

Żaki, Andrzej / Stoch, Leszek / Dereń, Jerzy

O surowcach i technologii wyrobu tak zwanej ceramiki białej

Kwartalnik Historii Nauki i Techniki 14/1, 95-104

1969

Artykuł umieszczony jest w kolekcji cyfrowej Bazhum, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych tworzonej przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego.

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie ze środków specjalnych MNiSW dzięki Wydziałowi Historycznemu Uniwersytetu Warszawskiego.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.



Jerzy Dereń, Leszek Stoch, Andrzej Zaki

O SUROWCACH I TECHNOLOGII WYROBU TAK ZWANEJ CERAMIKI BIAŁEJ *

Wybitna pozycja, jaką zajmuje ceramika w poznaniu kultury materialnej społeczeństw czasów minionych — od neolitu do epok metali — wiąże się zarówno z jej masowym występowaniem w inwentarzach zabytków archeologicznych, jak i z jej cechami stylowymi, zmieniającymi się w różnych okresach i na różnych obszarach. Okoliczność ta sprawia, iż w niemałej liczbie wypadków właśnie ceramice przypada w udziale rola zabytków przewodnich, określających przynależność kulturową i chronologiczną całych zespołów znalezisk archeologicznych. Wystarczy przykładowo — z polskiego odcinka archeologii — przypomnieć, że nazwy kultur neolitycznych pochodzą od charakterystycznej dla nich ceramiki (kultura ceramiki wstęgowej, kultura pucharów lejkowatych, kultura amfor kulistych itp.).

Tej wybitnej pozycji ceramiki w archeologii nie w pełni odpowiadają prace badawcze nad jej rozwojem, szczególnie zaś nad technologią produkcji. Niemal wszystkie dotychczasowe studia bowiem prowadzone były z punktu widzenia historii sztuki, zwracającego uwagę na cechy zewnętrzne okazu: kształt, barwę, wielkość i ornament, a więc dokonującego jedynie analizy stylistycznej. Pierwszym z badaczy polskich, który zajął się obiektami archeologicznymi od strony ich tworzywa, był T. Reyman. Podjął on w okresie międzywojennym badania nad produkcją tzw. ceramiki siwej z ośrodka garncarskiego pod Igołomią. W okresie po wyzwoleniu w ośrodku krakowskim rozszerzono w pewnej mierze zakres tych prac.

Dla rozwiniętych obecnie na dużą skalę — i budzących stałe zainteresowanie nie tylko specjalistów — badań nad początkami Państwa Polskiego szczególne znaczenie mają prace nad ceramiką doby wczesnego średniowiecza. Niniejsza praca dotyczy właśnie okresu oraz jednego z głównych ośrodków ówczesnego życia gospodarczego, społecznego, politycznego i kulturalnego — Krakowa.

Już w 1953 r. w toku badań nad ceramiką wczesnośredniowieczną z terenu Krakowa zwrócono uwagę na pewną grupę wyrobów garncarskich, odznaczających się białawą powierzchnią, której odcień zmienia się od popielatego do różowego. Zaobserwowano przy tym, że ceramika taka, nazwana białą, występuje tylko w pewnych warstwach kulturowych z okresu wczesnośredniowiecznego, należących — rzecz można — do okresu „środkowego”, co oznacza, że poprzedza ją i następuje po niej ceramika o czerwonym zabarwieniu; normalnie spotykana w wykopaliskach archeologicznych (współwystępująca zresztą również z ceramiką białą). Cera-

* Praca niniejsza jest fragmentem wielokierunkowych badań prowadzonych od 1953 r. przez Andrzeja Zaki nad przedlokacyjnym Krakowem.

mice białej poświęcono krótkie wzmianki: na Ogólnopolskiej Sesji Archeologicznej w 1959 r.¹ oraz w „Sprawozdaniach z Posiedzeń Komisji Polskiej Akademii Nauk w Krakowie”².

Nie wchodząc obecnie ani w kwestię dokładniejszego datowania ceramiki białej, ani też jej rozpowszechnienia, stwierdzić należy jedynie, że najprawdopodobniej mamy tu do czynienia z zabytkami pochodzącymi z wieków VII—X, oraz że ceramika o podobnym wyglądzie występuje w wykopaliskach na stosunkowo dużym obszarze (np. Damice, Siedliska, Grodzisk pod Zatorem, Chełm nad Rabą, Międzyświecie nad Wisłą).

Obecne badania nad surowcami i technologią wyrobu ceramiki białej ograniczono na razie do wyrobów pochodzących z wykopalisk krakowskich. Nieliczne zbadane obiekty spoza tego terenu wskazują jednak, iż podobny efekt wizualny (białawy czerep) nie zawsze związany jest ze stosowaniem surowca analogicznego do opisanego w niniejszej pracy.

Badaniom poddano ułamki czerepów naczyń pochodzących: z terenu wzgórza wawelskiego (próbki nr 1—6), z rejonu klasztoru dominikanów (próbki nr 7—10) oraz z rejonu Okołu (teren powięziennych budynków klasztoru św. Michała, próbki nr 11 i 12).

W celu ustalenia składu mineralnego materiału ceramicznego, przybliżonego składu surowca stosowanego do wyrobu badanych obiektów oraz odtworzenia, choćby w dużym przybliżeniu, stosowanej technologii przeprowadzono badania mineralogiczne, uzupełnione fizykochemicznymi. Podobnie jak w poprzednich badaniach nad kaflami³, na podstawie obserwacji mikroskopowych oraz ilościowych analiz chemicznych wyznaczono ilościowy skład mineralogiczny wypalanej ceramiki, a otrzymane na tej drodze wyniki skonfrontowano z wynikami analizy rentgenograficznej oraz termicznej analizy różnicowej.

Badania mikroskopowe prowadzono przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego, stosując szlify mineralogiczne o grubości 0,2 mm, wycięte z badanych obiektów w kierunku prostopadłym do powierzchni zewnętrznej naczyń. Obserwacje te pozwoliły na stwierdzenie struktury wyrobu oraz na rozróżnienie głównych składników mineralnych budujących czerep ceramiczny. Można było w ten sposób ustalić również przybliżoną zawartość procentową tych składników.

Termiczna analiza różnicowa materiału ceramicznego miała na celu uzupełnienie badań mikroskopowych. Przeprowadzono ją na aparaturze konstrukcji jednego z autorów (L. Stocha). Stosowano naważki ok. 0,1 g, szybkość ogrzewania wynosiła 10° C/min, a wzmocnienie 0,05 mV/cm.

Ilościowe analizy chemiczne miały na celu dostarczenie danych do wyliczenia składu mineralnego badanego materiału. Przeprowadzono je, stosując przyspieszone metody klasyczne.

Analiza rentgenograficzna stanowiła dodatkową metodę ustalenia składu fazowego ceramiki, a w szczególności stwierdzenia, w jakiej formie związany jest w niej tlenek wapnia. Rentgenogramy otrzymano, stosując

¹ Por.: A. Żaki, *Małopolska wczesnośredniowieczna. Uwagi i przyczynki archeologiczne*. W: *Materiały z Ogólnopolskiej Sesji Archeologicznej*, Kraków 1959 (wydawnictwo powielane).

² Por.: E. Dąbrowska, *Uwagi o chronologii najstarszej średniowiecznej ceramiki w Małopolsce*. „Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Polskiej Akademii Nauk w Krakowie”, styczeń — czerwiec 1963, ss. 55—63.

³ Por.: J. Dereń, M. Piątkiewicz-Dereniowa, L. Stoch, *O surowcach i technologii wyrobu dawnych kaflów wawelskich*. „Kwartalnik Historii Kultury Materialnej”, nr 1/1966, ss. 21—35.

dyfraktometr rentgenowski z rejestracją licznikową (lampa kobaltowa, Co K α).

Obserwacje mikroskopowe szlifów cienkich wykazały, że w materiale ceramicznym badanych próbek da się wyróżnić składniki gruboziarniste, otoczone drobnoziarnistą masą spajającą.

Wśród składników gruboziarnistych zwracają uwagę ziarna o kształtach na ogół zaokrąglonych, niekiedy jedynie pojawiają się ziarna kanciaste. Średnice ziaren zawarte są w granicach 0,1—0,4 mm. W świetle niespolaryzowanym są one bezbarwne i w większości wypadków przezroczyste. Charakteryzują się poza tym wysokim współczynnikiem załamania światła (ok. 1,65) oraz barwami interferencyjnymi III rzędu (dwójłomność 0,17). Wszystkie te cechy wskazują, iż ziarna są złożone z minerałów węglanowych — kalcytu i dolomitu. Często w partiach środkowych ziarn wyróżnić można skupienia bardziej grubokrystaliczne, odcinające się wyraźnie od spajającej je drobnoziarnistej otoczki. W szlifach obserwuje się również zespoły złożone z kryształków kalcytu o zachowanym prawidłowym, sześciobocznym zarysie. Nie są one jednak przezroczyste i nie wykazują anizotropii optycznej.

W polu widzenia mikroskopu napotyka się również ziarna węglanowe o pochodzeniu organogenicznym — są to skamieniałości spotykane pospolicie w wapieniach.

W niektórych próbkach zaobserwowano stosunkowo duże, przezroczyste ziarna o wysokim współczynniku załamania światła. Charakteryzują się one w świetle spolaryzowanym izotropowością optyczną. Można przypuszczać, że są to ziarna grossularu, minerału z grupy granatów. Powstać on może w stosunkowo niskich temperaturach w wyniku reakcji minerałów ilastych z węglanem wapnia. W szlifach mineralogicznych wyróżnić można również ziarna o własnościach optycznych i kształcie zbliżonym do węglanów, lecz o niższej dwójłomności. Są to przypuszczalnie krzemiany i gliniany wapnia, powstałe również w wyniku reakcji pomiędzy węglanem wapnia a minerałami ilastymi.

Inny rodzaj grubych ziarn stanowi kwarc, a także sporadycznie spotykane okruchy kwarcytów i piaskowców oraz skaleni potasowych: ortoklazu oraz mikrolinu, którego ziarna wykazują charakterystyczną budowę pertytową. Wszystkie te ziarna mają kształt kanciasty, niekiedy nieco obtoczony. Ich wymiary zawarte są w granicach 0,1—0,4 mm, a w pojedynczych wypadkach osiągają wielkość 1 mm. Zawartość ziarn kwarcu gruboziarnistego jest różna: niektóre próbki (nry 6 oraz 8) posiadają dużą ich ilość, inne natomiast (nry 1, 2, 3, 7 i 11) praktycznie ich nie zawierają. Wszystkie próbki natomiast zawierają kwarc drobnoziarnisty o wielkości ziarn mniejszej niż 0,06 mm. Jego ilość jest niewielka. Część tych ziarn wykazuje w świetle spolaryzowanym charakterystyczne ściemnienia, wskazujące, że powstały one w warunkach niskotemperaturowych na drodze przekształcania geli krzemionkowych. Analogiczne ziarna spotyka się w skałach węglanowych.

Gruboziarnisty element widoczny w szlifach otoczony jest skrytokrystaliczną substancją spajającą. Na ogół jest ona nieprzezroczysta, przeświecająca, o barwie od jasnobrązowej poprzez intensywnie brązową do czarnej. Zabarwienie takie nadaje jej substancja węglista, pochodząca ze spalania substancji organicznych wprowadzonych do masy ceramicznej. O obecności związków organicznych świadczą widoczne na szlifach drobne zwęglone cząstki.

Ciemne tło szlifów, spowodowane obecnością węgla, sprawia, że masa spajająca jest nieprzezroczysta, wskutek czego rozróżnienie składników mineralnych tej masy jest praktycznie niemożliwe. W niektórych jedynie wypadkach udaje się dostrzec pojedyncze drobne łuski sercytu lub illitu. W pobliżu powierzchni zewnętrznych tło szlifów staje się jaśniejsze i zawiera mniejsze ilości substancji węglowej. Ulec ona musiała wypaleniu w toku produkcji wyrobów. W tych warstwach można wyróżnić w masie spajającej drobne ziarna substancji ilastej oraz kalcytu. Barwa masy spajającej zależna jest również od ilości obecnego w niej tlenku żelaza. Występuje on w formie rozproszonej, tworząc brunatno zabarwione skupienia. Ilość oraz wielkość tych skupisk jest rozmaita.

Już na podstawie jakościowych badań optycznych można było stwierdzić, że skład mineralny badanych czerepów różni się znacznie od składu normalnie stosowanych zestawów ceramicznych wyrobów archeologicznych. Wydaje się niewątpliwe, iż do masy ceramicznej dodawano odpowiednio rozdrobnionej skały wapiennej oraz stosunkowo duże ilości substancji organicznych, wobec czego wypalanie naczyń prowadzić musiano w stosunkowo niskich temperaturach z zachowaniem szczególnych ostrożności.

Celem dokładniejszego ustalenia udziału poszczególnych składników badanej ceramiki wykonano pomiary planimetryczne na szlifach. Ozna-

Tablica I

Procentowy udział masy ziarn węglanów, lepszca ilastego oraz ziarn kwarcu grubo- i drobnokrystalicznego, wyznaczony na drodze planimetrowania szlifów

Nr próbki	Zawartość (% masy)			
	lepszca ilastego	ziarn węglanów	kwarcu	
			< 60 μ	> 60 μ
1	57	42	1	0
2	61	38	1,3	0,3
3	45	52	3	0
4	68	27	3	2
5	61	30	6	3
6	56	21	5	18
7	50	42	7	0,3
8	58	29	2	11
9	58	34	6	2
10	46	50	1	3
11	56	42	2	0
12	56	37	3	4

czono na tej drodze zawartość ziarn węglanów, kwarcu drobno- i grubokrystalicznego oraz substancji ilastej (tablica I). Udział ziarn skalenia okazał się tak mały, że jego oznaczenie wydawało się niecelowe.

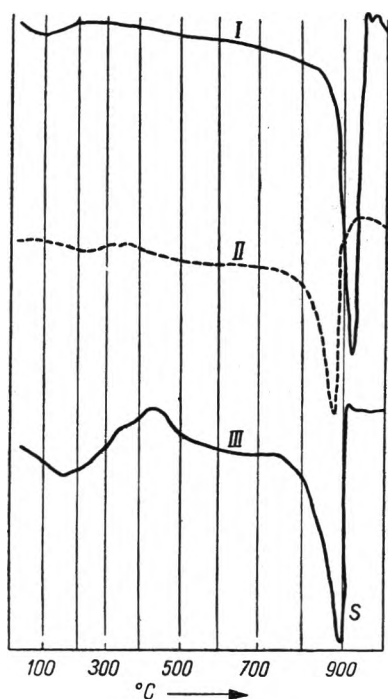
Z danych zawartych w tablicy I wynika, że składnikami podstawowymi ceramiki jest substancja ilasta oraz węglany. Zawartość natomiast kwarcu rozróżnialnego pod mikroskopem jest nieznaczna. Na ogół przeważa kwarc drobnoziarnisty. Mały udział kwarcu, szczególnie o ziarnach

większych od 60μ pozwala na wyciągnięcie dalszego wniosku dotyczącego technologii wyrobu naczyń z ceramiki białej: do masy ceramicznej, z której formowano wyroby, nie dodawano kwarcu jako substancji schudzającej.

Jak wynika dalej z podanych obserwacji, masę do wyrobu naczyń otrzymywano przez mieszanie skały węglanowej z gliną. Można przy tym przypuszczać, że była to glina drobnoziarnista, gdyż ziarna minerałów ilastych są na ogół nierozróżnialne pod mikroskopem i mała jest również zawartość gruboziarnistego kwarcu.

Obserwacje mikroskopowe szlifów cienkich uzupełniono termiczną analizą różnicową trzech typowych próbek: nr 1, 9 i 12; krzywe DTA podano na ryc. 1.

Termogramy próbek nr 1 i 9 charakteryzują się silnym, pojedynczym efektem endotermicznym w temperaturze ok. 900°C , wywołanym dysocjacją termiczną węglanu wapnia i wskazującym na obecność dużych ilości kalcytu. W temperaturach natomiast jeszcze wyższych występują charakterystyczne efekty egzotermiczne, wywołane reakcjami pomiędzy tlenkiem wapnia a minerałami ilastymi. Reakcje te prowadzą do utworzenia krzemianów i glinianów wapnia. Na termogramie próbki nr 9 zaznaczył się poza tym efekt endotermiczny ok. 100°C , spowodowany utratą wody higroskopijnej.



Ryc. 1. Wyniki termicznej analizy różnicowej próbek: nr 9 (krzywa I), nr 1 (krzywa II) i nr 12 (krzywa III)

Рис. 1. Дифференциальный термический анализ. Кривая I — проба № 9; кривая II — проба № 1; кривая III — проба № 12

Fig. 1. Differential-thermal analysis: Curve I — Sample No. 9, Curve II — Sample No. 1, Curve III — Sample No. 12

Termogram próbki nr 12 jest podobny do opisanych, z tym że w temperaturze ok. 450°C zjawia się silny efekt egzotermiczny, wywołany najprawdopodobniej spalaniem substancji organicznej zawartej w próbce. Efekt ów nie zjawiał się na termogramie próbki nr 9, o znacznie mniejszej zawartości tych substancji, a jedynie bardzo słabo — na termogramie

próbki nr 1. Występujący w temperaturze ok. 890°C efekt endotermiczny, wywołany rozkładem kalcytu, wykazuje dla próbki nr 12 w temperaturze 900°C charakterystyczne przegięcie s. Zjawia się ono wtedy na termogramie, kiedy obok rozkładu kalcytu zachodzi równocześnie proces rozkładu termicznego spurytu, minerału o wzorze $\text{Ca}_5(\text{CO}_3)(\text{SiO}_4)_2$. Minerale ten utworzyć się mógł w badanej ceramice w czasie jej wypalania, a więc w czasie ogrzewania mieszaniny minerałów zawierających kalcyt i krzemionkę.

Zgodnie z badaniami W. Kurdowskiego⁴, spuryt zjawia się wtedy, kiedy w czasie rozkładu węglanu wapnia występuje faza ciekła, a odprowadzanie CO_2 ze środowiska reakcji jest utrudnione. Synteza spurytu zachodzi bowiem w mieszaninie kalcytu i krzemionki w temperaturze ok. 880°C wówczas, gdy proces prowadzony jest w atmosferze dwutlenku węgla wobec mineralizatorów. W niewiele wyższej temperaturze ulega on rozpadowi.

Obecność spurytu oraz znaczny udział ziarn węglanowych, które w czasie wypalania wyrobów uległy jedynie częściowemu rozkładowi na obrzeżach, stanowi cenną wskazówkę przy próbie odtworzenia technologii produkcji badanych naczyń. Świadczy bowiem o tym, że temperatura wypalania nie przekraczała 850—900°C, oraz że przeprowadzono wypalanie w atmosferze redukującej. Dodatkowymi dowodami świadczącymi o górnej granicy wypału oraz o stosowaniu atmosfery redukującej jest występowanie na krzywych DTA efektów egzotermicznych w temperaturach niewiele wyższych od 900°C oraz występowanie substancji organicznej w wyrobach.

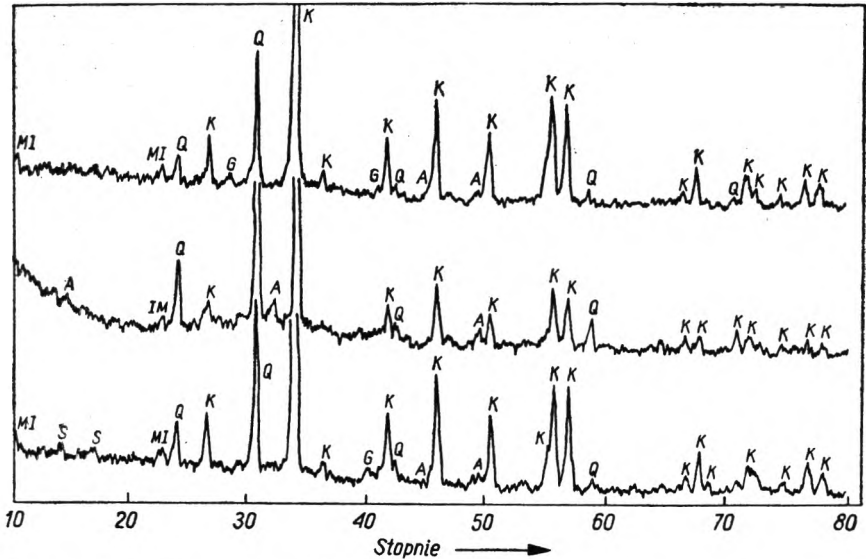
Wyniki analizy rentgenowskiej tych samych 3 próbek przedstawiono na ryc. 2. Widoczne są tu przede wszystkim linie charakterystyczne dla kalcytu (K) i kwarcu (Q). Linie pozostałe są nieliczne, a ich intensywność stosunkowo mała. Utrudnia to w znacznym stopniu identyfikację pozostałych faz, jednakże da się wyróżnić linie, które można przypisać muskowitzowi (M) i illitowi (I).

W czasie wypalania wyrobów, złożonych głównie z węglanu wapnia oraz minerałów ilastych, powinno dojść do utworzenia większych lub mniejszych ilości krzemianów oraz glinianów wapnia, o strukturze podobnej do spotykanej w klinkierze cementu portlandzkiego. W czasie użytkowania wyrobów ceramicznych, pod wpływem wilgoci, związki te mogą przechodzić w formę uwodnioną. Stwierdzenie ich obecności w badanym materiale jest niestety utrudnione z uwagi na pokrywanie się wielu refleksów pochodzących od różnych minerałów oraz na fakt, że refleksy te leżą przy niskich kątach ugięcia. Wydaje się jednak prawdopodobne, że odpowiednie, zaznaczone na rentgenogramie linie, odpowiadają afwilitowi ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (A) i grossularowi (G). Rentgenogram próbki nr 12 wskazuje również na obecność spurytu (S).

Badania mikroskopowe, rentgenograficzne oraz termiczna analiza różnicowa pozwoliły na ustalenie jakościowego składu mineralnego badanych obiektów. W oparciu zaś o ilościową analizę chemiczną można było ocenić procentowy udział poszczególnych składników.

Okazuje się, że głównym składnikiem mineralnym gliny użytej do

⁴ Por.: W. Kurdowski, *Wpływ warunków pomiaru na kształt krzywych termicznych mieszanin zawierających CaCO_3* . „Sprawozdania z Posiedzeń Komisji Polskiej Akademii Nauk w Krakowie”, styczeń — czerwiec 1965, ss. 284—285.



Ryc. 2. Rentgenogramy próbek nr 1 (u góry), 9 (pośrodku) i 12 (u dołu)
 A — afwilit; G — grossular; I — illit; K — kalcyt; M — muskowit; Q — kwarc;
 S — spuryt

Рис. 2. Рентгенограммы проб № 1 (сверху), 9 (в середине) и 12 (снизу)

A — афвилит; G — гроссулярь; I — иллит; K — кальцит; M — мусковит; Q — кварц; S — спуррит

Fig. 2. X-ray pattern: Upper curve — Sample No. 1, Middle curve — Sam-
 ple No. 9, Lower curve — Sample No. 12

A — afvilit; G — grossular; I — illite; K — calcite; M — muscovite; Q — quartz;
 S — spurrite

wyrobu ceramiki jest illit, w nieco mniejszej ilości występuje obok niego kaolinit. Pozostałe główne składniki mineralne masy ceramicznej pochodzą ze skały węglanowej. W celu stwierdzenia, czy składnik węglanowy mógł pochodzić z jednego źródła, czy też należy wykluczyć taką ewentualność, obliczono stosunek CaO/MgO (tablica II).

Tablica II

Wyliczony na podstawie ilościowych analiz chemicznych
 stosunek CaO/MgO

Nr próbki	CaO/MgO	Nr próbki	CaO/MgO
1	5,0	8	5,4
2	5,6	9	5,0
3	6,1	10	7,8
4	3,5	11	5,6
7	4,4	12	5,2

Uwzględniając, że obliczone wielkości obarczone są stosunkowo dużym błędem, można z tablicy II wywnioskować, iż istnieje możliwość wyrobu badanych obiektów z surowca węglanowego, pochodzącego z jednego złoża lub też ze złóż o podobnych składach mineralnych.

Nowych wskázówek dotyczących składu surowca dostarczyć może porównanie zawartości minerałów węglanowych oznaczonych na drodze obserwacji mikroskopowych oraz obliczonych na podstawie analiz chemicznych (tablica III).

Tablica III

Procentowa zawartość minerałów węglanowych
(kalcyt + dolomit) w wyrobach ceramicznych

Nr próbki	Zawartość minerałów węglanowych oznaczona na drodze:		Różnica między danymi uzyskanymi dwiema drogami
	planimetrywania	analizy chemicznej	
2	54	54	0
3	52	53	— 1
4	27	30	— 3
7	33	43	—10
8	39	38	+ 1
9	34	34	0
10	44	49	— 5
11	50	60	—10
12	50	62	—12

Dla większości próbek wielkości uzyskane dwiema drogami są, w granicach błędu, sobie równe. Znaczne odstępstwa istnieją jedynie w trzech wypadkach (próbki nr 7, 11 i 12). Nie analizując bliżej możliwych przyczyn istnienia tych różnic, stwierdzić można, że co najmniej dla pozostałych próbek cała ilość minerałów węglanowych wprowadzona została w formie gruboziarnistej. Stosowana więc do ich wyrobu glina nie zawierała drobnokrystalicznego, rozproszonego węglanu wapnia.

Z przedstawionych wyników badań wyciągnąć można wnioski dotyczące metody produkcji ceramiki białej oraz stosowanych do jej wyrobu surowców.

Najogólniejszym wnioskiem jest stwierdzenie, że ceramika ta wykonywana była oryginalną, obecnie nie stosowaną i trudną techniką, wymagającą dużych umiejętności fachowych.

Przy produkcji przedmiotów należących do ceramiki białej stosowano glinę plastyczną (w stosunku masowym 40—70%), do której dodawano wapienia (30—60%) o uziarnieniu 0,1—0,4 mm. Z uwagi na skład mineralogiczny wyroby musiały być tak wypalane, aby nastąpiło spieczenie czerepu, warunkujące jego wytrzymałość mechaniczną, a zarazem, aby w wyniku wypalania nie dochodziło do rozkładu węglanu wapnia na tlenek. Tlenek wapnia bowiem pod wpływem wilgoci ulega rozlasowaniu i wyrób po wyjęciu z pieca garncarskiego rozsypałby się na drobne okruszki. (Z tego właśnie powodu obecność nawet niewielkich ilości okruszków węglanowych w glinach stosowanych np. do wyrobu cegieł jest przy obecnej technologii szkodliwa, powoduje bowiem pękanie wyrobów).

Temperatura rozkładu węglanu wapnia jest w znacznym stopniu zależna od prężności dwutlenku węgla w atmosferze nad wypalaniem wyrobem: im wyższa jest prężność CO₂, tym rozkład następuje w temperaturze wyż-

szej. Podwyższoną prężność dwutlenku węgla w atmosferze pieca ceramicznego uzyskać można np. przez zmniejszenie dostępu powietrza do komory, wskutek czego następuje redukcyjne spalanie paliwa. Podwyższyć tę prężność można również, dodając do wypalanej masy substancji organicznych, które, spalając się w trakcie wypalania, tworzą dodatkowe ilości dwutlenku węgla.

Istotnie, w ceramice białej obserwuje się obecność nie spalonych resztek substancji organicznych; substancje te, spalając się, utrzymywały wysoką prężność CO₂ wewnątrz czerpu, co przeciwdziało rozkładowi węglanów. Atmosfera redukująca ułatwia spiekanie się wyrobów ceramicznych szczególnie wówczas, gdy w surowcu zawarta jest pewna ilość tlenków żelaza, które redukują się do tlenku żelazawego (FeO), stanowiącego topnik. Spiekanie czerpu utrudniało z kolei wymianę produktów gazowych dodatkowo działając hamująco na proces rozkładu węglanów.

Temperatura wypalanej ceramiki, jak należy sądzić, wynosiła 850—900° C. W trakcie wypalania zachodziły, obok rozkładu węglanów, reakcje chemiczne pomiędzy węglanami a minerałami ilastymi, prowadzące do utworzenia pewnych ilości krzemianów i glinianów wapnia, a w niektórych wypadkach również spurytu. Krzemiany te i gliniany pod wpływem wilgoci, a więc w trakcie użytkowania naczyń, przechodziły w uwodnione krzemiany i gliniany, co przyczyniało się również do wzrostu wytrzymałości mechanicznej naczyń.

Zasadnicza różnica wizualna pomiędzy ceramiką normalnie spotykaną w wykopaliskach archeologicznych a ceramiką białą polega na jasnej barwie tej ostatniej. Jasny ton nadawał wyrobom ceramicznym węglan wapnia, a ponadto, wskutek redukcji żelaza oraz związania pewnych jego ilości w postaci żelazianów wapnia, zanikało charakterystyczne czerwone zabarwienie, typowe dla wyrobów otrzymywanych z normalnie stosowanych glin garncarskich.

Zasadniczym zagadnieniem, obok wielu innych, na które autorzy nie są jeszcze w stanie odpowiedzieć, jest cel produkcji tej ceramiki, wymagającej stosowania tak trudnej technologii. W chwili obecnej trudno byłoby tu podać nawet jakies hipotezy.

О СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ТАК НАЗЫВАЕМОЙ БЕЛОЙ КЕРАМИКИ

При проведении исследовательских работ, посвященных краковской средневековой керамике, авторы обратили внимание на интересную группу гончарных изделий, отличающихся характерным внешним видом (беловатой поверхностью, более гладкой, чем у обыкновенных керамических изделий).

При применении ряда исследовательских методов (микроскопии, дифференциального термического, количественного химического и рентгенографического анализа) было обнаружено, что в рассматриваемом случае мы имеем дело с неизвестным до сих пор способом производства керамических силикатно-карбонатных изделий. При их изготовлении применялась пластическая глина (40—70%), к которой прибавлялся известняк (30—60%). Учитывая минералогический состав готового продукта, следует полагать, что изделия должны были обжигаться в таких условиях, в которых процессы спекания могли протекать без одновременного разложения углекислого кальция.

На основании проведенных исследований приводится предположительная технология производства исследуемых образцов. Технология состояла в обжиге смеси глины и известняка

с примесью органических веществ при температуре около 850—900°C. Органические вещества способствовали увеличению парциального давления CO_2 в печи и тормозили в некоторой степени разложение карбонатов.

В работе приводится подробный анализ результатов исследований и формулируются заключения, касающиеся применяемых сырьевых материалов и условий производства белых керамических изделий.

RAW-MATERIALS AND TECHNOLOGY OF PRODUCTION OF THE SO CALLED WHITE CERAMICS

In the course of investigations of early medieval ceramics from the Cracow area a certain group of pottery was discovered showing a whitish surface, much smoother than in ceramic objects normally encountered.

Using several scientific methods (microscopic investigations, differential-thermal analysis, quantitative chemical and X-ray analysis) it was found that the pottery belongs to an unknown type of silicate-carbonate ceramics. A plastic clay (40—70wt%) with the addition of limestone (30—60wt%) was used in its production. Because of the mineralogical composition the pottery must have been fired in such a way that the potsherd be sintered without decomposition of carbonate.

On the basis of above mentioned investigations the technology of pottery-making was tentatively reconstructed. It consisted of firing the mixture of clay and limestone with additions of organic substances at the temperature of 850—900°C. Organic substances were added in order to increase the carbon dioxide pressure in the furnace, which hindered to some extent the decomposition of carbonates.

The detailed analysis of experimental results is given and conclusions concerning the raw-materials used in pottery making as well as conditions of production are discussed.