SLAVIA ANTIQUA
Tom XXVI — Rok 1979

LONGIN KOCISZEWSKI (Warszawa)

BADANIA FIZYKOCHEMICZNE PRÓBEK CERAMIKI ZABYTKOWEJ ZE STYRMEN W BUŁGARII

Przedmiotem badań było 15 fragmentów z naczyń ceramicznych pochodzących ze Styrmen w Bułgarii. Próbki te reprezentują różne okresy od trackiego do średniowiecza. Celem badań było określenie cech charakterystycznych stosowanej technologii pod względem przygotowania masy ceramicznej, sposobu jej formowania, temperatury wypalania w piecu garncarskim oraz próba oceny własności użytkowych.

Masę ceramiczną charakteryzowano za pomocą badań mikroskopowych składu mineralnego na szlifach petrograficznych wykonanych z badanych fragmentów. W trakcie tych badań zwracano uwagę na skład mineralny surowca ilastego, rodzaj i ilość materiału nieplastycznego. Określano zarówno ilość, jak i skład granulometryczny, oraz czy jest on naturalny, czy sztuczny. Określenia tego dokonywano za pomocą mikroskopowej analizy planimetrycznej.

Obserwacje mikroskopowe dokumentowano za pomocą opisu oraz zdjęć mikroskopowych. Dokumentację tę przeprowadzano również wykonując zdjęcie fotograficzne metodą projekcji na papier fotograficzny szlifu petrograficznego włożonego w powiększalnik fotograficzny. Powiększenie wynosiło tu 6×.

Drugim rodzajem badań była analiza chemiczna, która miała posłużyć jako podstawa do wnioskowań o jednorodności lub odrębności źródeł pochodzenia surowca.

Określenie sposobu budowania naczyń przeprowadzano na podstawie obserwacji przełomu fragmentu za pomocą mikroskopu stereoskopowego.

Ostatnim zabiegiem było określenie temperatury wypalania. Określenie to oparte było na obserwacjach mikroskopowych stopnia krystalizacji masy ilastej w szlifie petrograficznym, badaniu absorbcji błękitu metylenowego i badań za pomocą mikroskopu z urządzeniem grzejnym.

Jako kryterium podziału badanego materiału przyjęto rodzaj i ilość materiału nieplastycznego, przedstawiony w tabeli 1, a przede wszystkim fakt czy był on naturalną domieszką gliny, czy został sztucznie dodany w celu schudzenia masy. W ramach tego podziału przeprowadzano dalsze, bardziej szczegółowe określania cech charakterystycznych, podobieństwa lub odrębności innych cech technologicznych, np. sposobu formowania czy temperatury wypalania.

OPIS PETROGRAFICZNY SZLIFÓW WYKONANYCH Z FRAGMENTÓW GRUPY I

Skład mineralny widoczny za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego charakteryzuje się izotropową drobnoziarnistą substancją ilastą, w której tkwią drobne ostrokrawędziste ziarna kwarcu, a jego osobniki maksymalne osiągają wymiary poniżej 100 mikronów. W szlifach widać także różnice w ilości ziaren kwarcu. Jednak niektóre szlify (nr 13, 17, 19, 24 i 32) są identyczne pod względem ilości ziaren kwarcu oraz zawartości, wielkości i równoległego układania się blaszek miki. Niewielkie odchylenie stwierdzono w próbie 19, w której substancja ilasta jest wyraźnie anizotropowa, co wskazywałoby na niską temperaturę wypalania.

Wstępna klasyfikacja badanych fragmentów

Grupa I — Naczynia wykonane z masy nieschudzonej

Próbka nr 8a	okres tracki	Styrmen
Próbka nr 10	okres rzymski	Styrmen
Próbka nr 13	okres rzymski	Styrmen
Próbka nr 17	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 24	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 32	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 19	średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 42	średniowiecze	Styrmen

Grupa II — Naczynia z masy schudzonej ostrokrawędzistym kwarcem

Próbka nr 20	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 35	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 43	średniowiecze	Styrmen

Grupa III — Naczynia z masy schudzonej tłuczniem

Próbka nr 8b	okres tracki	Styrmen
Próbka nr 12	okres rzymski	Styrmen

Grupa IV — Naczynia z masy schudzanej szamotem z przepalonych skorup

Próbka nr 9	okres rzymski	Styrmen
Próbka nr 28	wczesne średniowiecze	Styrmen
Próbka nr 29	wczesne średniowiecze	Styrmen

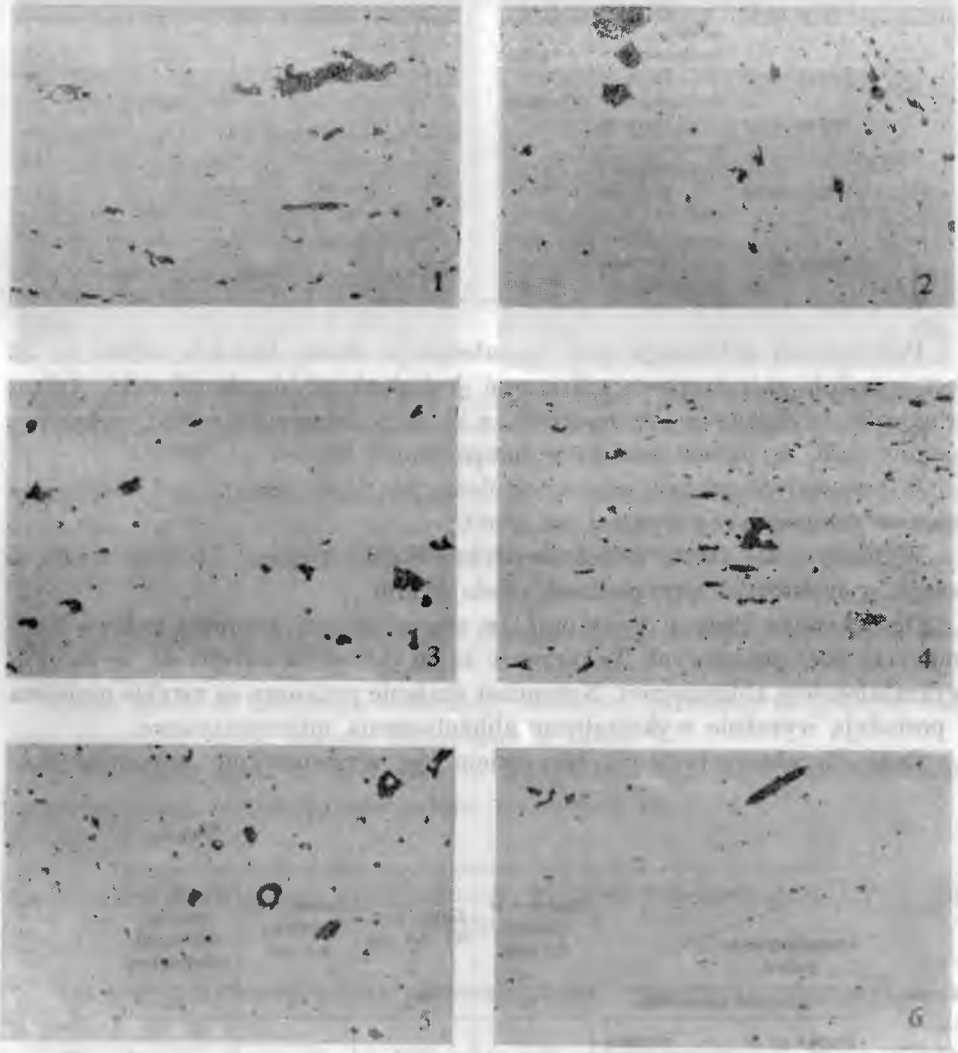
Ilościowa zawartość substancji nieplastycznych oraz ich uziarnienie przedstawiono w tabeli 1, natomiast skład mineralny widoczny za pomocą mikroskopu przedstawiono na tablicy II, 1. Dokumentację mikrostruktury przedstawiono na tablicy II, 1.

Z danych zestawionych w tabeli 1 wynika, że domieszka materiału nieplastycznego kwarcu i mik ma charakter naturalny i nie została dodana sztucznie. Parametry określone na szlifach petrograficznych są więc charakterystyczne dla gliny wydobywanej ze złoża bądź złóż o bardzo zbliżonych parametrach składu mineralogicznego i granulometrycznego tych minerałów. Była to glina tłusta i plastyczna, umożliwiająca formowanie za pomocą koła garncarskiego.

Poglądową ilustrację mikrostruktury szlifu, obserwowanej za pomocą mikroskopu dla próbek sklasyfikowanych w grupie I, przedstawia fotografia na tablicy II, 1.

OPIS PETROGRAFICYNY SZLIFÓW WYKONANY Z FRAGMENTÓW ZALICZONYCH DO GRUPY II.

Skład mineralny obserwowany za pomocą mikroskopu na szlifach petrograficznych jest we wszystkich szlifach nieomal identyczny.



Tablica I: Fotoprojekty szlifów próbek ułamków ceramicznych grupy I, nr 10, 13, 17, 19, 24 i 32. Fot. L. Kociszewski

Table I. Photoprojections des coupes des tessons de la I-ière groupe (nos 10, 13, 17, 19, 24, 32). Phot. L. Kociszewski

Tabela 1

Granulacja w mm / Charakterystyka próbki	Ziarna o ⌀ poniżej 0,1 mm	Ziarna o ⌀ 0,1 - 0,5 mm	Ziarna o ⌀ powyżej 0,5 mm	Ogólna zawartość substancji schudzającej
jednostki oznaczenia	%	%	%	%
Próbka nr 10 Styrmen	100,0	—	—	9,6
Próbka nr 13 Styrmen okres rzymski	100,0	—	—	14,4
Próbka nr 17 Styrmen wczesne średniowiecze	100,0	—	—	11,3
Próbka nr 19 Styrmen średniowiecze	100,0	—	—	14,0
Próbka nr 24 Styrmen wczesne średniowiecze	100,0			7,5
Próbka nr 32 Styrmen wczesne średniowiecze	100,0	—	—	9,4
Próbka nr 42 Styrmen średniowiecze	100,0	—	—	14,2

Podstawową substancją jest tu substancja ilasta, która w szlifie nr 35 jest wyraźnie anizotropowa z licznymi drobniutkimi blaszkami miki. Anizotropowość ta wskazuje, że naczynie, z którego fragmentu został wykonany badany szlif, wypalone zostało w temperaturze niższej od 800°C.

W pozostałych szlifach substancja ilasta jest izotropowana wskutek wypalania w temperaturze wyższej niż 800°C.

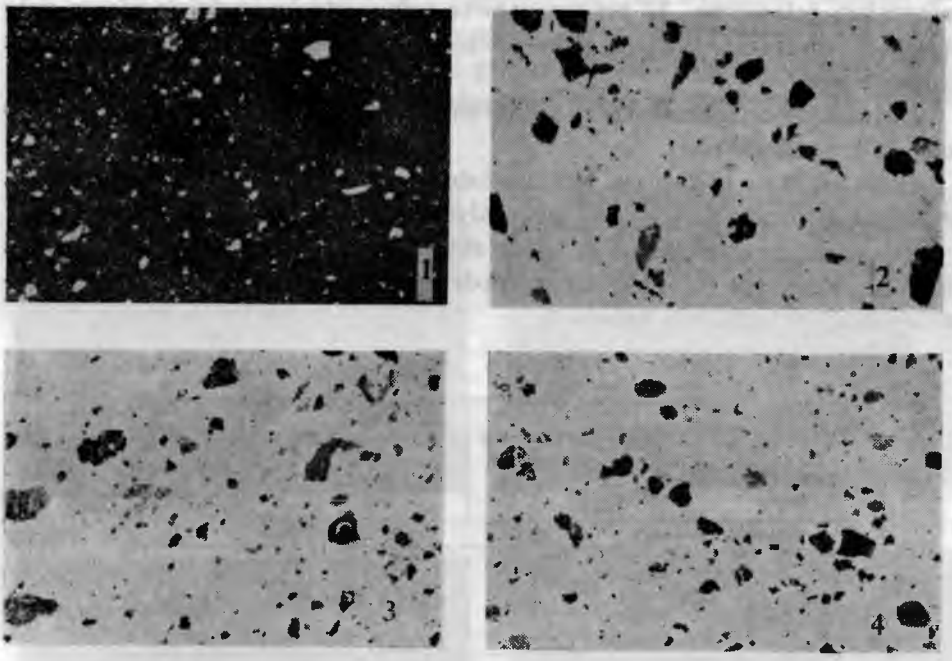
W ilastym tle tkwią ostrokrawędziste ziarna kwarcu, których wielkość osiąga w niektórych przypadkach około 2 mm.

Oprócz ziarn kwarcu występują tu ziarna skaleni zarówno sodowo-wapniowych, jak i potasowych. Te pierwsze są zwykle silnie zwietrzałe, ze słabym wykształceniem zbliźniaczeń. Natomiast skalenie potasowe są zwykle mniejsze i posiadają wyraźnie wykształcone zbliźniaczenia mikropertytowe.

Dość charakterystycznym zjawiskiem jest występowanie agregatów ska-

Tabela 2

Granulacja w mm / Charakterystyka próbki	Ziarna o ⌀ poniżej 0,1 mm	Ziarna o ⌀ 0,1 - 0,5 mm	Ziarna o ⌀ powyżej 0,5 mm	Ogólna zawartość substancji schudzającej
jednostki oznaczania	%	%	%	%
Próbka nr 20 Styrmen wczesne średniowiecze	30,0	49,0	21,0	20,0
Próbka nr 35 Styrmen wczesne średniowiecze	32,0	29,0	39,0	27,0
Próbka nr 43 Styrmen średniowiecze	50,0	50,0	—	18,0



Tablica II: 1 — Mikrostruktura szlifu z fragmentu grupy I nr 10, światło spolaryzowane powiększenie 50×. 2 - 4 — Fotoprojekty szlifów próbek ułamków ceramicznych grupy II nr 20, 35, 43. Fot. L. Kociszewski

Table II. 1 — Microstructure de la coupe du fragment no 10 (groupe I), lumière polarisée agrandissement 50×. 2 - 4 — Photoprojections des coupes des tessons de la II groupe (nos 20, 35, 43). Phot. L. Kociszewski

leniowo-kwarcowo-muskowitowych. Blaszki muskowitowe są drobne, lecz bardzo liczne.

Dane ilościowe dotyczące substancji nieilastej, określone za pomocą analizy planimetrycznej, zostały zestawione w tabeli 2.

Struktura szlifów, ze szczególnym uwzględnieniem struktury składnika schudzającego, została przedstawiona na tablicy II, 2 - 4.

OPIS PETROGRAFICZNY SZLIFÓW Z FRAGMENTÓW NALEŻĄCYCH DO GRUPY III

Do grupy tej zaliczono na podstawie badań wstępnych szlify wykonane z próbek nr 8b i 12.

Charakteryzują się one podobnymi cechami surowcowymi. Masy zostały wykonane z gliny średnio tłustej, zawierającej niewielkie ilości średnioziarnistej domieszki naturalnej kwarcu, skaleni potasowych oraz minerałów z grupy tlenków żelaza, niekiedy cyrkonu, rutylu itp. Obraz mikroskopowy przedstawia, że substancja ilasta jest silnie anizotropowa i dość silnie zimpregnowana

minerałem żelazistym. W tle tym tkwią tylko ostrokrawędziste ziarna substancji nieplastycznej, wśród której szczegółem charakterystycznym jest brak plagioklazów.

Największe ostrokrawędziste ziarna substancji nieplastycznej osiągają wielkość kilku milimetrów.

Glina szlifu nr 12 zawiera bardzo dużo naturalnej domieszki schudzającej, wyraźnie odróżniającej się od pozostałych.

Szczegółowe ustalenia ilości oraz składu granulometrycznego substancji nieplastycznej, przeprowadzone na podstawie mikroskopowej analizy planimetrycznej przedstawia tabela 3.

Tabela 3

Granulacja w mm / Charakterystyka próbki	Ziarna o ⌀ poniżej 0,1 mm	Ziarna o ⌀ 0,1 - 0,5 mm	Ziarna o ⌀ powyżej 0,5 mm	Ogólna zawartość substancji schudzającej
jednostki oznaczenia	%	%	%	%
Próbka nr 8b Styrmen okres tracki	45	22	33	25,7
Próbka nr 12 Styrmen okres rzymski	50	20	30	26,3

Strukturę szlifów określoną metodą fotoprojekcji cieniowej przedstawia tablica III, 1 - 2.

OPIS PETROGRAFICZNY SZLIFÓW Z FRAGMENTÓW ZALICZONYCH DO GRUPY IV

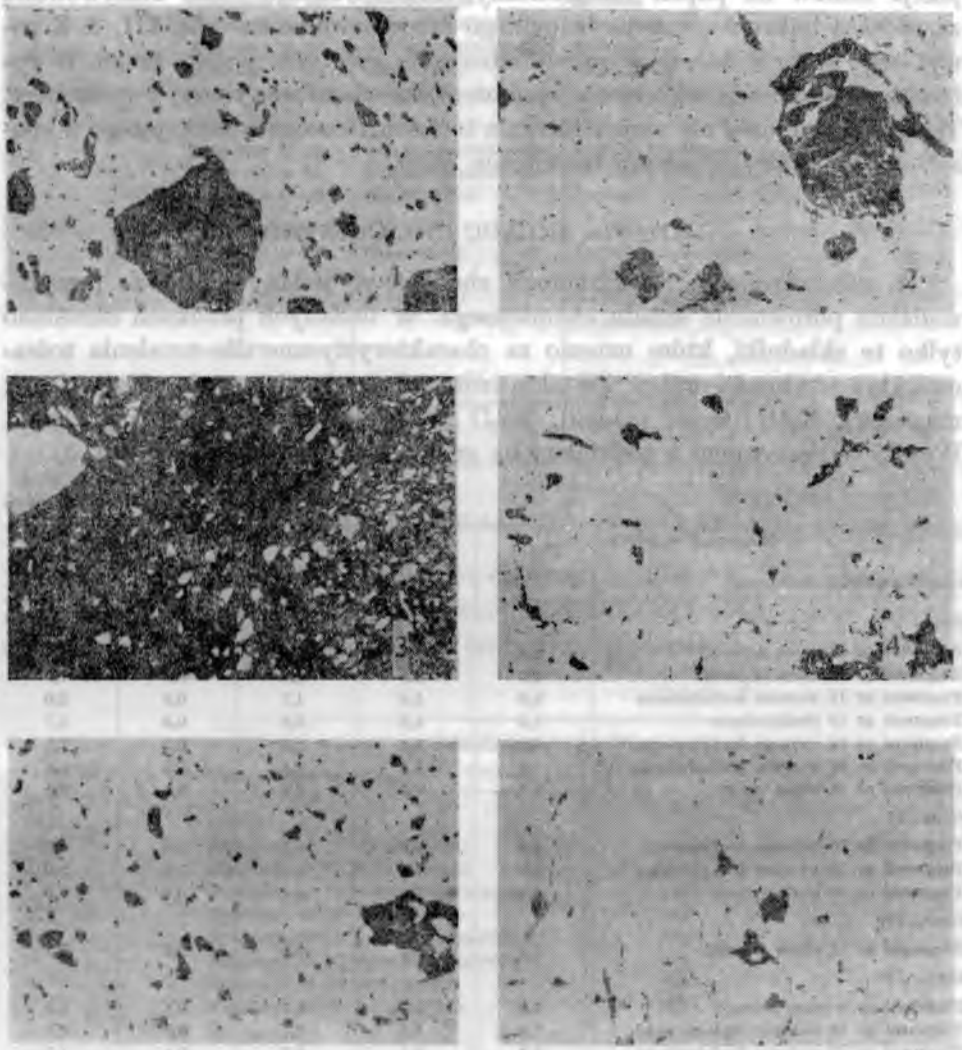
Do grupy tej zaliczono szlify wykonane z fragmentów nr 9, 28, 29. Podstawowym parametrem jest zawartość rozdrobnionej i wypalonej gliny, być może do tego celu używano wypalonych skorup ceramicznych.

Podczas przeprowadzania obserwacji mikroskopowej zauważa się, że próbki

Tabela 4

Granulacja w mm / Charakterystyka próbki	Ziarna o ⌀ poniżej 0,1 mm	Ziarna o ⌀ 0,1 - 0,5 mm	Ziarna o ⌀ powyżej 0,5 mm	Ogólna zawartość substancji schudzającej
jednostki oznaczenia	%	%	%	%
Próbka nr 9 Styrmen okres rzymski	60,0	40,0	—	12,0
Próbka nr 28 Styrmen wczesne średniowiecze	33,0	39,0	31,0	23,3
Próbka nr 29 Styrmen wczesne średniowiecze	100,0	—	—	9,5

nr 9 i nr 29 są do siebie bardzo zbliżone zarówno pod względem surowca, jak i technologii wykonania masy garncarskiej. Glina używana do wyrobu masy była dość chuda, nie zawierała ziaren grubszych, a do wykonania masy dodawano do niej tylko niewielkie ilości drobno tłuczonego szamotu z przepalonej gliny.



Tablica III: 1 - 2 — Fotoprojekty szlifów próbek ułamków ceramicznych grupy III, nr 86 i 12. 3 — Mikrostruktura szlifu z fragmentu grupy IV nr 29, światło spolaryzowane, powiększenie 50×. 4 - 6 — Fotoprojekty szlifów próbek ułamków ceramicznych grupy IV, nr 9, 28 i 29. Fot. L. Kociszewski

Table III. 1 - 2 — Photoprojections des coupes des tessons de la III-ème groupe (nos 86, 12). 3 — Microstructure de la coupe du fragment 29 (groupe IV), lumière polarisée, agrandissement 50×. 4 - 6 — Photoprojections des coupes des tessons de la IV-ème groupe (nos 9, 28, 29). Phot. L. Kociszewski

Odrębny jest szlif nr 28. Użyto tu gliny z dość znaczną ilością ostrokrawędzistych ziaren kwarcu, skaleni potasowych i plagioklazów. Te ostatnie mają wyraźne wykształcenie charakterystycznych zbliźniaczeń. Stosunki ilościowe charakteryzujące substancję nieplastyczną przedstawia tabela 4.

Strukturę próbek ilustrują fotografie na tablicy III, 4 - 6. Są to fotoprojekcje szlifów na papier fotograficzny. Mikrostrukturę szlifu obserwowaną za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego przedstawiono na tabl. III, 3. Z powyższego opisu widać, że wyraźnie schudzona jest tylko próbka nr 28. W pozostałych próbkach schudzenie szamotem ma charakter raczej zwyczajowy. Takie bowiem ilości nie mają znaczenia technologicznego zmieniającego w sposób zdecydowany własności techniczne masy.

BADANIA SKŁADU CHEMICZNEGO

W celu określenia jednorodności chemicznej badanych próbek przeprowadzono porównanie składu chemicznego. W badanych próbkach określano tylko te składniki, które uznano za charakterystyczne dla ustalenia tożsamości lub odrębności próbek. Za takie uznano CaO (tlenek wapnia), MgO (tlenek magnezu), K_2O (tlenek potasu), Na_2O (tlenek sodu) oraz stratę prażenia. Wyniki te zestawiono z podziałem na grupy ustalone uprzednio (tab. 5).

Tabela 5

Oznaczany składnik / Charakterystyka fragmentu	Strata prażenia %	% CaO	% MgO	% Na_2O	% K_2O
Grupa I					
Fragment nr 10 okres rzymski	2,4	4,9	2,6	0,7	2,3
Fragment nr 13 okres rzymski	5,3	5,5	2,6	0,6	1,9
Fragment nr 17 wczesne średniowiecze	8,6	5,6	1,7	0,3	2,0
Fragment nr 19 średniowiecze	1,9	4,2	2,8	0,8	1,7
Fragment nr 24 wczesne średniowiecze	3,0	5,4	2,5	0,5	2,1
Fragment nr 32 wczesne średniowiecze	3,2	4,4	1,4	1,3	1,8
Fragment nr 8a okres tracki	3,2	4,7	2,9	0,8	2,1
Grupa II					
Fragment nr 20 wczesne średniowiecze	4,9	6,0	1,3	0,8	1,7
Fragment nr 35 wczesne średniowiecze	2,9	5,2	1,4	1,2	2,0
Fragment nr 43 średniowiecze	3,4	3,8	0,4	0,4	1,3
Grupa III					
Fragment nr 12 okres rzymski	8,8	6,2	2,0	0,7	2,1
Grupa IV					
Fragment nr 9 okres rzymski	3,8	5,5	2,7	0,4	1,8
Fragment nr 28 wczesne średniowiecze	3,0	4,0	2,4	0,5	1,8
Fragment nr 29 wczesne średniowiecze	2,7	3,5	2,6	0,4	1,5

OZNACZENIE SPOSOBU FORMOWANIA

Sposób budowania naczyń, z których pochodzą badane fragmenty, określono na podstawie cech mikrostrukturalnych obserwowanych na przełomie za pomocą mikroskopu. Na podstawie tych badań ustalono następujące sposoby budowania, które przedstawiono w tabeli 6.

Tabela 6

Charakterystyka	Określona cecha próbki	Sposób budowania
Grupa I		
Fragment nr 10	okres rzymski	toczenie
Fragment nr 13	okres rzymski	toczenie
Fragment nr 17	wczesne średniowiecze	toczenie?
Fragment nr 19	średniowiecze	toczenie
Fragment nr 24	wczesne średniowiecze	nie oznaczano
Fragment nr 32	wczesne średniowiecze	toczenie
Fragment nr 8a	okres tracki	toczenie
Fragment nr 42	średniowiecze	toczenie
Grupa II		
Fragment nr 20	wczesne średniowiecze	lepienie i obtaczanie
Fragment nr 35	wczesne średniowiecze	lepienie i obtaczanie
Fragment nr 43	średniowiecze	toczenie
Grupa III		
Fragment nr 12	okres tracki	technika waleczkowa i obtaczanie
Fragment nr 8b	okres tracki	technika waleczkowa i obtaczanie
Grupa IV		
Fragment nr 9	okres rzymski	lepienie
Fragment nr 28	wczesne średniowiecze	lepienie i silne obtaczanie
Fragment nr 29		lepienie

OZNACZENIE TEMPERATURY WYPALANIA

Temperaturę wypalania badanych próbek ustalono na podstawie cech mikrostrukturalnych, określania absorbcji błękitu metylenowego oraz metodą mikroskopu grzewczego (oznaczenie temperatury spiekania).

Tabela 7

Określana cecha / Charakterystyka próbek	Temperatura wypalania w °C
Grupa I	
Fragment nr 10 okres rzymski	780
Fragment nr 13 okres rzymski	750
Fragment nr 17 wczesne średnowiecze	800
Fragment nr 19 średniowiecze	700
Fragment nr 24 wczesne średniowiecze	800
Fragment nr 32 wczesne średniowiecze	750
Fragment nr 8a okres tracki	750
Fragment nr 42 średniowiecze	850
Grupa II	
Fragment nr 20 wczesne średniowiecze	750
Fragment nr 5 wczesne średniowiecze	700
Fragment nr 43 średniowiecze	800
Grupa III	
Fragment nr 12 okres rzymski	700
Fragment nr 8b okres tracki	700
Grupa IV	
Fragment nr 9 okres rzymski	700
Fragment nr 28 wczesne średniowiecze	750
Fragment nr 29 wczesne średniowiecze	750

Ostateczne ustalenie temperatury wypalania przeprowadzono po uwzględnieniu wyników badań otrzymanych za pomocą trzech lub co najmniej dwóch metod. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 7.

OCENA WYNIKÓW I WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań można scharakteryzować niektóre istotne parametry technologii stosowanej przy wytwarzaniu naczyń ceramicznych, z których pochodzą badane fragmenty.

1. Na podstawie badań mikroskopowych wyróżniono cztery technologie sporządzania masy ceramicznej.

a) masa sporządzana była z gliny tłustej nieschudzanej bądź nawet szlamowanej (grupa I),

b) masę sporządzono z gliny nieco chudszej bądź była to glina tłusta schudzana dodatkiem gliny chudej, bądź mułu rzecznego. Ten ostatni sposób jest mniej prawdopodobny (grupa II),

c) masę garncarską sporządzano po dodaniu do gliny tłucznia ze skały zbliżonej do granitu (grupa III),

d) masę garncarską sporządzano po dodaniu do gliny tłustej szamotu z roztłukiwanej, wypalonej ceramiki (grupa IV).

Mamy więc do czynienia z dość szerokim wachlarzem jakościowym stosowanych zabiegów technologicznych. Zwraca uwagę niestosowanie do schudzania gliny piasku rzecznego, tak powszechnego np. na terenie Polski.

Poszczególne zabiegi technologiczne nie dają się wyraźnie zawęzić do określonego okresu. Wyniki analizy chemicznej sugerują istnienie kilku złóż, z których pobierano surowiec. Duża zawartość CaO sugerowałaby być może leje krasowe.

W sposobie budowania widać wyraźny związek z określonymi własnościami masy. Masy, z których budowano naczynia przez toczenie, zawierają zwykle bardzo drobną domieszkę schudzającą i to w bardzo niewielkich ilościach. Do tego celu używano specjalnie glin tłustych (grupa I). Natomiast z glin nieco chudszych sporządzano masy do budowania bądź przez toczenie, bądź przez ulepianie i intensywne obtaczanie. Niezmiernie interesujące jest stwierdzenie, że koncentryczny, bardzo równy dookolny rowek niewątpliwie wykonany na kole, znajduje się na naczyniu z typowymi cechami lepienia. Naczynia wypalane były w piecach zapewne komorowych, bo temperatury w nich uzyskiwane wynosiły od 700 - 850°C. Wydaje się, że garncarze toczący naczynia stosowali doskonalsze piece. Przeciętna temperatura jest tu wyższa i uzyskiwane temperatury są bardziej do siebie zbliżone. Jednorodności takiej nie obserwujemy przy badaniu fragmentów z naczyń budowanych prymitywniejszymi sposobami; zarówno niższa przeciętna wysokość temperatury, jak gradienty, które są tu znaczniejsze, wskazują na mniej doskonałą technologię, jak również mniejszą precyzję wykonania. Być może piece różniły się pod względem konstrukcji i izolacji.

Oceniając funkcję naczyń należy stwierdzić, że wiele z nich było używanych do gotowania potraw, a w niektórych przypadkach (o ile wykazały wysoką stratę prażenia) nawet do smażenia lub gotowania potraw tłustych. Ta ostatnia uwaga częściej dotyczy naczyń wykonanych z gliny schudzanej tłuczniem lub szamotem i budowanych prymitywniejszymi sposobami.

EXAMEN PHISICO-CHEMIQUE DE TESSONS DE CÉRAMIQUE ANCIENNE DE STĂRMEN (BULGARIE)

par

LONGIN KOCISZEWSKI (Warszawa)

Résumé

Quinze tessons de récipients, datés de l'époque traque jusqu' au Moyen-Age, ont été soumis à l'examen microscopique et à l'analyse chimique ce qui a permis d'établir quatre technologies do fabrication de la pâte céramique: I. celle faite uniquement avec de l'argile grasse, II. pâte constituée d'argile moins grasse ou bien rendue plus maigre par l'addition de la boue de rivière, III. pâte additionnée de pierre pilonné, semblable à la roche graniteuse, IV. pâte faite de terre glaise grasse, additionnée de chamotte obtenue de céramique cuite concassée. Imposible de dater exactement ces divers soin technologiques, de les attribuer à telle ou telle époque. Les pâtes dont on tournait les récipients contiennent une petite quantité de matière amaigrissante très fine. On se servait de terres glaises grasses. Quant aux argiles plus maigres, on en faisait des pots au tour ou à la main et ensuite on les finissait soigneusement au tour. Ils étaient cuits dans les fours à deux chambres, à la température de 700 - 850°C. Pour les récipients faits au tour, les fourneaux employés probablement plus savamment construits comme en témoignent les température plus élevées et plus rapprochées.

L'analyse chimique indique que la matière première provenait de plusieurs couches. Le contenu important de CaO suggère l'exploitation des entonnoirs de crasse.

On employait les récipients à la préparation des repas, dans certains cas à faire frire ou cuire des aliments gras. Cette dernière remarque se rapporte aux récipients fabriqués d'une facon plus primitive de terre glaise amaigrie, additionnée de pierre pilonnée ou de chamotte.