem tárt kvarcsezemcsét a 4a, legkevesebbet a 4b sz. csempét borító máz tartalmaz. A fel nem tárt vasoxidszemcsék főleg a 4. sz. csempén levő mázban vannak. A vasoxidszemcsék körül — különösen X nikolok között — jól megfigyelhető tűkristályok alakultak ki (20. kép). Hasonló optikai jelleggel bíró kristályok minden barna színű mázban X nikolok között helyenként észlelhetők, méretük azonban kisebb, a tűkristályok hossza sohasem haladja meg az 5–7 mikront.

A 4. sz. minta mázának felületén pálcika alakú, helyenként centrált elrendezésű kristályokat lehet észlelni. Ilyen felületi kristályosodást semmilyen más mintánál nem tapasztaltunk (23. kép).

A mikroszkópi vizsgálatok tehát azt mutatják, hogy az egyes csempéket borító mázak, sok hasonlóságuk ellenére, jól elkülöníthetők egymástól.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk több V. László-kori kályhacsempe alapanyagát és mázáat, abból a célból, hogy összetartozásuk, közös vagy eltérő eredetük bizonyítható legyen. A kérdés eldöntésére a kályhacsempék alapanyagának és az azokat borító mázaknak meghatároztuk a kémiai összetételét. Megvizsgáltuk a csempék alapanyagának újraégetésekor a hőfok függvényében mutatkozó színváltozását, dilatációs sajátságait, a mázak olvadási viszonyait. A mikroszkópi vizsgálatokhoz a mázas kályhacsempékről számos keresztcsiszolatot és demonstrációs, valamint a jobb kiértékelhetőség céljából több fotografikus felvételt készítettünk.

A kémiai és fizikai, valamint mikroszkópi vizsgálatok értékelése után megállapítható, hogy a mázas kályhacsempe töredékek alapanyaga igen sok hasonlóságot, illetőleg egyezést mutat. A csempéket borító mázak hasonlóan sok közös vonást mutatnak, de ezeken belül jellegzetes eltérések is vannak.

A vizsgálatok alapján bizonyítottnak látszik az a feltevés, hogy az összes kályhacsempe töredék eredete közös! A 26a sz. minta fényes zöld mázzal fedett és a 26. sz. minta gyengén fénylő kékeszöld mázzal borított töredéke is azonos alapanyagból készült, a mázak színárnyalati eltérése a felhasznált rézoxid minőségi különbségétől származik. A máz nem a szivárgó vizek korróziójától vesztette el fényét, mert ugyanazon a helyen azonos körülmények között a 26. sz. mintán levő máz felülete fényes maradt. Minden valószínűség szerint már eredetileg is ilyen volt, s annak oka az égetés módjában keresendő.

A dilatométeres vizsgálatokkal párhuzamosan végzett autoklávus vizsgálatok a kályhacsempék alapanyagának természetes rehidratációja alapján jól mutatják, hogy a 26. és a 26a sz. zöldmáz darabok a hozzájuk hasonló daraboknál később kerültek csak a föld alá.

J E G Y Z E T E K

¹ Arch. Ért. (1952), és Holl Imre tanulmánya a jelen kötetben.

² L. Stuckert, Die Emailfabrikation. Julius Springer, 1941.

³ A dilatométeres vizsgálatokat Kocsis Alberttel végeztük.

II

XV. SZÁZADI ARANYOZOTT KERÁMIÁK¹

A mázas aranyozott cseréptöredékek a budai vár területén 1946—52-ben folytatott ásatási munkálatok alkalmával kerültek felszínre.² Hasonló darabokat már régebben a nyéki kastély környékének megkutatása alkalmával is találtak. Az aranyozott mázas kerámiák minden valószínűség szerint Mátyás király palotájának tetőzetét (kupoláit) ékesítették.³

Már a XV. században nálunk is alkalmaztak mázas tetőcserepeket épületek díszesebb tételére, aranyozásukról azonban nincsen biztos adatunk.⁴

Az említett aranyozott cseréptöredékek korát a XV. század végére helyezik. Sem ezt megelőzően, sem később hasonló kerámiákkal Magyarországon nem találkozunk,⁵ s külföldön is csak egyetlen előfordulásukról van ez idő szerint tudomásunk, amely technikáját tekintve sokban hasonlít az említett aranyozott mázas cserépleletekhez. Az ulmi múzeum birtokában három mázas tetőcserép van, amelynek felülete részben aranyozott.⁶ A cserepek az ulmi városháza tornyáról valók. Az épület helyreállítása alkalmával (1898—1905) vették le, és annak idején azokat sárgamázas cserepekkel pótolták. Az aranyozott tetőcserepek korát pontosan megállapítani ugyan nem lehet, de minden bizonnyal a XV. század elejére tehető.

Mind a három ulmi tetőcserép vörös agyagból készült, részletes leírásukat az alábbiakban adjuk:⁷

a) Mérete: $31 \times 16,5$ cm, alul félkörös, kissé hajlott $0,6-1$ cm vastag. A felső, nem mázas részén két kerek lyuk van a felerősítésére. Máz a felületének $\frac{2}{3}$ részét takarja, színe sárgászöld, felfelé helyenként zöld, a szélén vörösbarna. Az aranyozás a szélek felé nagyobb részt lekopott. A máz $4-6$ cm-rel feljebb ér, mint az aranyozás.

b) Mérete: $22 \times 13,5$ cm, $1-2$ cm vastag, töredék, baloldalon mintegy $\frac{1}{3}$, alul mintegy $\frac{2}{3}$ része letörve. A helyenként megsérült zöldessárga máz $5-7$ cm-rel feljebb ér, mint az aranyozás.

c) Mérete: $31,5 \times 9,5$ cm, vastagsága $0,3-1,2$ cm, töredék, valószínűleg egy megtört tetőcserép, amely nyilván a nyolcszögletű torony tetőzet-élét képezte. A bal oldala maradt meg. A sárga máz csaknem a felső végéig ér, mintegy $4-5$ cm-rel feljebb, mint az aranyozás tart.

A budai vár területéről, illetőleg a nyéki kastély környékéről származó aranyozott cseréptöredékekből ma már nem lehet rekonstruálni a kerámiák eredeti alakját, de a töredékek arra mutatnak, hogy azok az ulmi tetőcserepektől kétségtelenül eltérő alakú cserepekből származnak. Alakjuk hasonló lehetett azokhoz a korongon készült mázas agyag oromdíszekhez, amelyekkel mint fazekasságunk népi hagyományával, egyes vidékeken napjainkban még elvétve találkozunk, s melyekből számos darabot őriznek múzeumaink is.

A MINTÁK LEÍRÁSA

Az aranyozott kerámiák mind kissé hajlott felületűek, sohasem díszítettek, minden bizonnyal valamely forgásfelület részei. A töredékek közül csak néhánynak az egymás mellé tartozását sikerült megállapítani, s azokat nagyobb darabokká összeilleszteni (1. kép).⁸

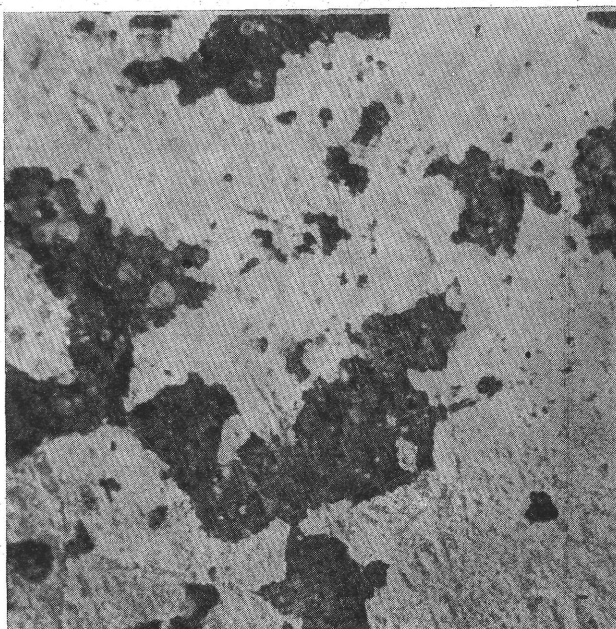
A cserepek vastagsága $0,5-1,6$ cm között változik, alapanyaguk vörösre égő agyag. A törésfelületek érdekesek, jól látni, hogy a cserepek egyik oldala mázas. A törésfelületen sötétbarna színű, fényesnek látszó máz felett vékony rétegben fekszik az aranyozás. Az aranyozás eredetileg minden cserép mázas felületét teljesen beborította. A cserépdarabok mázatlan oldalán főleg a kézzel korongozott tárgyak belső felületére jellemző párhuzamos rovátkák látszanak.

Az aranyozás sok töredéken eredeti üdeségében megmaradt, máshol részben megsérült, felpattogzott (2. kép), vagy teljesen lepusztult. Egyes helyeken, ugyanúgy, mint ahogy azt a nem fagyálló kerámiáknál tapasztaljuk, az aranyozott máz a cserép felső rétegével együtt kerek lapok alakjában levált (1. kép).

Azokon a helyeken, ahol az aranyozás lekopott, a cserepek mázas felületének fénytelen sötétbarna színe, cserépszerű hatása van.



1. kép. Aranyozott cserépdarab lefagyás jeleivel



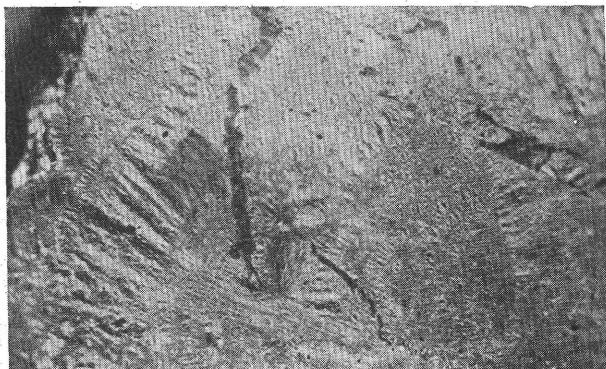
2. kép. Leváló aranyréteg, a sötét részek az aranyréteg alatti mázas felületet, a világos részek a még ép aranyréteget mutatják

Az aranyozott felület néhol kissé gyűrt, helyenként ékalakú vonalak mentén megszakad (3. kép). Egyes darabokon az aranyozás szemmel alig észrevehető téglalap alakú részekre tagozódik (4, 6. kép). Más darabokon kisebb-nagyobb lyukak, kráterek szakítják meg az aranyréteg felületét (5. kép). Kivételesen sikerült egy olyan darabot is találni, ahol a cserépen levő mázréteget nem fedi teljesen az aranyozás (6. kép). A közölt felvételen jól látni, hogy az említett kráterek már a máz felületén is megvoltak.

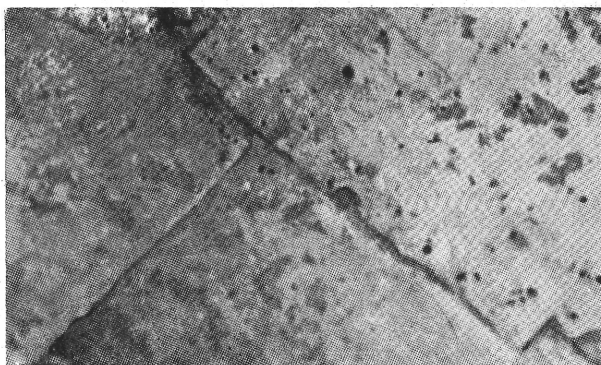
KÉMIAI VIZSGÁLATOK

Az aranyozott mázas cserépdarabok alapanyagának kémiai elemzését az alábbiakban adjuk :

SiO ₂	60,14 %
Al ₂ O ₃	16,43 „
Fe ₂ O ₃	5,88 „
TiO ₂	0,67 „
CaO	9,24 „
MgO	3,28 „
Izz. veszteség	4,75 „
	<hr/>
	100,39 %



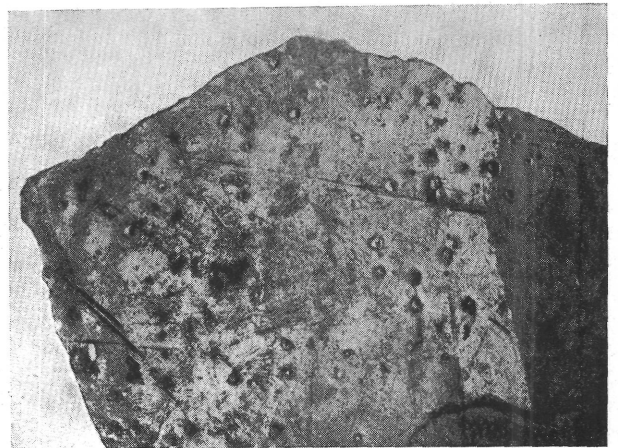
3. kép. Összegyűrt és beszakadt aranyréteg



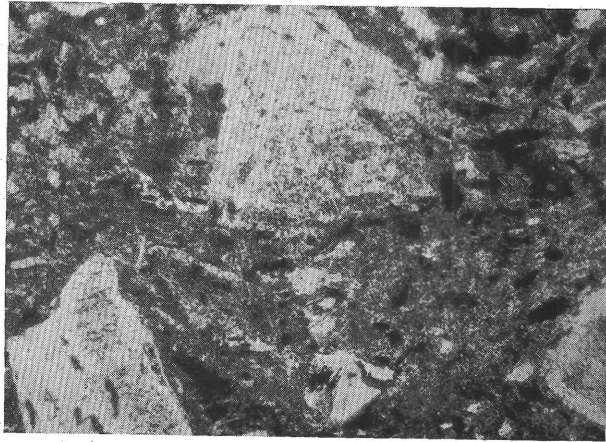
4. kép. Az 1. kép felnagyított részlete, jól látni, hogy az aranyréteg négyzetes darabokból tevődik össze



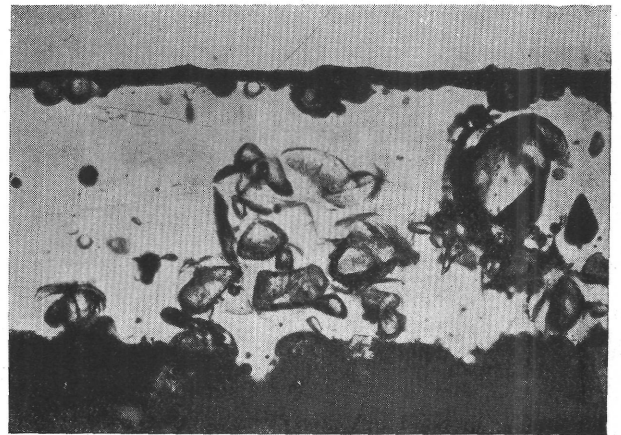
5. kép. Az aranyréteg alatt levő máz hibáit az aranyozás nem tudja eltüntetni



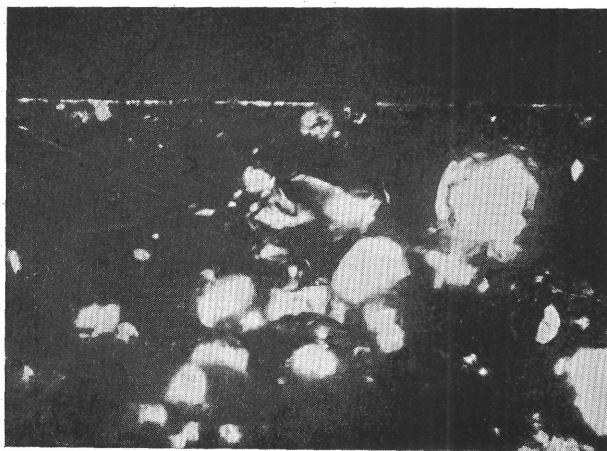
6. kép. Az arannyal nem fedett máz felületén jól láthatók a kis kráterek



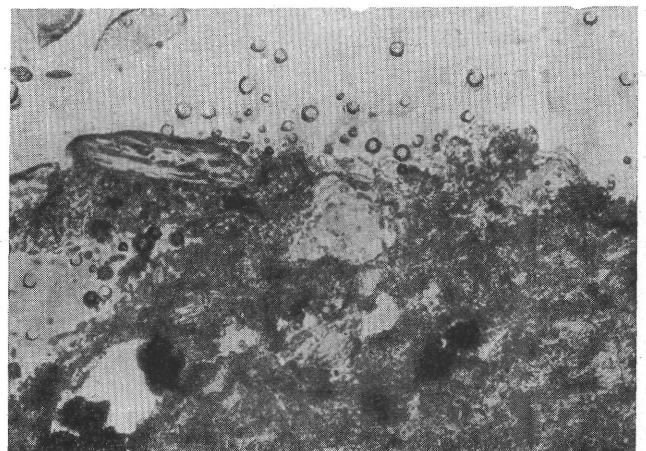
7. kép. Az alapanyagban levő kvarcsczemcsék szélei helyenként már elmosódnak, feltáródásuk kezdeti jeleit mutatják



8. kép. A mázréteg számos kvarcsczemcsét és buborékot tartalmaz, felül a sötét sáv az aranyréteg



9. kép. Az előbbi részlet keresztezett nikolok között, élénken világító kvarcsczemcsékkel



10. kép. A máz erősen oldja az alapanyagot a cserép határfelületén

Az erősen vasas, vörösre égő alapanyagon az aranyozás alatt mintegy 0,5 mm vastag mázréteg fekszik. A máz kémiai összetétele az elemzési adatok szerint a következő:

SiO ₂	33,5%
Al ₂ O ₃	nyomokban
Fe ₂ O ₃	2,9%
CaO	nyomokban
MgO	—
PbO	63,0%
	<hr/>
	99,4%

Az aranyréteget sem kémiai, sem mechanikai úton nem lehet tisztán a máztól elkülöníteni, ezért annak kémiai elemzésétől el kellett tekinteni.

FIZIKAI VIZSGÁLATOK

Az aranyrétegből mechanikai úton levett részt spektrográfiai vizsgálat alá vetettük. Mivel az aranyréteget — amint már említettük — nem lehetett kvantitatíve elkülöníteni, a spektroszkópai vizsgálatoknál az alatta levő rétegek, a máz és részben a cserép anyaga is zavarólag hatott.

A vizsgálat ezért több olyan elem jelenlétét is kimutatta, amely nyilván az aranyréteg alatt levő alsóbb rétegekből származik.

Bizonyosra vehető azonban hogy az aranyréteg, arany—ezüst ötvözetből áll. Az aranyréteg fő tömegét Au, Ag, Pb és Si képezi, 0,1% nagyságrendben Al, Fe, Mg és Cu-ból áll.

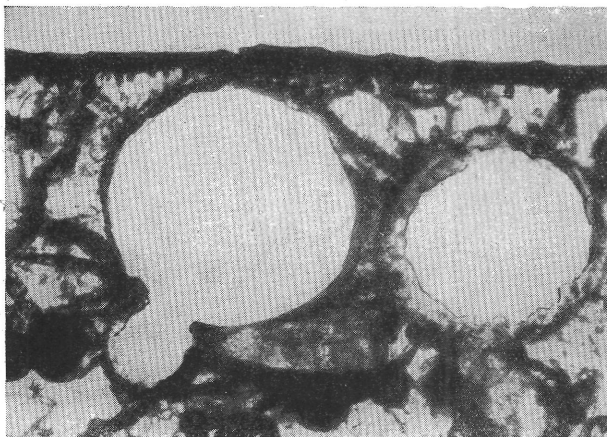
A máz olvadási viszonyainak vizsgálata azt mutatta, hogy az aranyréteg alatt levő máz csak 940 C° körül olvad ki simára. A barna színű, fénytelen cserépszerű külsejű darabok felülete, 960 C°-nál újraégetve, ismét kiolvadt. Ha az ilyen felületen az aranyréteg nyomai helyenként még megvoltak, akkor az arany az égetés után is megmaradt. A hőfok emelésével azonban az arany mindinkább eltűnik a kiolvadt máz felületéről.

MIKROSKÓPI VIZSGÁLATOK

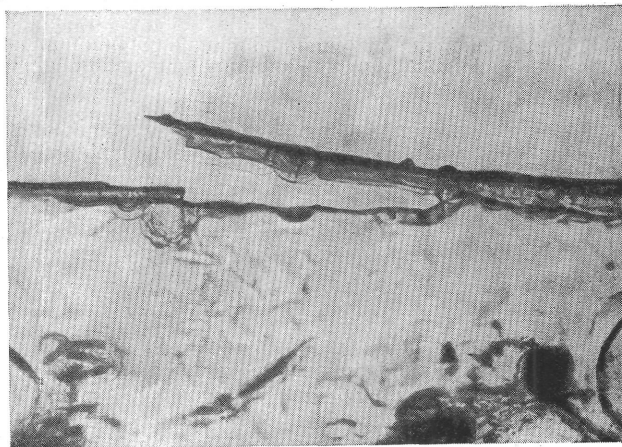
A cserépről, valamint a mázas, illetőleg aranyozott felületekről számos keresztcsiszolatot és fotografikus felvételt készítettünk.

A csiszolatokon jól látható, hogy a cserép alapanyaga sok kvarcsezemcsét tartalmaz, a szemcsék szélei az erős feltáródás jeleit mutatják (7. kép). A máz közvetlenül a cserépen fekszik, vastagsága 200—450 mikron között változik. Színe áteső fényben a csiszolatokon sárgás, mindig sok feltáratlan kvarcsezemcsét tartalmaz. Keresztezett nikolok között különösen jól láthatók a még ép homokszemek (8—9. kép). A máz a cserepet a határfelületen erősen feltárta (10. kép), ennek ellenére a máz és a cserép közötti átmeneti réteg nem alakult ki mindenhol nagyobb mértékben, ami részben a máz nagy viszkozitása miatt is lehet.

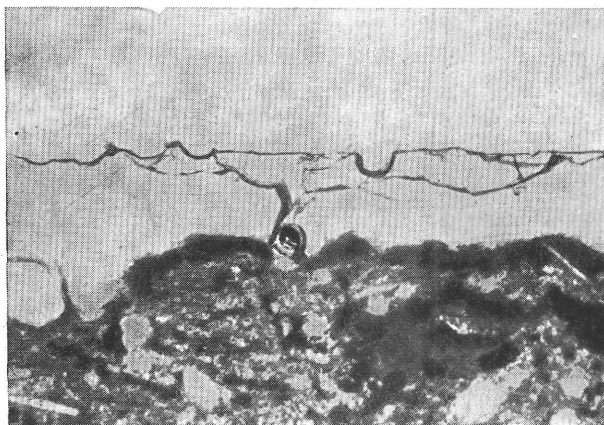
Az aranyréteg a mázas aranyozott felületre merőleges mikroszkópi csiszolatokon (keresztcsiszolatokon) különösen jól megfigyelhető. Egyenetlen rétegben közvetlenül a máz felületén fekszik. A máz felső része közvetlenül az aranyréteg alatt, az aranyrétegtől nehezen megkülönböztethető sötét elszíneződést mutat, amely rendszerint éles határral végződik. E réteg vastagsága átlagosan 16 és 17 mikron körül változik, kivételesen a 25 mikront is eléri! Az aranyréteg mindig követi a máz felületének egyenetlenségeit, a felszakadt buborékok kis kráterekben is megtalálható. A mázban, főleg a cseréphez közel, számos kisebb (8. kép) és néhány nagyobb buborék van. A gázzárványok sohasem szakítják fel az aranyréteget (11. kép). Néhány mintán a csiszolatok készítése közben az aranyréteg a máz felületéről levált és felhajlott. Ezeken



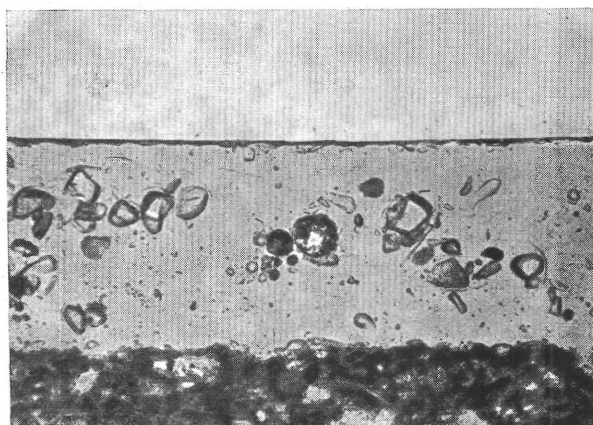
11. kép. Csaknem a máz egész vastagságát kitöltő felszínhez közel levő buborékok az aranyréteg alatt



12. kép. Lemezes aranyréteg a máz felületén



13. kép. A lepusztult aranyréteg alatt érdes felületű összefüggő mázréteg



14. kép. Az eredeti cserépre felvitt új máz és aranyréteg, szembetűnő az aranyréteg vékony volta

a helyeken különösen jól megfigyelhető az aranyfelület összefüggő réteges volta (12. kép). A mikroszkópi vizsgálatoknál is kitűnt, hogy a lepattogzott, lekopott aranyréteg alatt levő fénytelen barna színű réteg sok esetben valójában még máz (13. kép). Vannak részek, ahol már a máz is lepusztult. Ilyen helyeken a cserép felületének elüvegesedett volta mutatja, hogy eredetileg azt is máz fedte.

A VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

KÉMIAI VIZSGÁLATOK

A kémiai összetétel alapján a kerámiák alapanyaga sok agyagásványt tartalmazó, márgás, erősen vasas agyag. Összetételében jól megközelíti a kiscelli típusú agyagokat. Ezek az agyagok jól korongozhatók, és nem érzékenyek a szárításra, tehát nagyobb formák kialakítására is alkalmasak. A kiscelli agyag különböző fajtái Buda környékén megtalálhatók, ez a körülmény is alátámasztja azt a feltevésünket, hogy az aranyozott kerámiák a budai műhelyben készültek.

A máz felépítésében hasonló a ma is még széles körben használt fazekasmázakhoz, csak azoknál magasabb kovásvartartalma van.

A máz felett levő aranyréteg királyvízben részben leoldható, de tökéletesen a máztól elkülöníteni sem kémiai, sem fizikai úton nem sikerült, és így annak kémiai elemzése sem volt lehetséges.

FIZIKAI VIZSGÁLATOK

Az aranyréteget nem fedi semmiféle védőréteg. Több helyen látható négyzetes tagoltsága és gyűrt felülete arra mutat, hogy az laparanyból (aranyfüstből) áll, amelynek készítését már az ókorban is ismerték.⁹ A spektroszkópiai vizsgálatok alapján megállapítható, hogy az aranyréteg anyaga főleg arany és ezüst ötvözetéből áll.

Az a körülmény, hogy az aranyréteg sem mechanikai, sem kémiai úton a máz felületéről kvantitatíve nem választható le, arra mutat, hogy a máz és az aranyréteg között igen erős fizikai vagy kémiai kapcsolatnak kell lenni. A lepusztult vagy leoldott aranyrétegek alatt levő mázas felületek érdekessége és barna elszíneződése is amellet szól, hogy a máz és az aranyréteg között erős kapcsolat volt, mely nézetünk szerint csak *égetés útján* létesülhetett.

MIKROSKÓPI VIZSGÁLATOK

A cserépben levő kvarcsemcsék széleinek feltáródása a magas és többszöri égetés mellett szól. A mázban számos még feltáratlan homokszemcse és számos buborék van, ami azt mutatja, hogy a mázat nem őrölték finomra, főleg nem frittelték, ömlesztették meg előzőleg. A csiszolatokon jól látni, hogy az aranyréteg közvetlenül a máz felületén fekszik. A máz egyenetlenségeit követi, megtalálható a máz felületén levő mélyedésekben, kráterekben is, ami csak akkor lehetséges, ha a beégetett mázra vitték fel az aranyréteget. Az aranyréteg lemezes volta és egyenetlen vastagsága a csiszolatok némelyikén különösen szembetűnő. A mázban több helyen látni a máz felületéhez közel buborékokat, amelyek az aranyréteget sohasem szakítják fel. A máz tehát az aranyréteg felvitele után már nem olvadt meg. Ha tehát az aranyréteget beégették, akkor azt csak igen alacsony hőmérsékleten tehették.

A vizsgálataink értékelése alapján feltételezett aranyozási eljárást eddig tudomásunk szerint sehol sem alkalmazták. Éppen ezért döntően fontosnak találtuk az eljárást mai eszközökkel, de az akkori körülmények és adottságok figyelembevételével reprodukálni.

AZ ARANYOZÁSI ELJÁRÁS REPRODUKÁLÁSA

Kísérleteinkhez az eredeti alapanyagot megközelítő összetételű, újlaki téglagyárból származó vörösre égő kiscelli agyagot használtunk, ellenőrzésül egy alkalommal az eredeti cserepet is használtuk vizsgálatainkhoz. (Az alapanyag az aranyozási eljárásra befolyással nincsen.)

Az előzőekben ismertetett elemzési adatok alapján az aranyozott cserepeket borító mázat kísérleteinknél — nyersanyagaink természetes vasszennyezését figyelembe véve — az alábbiak szerint állítottuk össze:

ólomoxid	64,0%
mosott homok	34,0 „
vasoxid (Fe ₂ O ₃) . . .	2,5 „
	<hr/>
	100,5%

A mázat alkotórészeinek előzetes összeolvasztása (lefrittélése) nélkül, mint nyers mázat az egyszer égetett cserépre vittük fel, és 940 C°-nál ipari elektromos kemencében égettük be.

A beégetett mázfelület a kemence lassú lehűlése esetében is fényes maradt¹⁰ és kissé hajszáll-repedéses lett.

Az így kapott sima mázas felületre megkíséreltük az aranyréteg felvitelét aranyporból készült festékkel¹¹ és laparannyal is. A tiszta fém aranyporból készült, olajjal felvitt festékekkel bár kifogástalan aranyfelületeket kaptunk, az eredeti cserepek aranyrétegének jellegét nem lehetett elérni. Az olvasztóanyag nélkül közvetlenül felvitt laparannyal készült rétegekkel azonban az eredeti aranyozás — bár a felhasznált arany minősége nem volt megfelelő — jól reprodukálható volt!

Az általunk használt laparany (aranyfüst) mai kereskedelmi minőség volt, amelynek vastagsága 0,2 mikron, az eredetileg használt laparany 7—15 mikronos vastagságával szemben, ami az aranyozási eljárásnál nagy nehézséget jelentett (14. kép). Ennek ellenére beégetett aranyrétegeinken az eredeti aranyréteg minden jellegzetessége felismerhető volt! A felrakásnál gyűrődések és ékalakú szakadások keletkeztek, a máz egyenetlenségei ugyanúgy megmutatkoztak, mint ahogy az eredeti rétegeknél láttuk.

A felrakásnál részben alkoholban oldott gyantát, részben csak alkoholt használtunk. A szárítószekrényben alaposan leszárított, aranyfüsttel borított mázas cserépdarabokat elektromos kemencében különböző hőfokon 400—900 C°-ig égettük ki. Kísérleteink azt mutatták, hogy az említett máz használata esetén 500 C° hőmérsékleten az aranyréteg a máz felületén már néhány perc alatt oly mértékben megkötődik, hogy azt a mázréteg megsértése nélkül leválasztani nem is lehet. Vastagabb aranyréteg (laparany) használata esetén, amelyet például az eredeti daraboknál alkalmaztak, a beégetést magasabb hőmérsékleten is lehet eszközölni, de az általunk használt vékony aranyfüst az említett hőmérséklet (500 C°) után már rohamosan eltűnik a máz felületén.

Mindenesetre az aranyréteg már olyan alacsony hőmérsékleten megkötődik a máz felületén, amikor az az olvadás kezdeti jeleit sem mutatja, tehát mind az arany, mind a máz szilárd halmazállapotban van. Éppen ezért a máz és aranyréteg kapcsolódását csak szilárd fázisok között létrejövő kölcsönhatás alapján lehet magyarázni.

A szilárd fázisok között létrejövő anyagvándorlást nem túl régen ismerik. A jelenséget először fémeknél tapasztalták. Már az első kísérletek során megfigyelték az aranynek az ólomba való diffúzióját,¹² amelyet később is többen vizsgáltak.¹³ Ma nemcsak fémek, hanem többek között szilikátok szilárd fázisban végbemenő számos reakcióját is ismerjük.

A vizsgált cserepeken az aranyréteg, mint ismeretes, egy magas ólomtartalmú mázon fekszik. A mázak lényegében szilikátúvegek, amelyek szerkezetét SiO₂ molekulákból felépített hosszú láncok szabálytalan hálózata képezi, ezekben sem szimmetria sem periodicitás nincs.¹⁴ Ezzel magyarázzák többek között az üvegolvadékok nagy viszkozitását és szállképző tulajdonságát is. Mint ilyenek, hasonlóak az olyan szerves műanyagokhoz, amelyek melegen szállá húzhatók, lehűlve szilárd testet alkotnak.¹⁵

A Si prototípusa az üvegeképző oxidoknak, mivel mérete kicsiny és magas töltése van, a négy O-atom közti teret éppen kitölti.¹⁶

Az említett hálószerkezeten belül helyezkednek el a kisebb töltésű, de nagyobb atomok, ionok, mint pl. jelen esetben a Pb (ólom) is, úgyhogy az üvegszerkezet negatív töltését semlegesítik. Amennyiben ez a feltétel nincs teljesítve, a külső aranyrétegből Au atomok (ionok) diffundálnak az üvegbe és beépülnek a szerkezetbe. A folyamatról alkotott jelen feltevésünk azonban ma még kísérletileg nem teljesen igazolt.

A diffúzió sebességét a hőmérséklet nagymértékben befolyásolja. Szobahőmérsékleten még igen alacsony, de a hőfok emelkedésével rohamosan megnő.¹⁷ Mindenesetre a kísérletek azt mutatták, hogy jelen esetben 500—600 C°-nál már jelentékeny a diffúzió mértéke. A folyamat a körülményektől elsősorban a hőmérséklettől függő egyensúly felé tart,¹⁸ amelynek eléréséhez nem szükséges a felületen levő összes arany mennyiség. A hőmérséklet emelésével azonban az egész arany bediffundálhat a mázba, mint ahogy azt kísérleteinknél tapasztaltuk is.

Ezért nem lehetett az igen vékony mai kereskedelmi minőségű laparany használata esetén 500 C° hőmérséklet fölé menni az arany beégetésénél.

E kísérletek szerint valószínű, hogy a vizsgált cserpék felületi aranyrétegének helyenkénti pusztulása az aranyréteg és máz közötti tökéletlen érintkezés miatt állhatott elő. Az ilyen helyeken az előállítás során az aranylemez tökéletes felfekvését nem biztosították, így a diffúziós folyamat nem indulhatott meg.

ÖSSZEFOGLALÁS

Megvizsgáltuk több középkori aranyozott mázas cserép alapanyagát, mázát és az azt fedő aranyréteget abból a célból, hogy megismerjük az aranyozási eljárást, majd feltevéseink igazolására megkíséreltük az eljárást a mai körülmények között gyakorlatilag kivihető módon megismételni.

Vizsgálataink alapján bizonyosra vehető, hogy az aranyozott kerámiák képlékeny, vörösre égő agyagból kézi korongozással, feltevéseink szerint a *budai műhelyben* készültek. Valószínűleg oromdíszek lehettek az egykori királyi palotán. Külső alkalmazásukat mutatják a lefagyás jelei is. Rendeltetésüknek megfelelően csak a domború (külső) oldalukat mázolták le és vonták be vékony aranyréteggel, amely arany és ezüst ötvözetéből álló laparany (aranyfüst) volt. A cserepeket erősen ólmos máz borítja, amely a fazekasmázaknál szokatlanul magasan, csak 940 C°-nál olvad ki simára. Az egész mázas felületet valamikor minden darabon díszítés nélküli sima aranyozás fedte, amely ma már sok helyen részben vagy teljesen elpusztult. Az aranyozás egyenetlen rétegben mindenütt követi a máz felületét.

Az aranyozási eljárás a kerámia történetében eddig ismeretlen eljárással, laparanyrak az ólmos máz felületére történő beégetésével történt!

Az aranyréteget négyzetes alakú laparany alakjában a már mázasan kiégetett darabokra vitték fel valamely könnyen kiégő anyag közvetítésével. Az aranyréteget az alatta levő ólmos máz kiolvadásánál (940 C°) lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten csak gyenge vöröszízzáson égették be. Mivel az arany beégetésének hőmérsékleténél az alatta fekvő máz még nem olvad ki, feltehető, hogy az aranyréteg megkötődése az aranyrak a mázba való diffúziója útján, szilárd fázisban végbemenő reakció által történik.

Kísérleteinknél az előzőkben közölt, az eredeti mázzal csaknem azonos összetételű mázzal vontuk be az egyszer égetett próbatesteket, s azokat 940 C°-nál ipari elektromos kemencében kiégettük. A beégetett mázas felületekre laparany (aranyfüst) réteget vittünk fel alkoholban oldott gyanta, vagy pusztán alkohol közvetítésével. Az aranyréteg beégetését újabb tűzben alacsony hőmérsékleten végeztük, amelyre legalkalmasabbnak 500–600 C° bizonyult.

Az említett módon beégetett aranyrétegek az eredeti aranyozással mindenben hasonlóknak bizonyultak, s így a vizsgálataink alapján az aranyozási eljárásról alkotott feltevéseink igazolására végzett kísérleteket eredményeseknek tekinthetjük.

JEGYZETEK

¹ Az aranyozott kerámiák vizsgálata részletesen ismertetve a szerző hasonló tárgyú közleményében: *Építőanyag* (1957) 4. sz.

² Az 1946–52-ben a budai vár területén *Gerevich L.* által vezetett ásásokról: *Arch. Ért.* (1952). — Budapest műemlékei. I. rész. Magyarország műemléki topográfiája. IV. köt. Bp. 1955.

³ Evlia Cselebi magyarországi utazásai. 1660–1664. Bp. 1904, 204. A királyi palota leírásánál: „E régi épületek némely helyei öt-hat-hétemeletes kastélyokhoz hasonlítanak, s minden kastély kupoláján egy-egy *aranygömb* áll, innen nevezik ezt KIZIL ELMA (piros alma) palotájának.” — Az aranyozott cseréptörödékek rendeltetését először *Holl I.* határozta meg helyesen. *Középkori Buda és Pest. Múzeumi Füzetek* (1955). 80.

⁴ *Arch. Ért.* V (1876) 102. — *Fraknoi V.*, A számadási könyvek művészettörténelmi jelentősége. Bakács Tamás egri érsek bécsi levéltárban őrzött számadási könyvéből, 1494-ből, megtudjuk, hogy az egri székesegyház építkezésénél „legnagyobb költség a templom tetejének, mely ragyogó fénymázaz cseréppel volt fedve, elkészítése volt”.

⁵ Az ásások során egy négyzetes mintájú, aranyos díszítésű padozati téglatörödékek is felszínre kerültek. E darab vizsgálata még folyamatban van, de már most is bizonyosra vehető, hogy merőben más eljárással készült, s így arról külön számolunk be.

⁶ A mázas, aranyozott tetőcserepekről közölt adatokat A. Riebernek (Ulmi Múzeum) a szerző részére 1956 júniusában adott személyes tájékoztatása alapján adtuk.

⁷ Az *a* pontban ismertetett tetőcserepet említi: *E. Pazaurek*, *Württembergische Hafnerkeramik*, Berlin 1929, 5. old. a cserép közelebbi leírása nélkül.

⁸ A közölt képek — a 6. kivételével — a szerző felvételei, illetve mikroszkópi csiszolatai. A 6. kép Molnár János felvétele.

⁹ *Plinius*, *Hist. Nat.* 23. könyv.

¹⁰ *W. Henze*, *Glasuren*. Halle 1951, 8. Ha 1 mol PbO-ra 1,6 mol SiO₂-nél több jut egy mázban, akkor a máz hajlamos az üvegtelenedésre. A máz kristályosodása már kismennyiségű Al₂O₃ jelenléte mellett megszűnhet. (Kísérleteink során kitűnt, hogy az Fe₂O₃-nak is hasonló szerepe van.)

¹¹ *Dr. W. Funk*, Ueber die Herstellung des chinesischen Porzellans II. *Ber. DKG* (1942) 9: „30 rész aranyra 3 rész ólomfehéret tesznek olvasztóanyagként, s a továbbiakban ugyanúgy járnak el az arany felvitelénél a porcelánra, mint a többi festéknél.” Hasonló módon dolgoztak valamikor Európában, kísérleteink egy részénél ezért alkalmaztuk a fenti eljárást mi is.

¹² *W. C. Roberts—Austen*: *Proc. Roy. Soc. London* (1896).

¹³ *W. Seith—A. Keil*: *Z. phys. Chem. B.* 22 (1933) 350.

¹⁴ *W. H. Zachariasen*: *J. Amer. Chem. Soc.* 54 (1932).

¹⁵ *H. O'Daniel*: *Glastechnische Berichte* 22 (1948).

¹⁶ *H. Salmang*, *Die Keramik*, Berlin 1954.

¹⁷ *J. A. Hedvall*, *Reaktionsfähigkeiten fester Stoffe*.

¹⁸ *C. Tubandt—H. Reinholdt*: *Z. phys. Chem.* (1929).

AN ANALYSIS OF GLAZED CERAMICS FROM
THE MIDDLE AGES

I

GLAZED STOVE-TILES FROM THE REIGN OF LADISLAS V

The most important task in connection with the glazed tiles excavated in the Fortress of Buda is the classification of the various types according to dates of origin and workshops. Arranging the types belonging to the 14th and 15th centuries, it has been possible to separate those made during the reign of Ladislas V.

The series of tiles displaying identical stylistical characteristics contains pieces of different colours, and they are supposed to have formed the parts of one and the same stove. It was, therefore, necessary to ascertain whether these pieces which, on the strength of a similar appearance, are thought to have belonged to one and the same stove do or do not display — apart from their similar form — such physically or chemically discernible other similarities or discrepancies that would serve to determine their common or different origin.

To solve the problem analyses have been made concerning the chemical composition of the basic material of the tiles and their glazing, the changes of colour consequent upon

a reburning of the basic substance, its behaviour in regard to dilatation, the melting of the glaze, etc. In order to be able to analyze the basic substance of the tiles and their glazed coating, a number of microscopic sections of the tiles had to be made.

On the evidence of the physical, chemical and microscopic analyses detailed in the paper it was found that there exists a great similarity and correspondence between the basic substance of the various glazed tile-fragments, while the glazing of the tiles displays not only common features but characteristic divergences as well. The result of the analyses justifies the assumption that all fragments under review had a common origin. It was possible to ascertain that some of the pieces had got later under the surface of the soil than other similar pieces. In this connection, autoclaving performed parallel with dilatometric investigations which demonstrate the natural rehydration of the burnt material in a characteristic manner have proved to be of great value.

CAPTIONS

- Fig. 1 Green glazing of Sample 1 — 15 ×
 Fig. 2 Crumbled green coating of Sample 1 — 15 ×
 Fig. 3 Surface of Sample 4 with brown glazing. — 25 ×
 Fig. 4 Surface of Sample 26 coated by a glaze of a bluish-green covering effect
 Fig. 5 Change of colour of the basic substance of Sample 1 induced by reburning
 Fig. 6 Change of colour of the basic substance of Sample 4 induced by reburning
 Fig. 7 Change of colour of the basic substance of Sample 26 induced by reburning
 Fig. 8 Thermal-expansion curve of Sample 1
 Fig. 9 Thermal-expansion curve of Sample 4
 Fig. 10 Thermal-expansion curve of Sample 26
 Fig. 11 Thermal-expansion curve of Samples 26 and 26a during heating and cooling
 Fig. 12 Melting of the analyzed glazings at 750° C
 Fig. 13 Glazed surface of Sample 26 after reburning. — 15 ×
 Fig. 14 Cross-section of Sample 1. — 50 ×
 Fig. 15 Cross-section of Sample 1a. — 50 ×
 Fig. 16 Cross-section of Sample 26a. — 50 ×
 Fig. 17 Cross-section of Sample 4. — 50 ×
 Fig. 18 Cross-section of Sample 4a. — 50 ×
 Fig. 19 Cross-section of Sample 4b. — 50 ×
 Fig. 20 Cross-section of glaze covering Sample 1, between crossed Nicols. — 120 ×
 Fig. 21 Cross-section of Sample 4 between crossed Nicols. — 120 ×
 Fig. 22 A magnified part of Fig. 21
 Fig. 23 Crystalline configuration on the surface of glaze of Sample 4 in incident light

II

GOLD-PLATED CERAMICS FROM THE 15th CENTURY

Several fragments of tiles with a gilded enamel were brought to light in the course of the excavations made from 1946 to 1956 in the Fortress of Buda. Similar objects had been found earlier in the vicinity of the palace at Nyék. The tiles are supposed to have adorned the roofing (cupolas) of the palace of King Matthias. They were probably manufactured in the middle of the 15th century. No similar pieces have been found in Hungary either from earlier or later periods, and we possess reliable knowledge of but one instance of the occurrence of technically similar pieces abroad.

The analysis of the gilded tiles under review had a double object: first, to become familiar with the process by which gilded ceramics were manufactured, as also the then technique of gilding; second, to reproduce these processes on the strength of the proposed investigations.

The result of the analyses justifies the assumption that the gilded ceramics were made of plastic clay which becomes red if burnt, and that they were manufactured by means of the potter's wheel. They probably served as an ornamental ridging on the quondam royal palace. That they were used outdoors is evidenced by the fact that they reveal the symptoms of freezing. In accordance with their function only their outside was glazed and coated with a thin layer of gold. This layer consisted of a gold foil, an alloy of gold, silver and copper. The tiles are covered with a glaze which contains a high amount of lead and becomes smooth only at 940° C, a temperature unusually high for potter's glaze. The entire glazed surface of all pieces used to be overlaid with an unadorned film of gold, many parts of which have

since been partially or wholly destroyed. The gilt follows the surface of the enamel in an uneven layer, the thickness of which was found to be between 7 and 25 μ on the sections examined under the microscope.

The process of gilding was to fix the gold foils laid on the leaded enamel by means of annealing, a process hitherto unknown in the annals of ceramics!

The gold film, a rectangular foil, was laid on the previously glazed tiles with the aid of some ashlessly burning adhesive substance. The annealing of the gold film was performed at a red-heat temperature, *i. e.* one considerably lower than the melting point (940° C) of the underlying leaded enamel, so that the fixation of the gold film must have taken place after the diffusion of the gold into the enamel by means of a process of reaction in the solid phase.

In the present experiments the test pieces, after burning them once, were coated with a glaze, the composition and properties of which (detailed in the paper) were almost identical with the original, and then burnt again in an electric furnace at 940° C. The glazing thus burnt-in was then overlaid with a gold foil by means of resin dissolved in alcohol. The annealing of the gold film was then performed at a lower temperature. A temperature of from 500 to 600° C has been found to be the most appropriate for this purpose.

The gilt thus fixed has proved to be identical with the historical one in every respect so that the correctness of our hypothesis regarding the original process of gilding has been confirmed fully by the experiments.

CAPTIONS

- Fig. 1 Fragment of gilded tile with signs of freezing
- Fig. 2 Detaching gold layer, dark patches representing underlying glaze, light patches representing still unimpaired parts of gilt
- Fig. 3 Crumpled and broken gold film
- Fig. 4 Magnified part of Fig. 1, revealing rectangular arrangement of gold layer
- Fig. 5 The gold film does not suffice to conceal faultiness of underlying enamel
- Fig. 6 Small craters well-visible on the surface of glaze not covered with gold
- Fig. 7 The edges of the quartz-granules contained in the basic substance have become indistinct at certain spots, and show the initial symptoms of disintegration

- Fig. 8 Numerous granules of quartz, and many bubbles contained in the glazed coating; the dark upper stripe represents the gold layer
- Fig. 9 The part shown in Fig. 8, between crossed Nicols with vividly luminous granules of quartz
- Fig. 10 The glazing vigorously dissolves the basic substance on the tile's edge surface
- Fig. 11 Nearly the entire thickness of the glazing filled with bubbles beneath gold film, near surface
- Fig. 12 Laminar gold layer on the surface of enamel
- Fig. 13 Rough continuous layer of glaze beneath lost gold film
- Fig. 14 Newly glazed and gilded original tile; thinness of gold layer conspicuous