

DOLOČANJE IZVORA IN STAROSTI ARHEOLOŠKEGA STEKLA S PREISKAVO PRIMARNIH SUROVIN

DEFINITION OF THE ORIGIN AND AGE OF ARCHAEOLOGICAL GLASS BASED ON THE INVESTIGATION OF THE RAW MATERIALS

Sašo Šturm¹, Breda Mirtič²

¹Oddelek za geologijo, NTF Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana in Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana

²Oddelek za geologijo, NTF Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-04-28

Karakterizacijo arheološkega stekla otežuje dejstvo, da je le malokateri izdelek ohranjen v celoti. Ob tem se poraja vprašanje, ali je mogoče določiti čas nastanka stekla in izvor tudi s preiskavo primarnih surovin in stekel. Steklarska obrt je bila v preteklosti skrbno varovana skrivnost, ki se je prenašala iz roda v rod in se je pri tem le malo spreminjala. Rezultati preiskav večjega števila vzorcev steklenih fragmentov v povezavi s primarno surovino kažejo statistične značilnosti, ki jih lahko uporabimo za določitev značilnih vrst stekla. V sestavku so rezultati analiz tujih avtorjev ovrednoteni tako, da so bila določena merila, s katerimi je bilo možno natančneje opredeliti arheološko steklo. Stekla smo glede na delež posameznih oksidov razdelili v tri večje skupine. Znotraj širših razredov lahko s primerjavo slednih prvin v steklu in v surovinah ter specifične sestave primarnih surovin in sestave stekel določimo posamezne podskupine, ki steklo umeščajo v ožji časovni in regionalni prostor steklarjenja. V razlago rezultatov so vključeni vzorci stekel iz doline Trebušice (Severnoprimorska regija, Slovenija) iz obdobja od leta 1722 do 1741. Primerjava primarnih surovin in omenjenih stekel se najbolj približa sestavi pozno srednjeveških stekel, narejenih v t.i. gozdnih glažutah. Netipična sestava trebuških stekel označuje ozek prostor steklarjenja, ki je bil vezan na dolino Trebušice.

Ključne besede: arheološko steklo, primarna surovina, kremen, Trebušica, Slovenija, srednji vek

Characterisation of archaeological glass is made hard by the fact that there are only few undamaged items left. This arises the question whether is it possible to determine the period and origin of ancient glass according to the analysis of the composition of raw materials and glass artefacts. The glass manufacture was a well kept secret in the past, taught to the sons by their fathers, and did not change much through the years. Results of investigations a large number of samples of glass artefacts, connected to the primary resources, are showing statistical parameters, which can be used for defining characteristic glass groups. Results of analyses of foreign authors are valued by assigning the criteria that could precisely define archaeological glass. Analysed glasses are grouped in three major groups, according to the percentage of different oxides included. Subgroups that narrow the time period and possible geographic origin of the glass manufacture can be defined inside this groups, by comparing trace elements in glass and raw materials as well as by comparing specific chemical composition of the raw materials and ancient glass. Interpretation of results also includes three glass samples from Trebušica Valley (NW part of Slovene) in the period from 1722 to 1741. From the comparing of raw materials and glass mentioned above it can be assumed that their composition is more or less the same as the composition of late middle age glass, made in the so called "forest glass-making workshops". Unotypical composition of Trebušica Valley glass defines the geographic origin of glass craft in this valley.

Key words: archaeological glass, raw material, quartz, Trebušica, Slovenia, medieval

1 UVOD

Težava pri določevanju arheoloških steklenih izdelkov je v tem, da je le malokateri ohranjen v celoti. Večina steklenih artefaktov je bila skozi stoletja burnih sprememb, vojn in družbenih preobratov uničena. Ohranili so se le posamezni fragmenti v obliki črepinj. Pomanjkljivi podatki o steklarski industriji v preteklosti na območju Evrope dodatno otežujejejo objektivno vrednotenje arheološkega stekla. Pri ocenah starosti izvornega področja in načina izdelovanja posameznih steklenih ostankov nam lahko do neke mere pomaga kemična analiza.

Končna ocena izvora in nastanka stekla ni odvisna samo od kemične analize primarnih prvin in oksidov nečistoč v surovini in izdelkih, pač pa tudi od količine in vrste primarnih surovin - "recepture", ki prav tako pripomore k nastanku končnega izdelka, tj. arheološkega stekla.

V članku je podan kratek pregled osnovnih surovin, iz katerih bi nekdaj lahko izdelovali steklo. V slovenskem prostoru arheološko steklo doslej ni bilo sistematično raziskano, prav tako ni bila narejena primerjava kemične sestave s steklom iz drugih evropskih steklarskih središč. Steklarji so v dolini Trebušice (SZ del Slovenije) izdelovali vsaj tri različne vrste stekla, pri tem so kot vir za kremenico uporabljali vsaj dve različni surovini.

2 OPIS PRIMARNIH SUROVIN, IZ KATERIH SO V PRETEKLOSTI IZDELOVALI STEKLO

KREMEN

Kremen je surovina za silicijev dioksid, ki je za tvorbo stekla primaren oksid (steklotvoren oz. mrežotvoren oksid). V preteklosti so steklarji kot surovino za silicijev dioksid najpogosteje uporabljali kremenov pesek. Pesek so enostavneje kot kompaktno

kremenovo kamnino zdrobili na želeno velikost. Stopnjo onesnaženosti v kremenovem pesku je bilo lažje nadzirati.

Poleg silicijevega dioksida se v kremenovih surovinah vedno nahajajo oksidi nečistoč. Med ione oksidov nečistoč, katerih vsebnost z naraščanjem vsebnosti silicijevega oksida praviloma raste, prištevamo: Cr^{2+} , Fe^{2+} , V^{3+} , Ti^{4+} in Al^{3+} .

SODA

Mineral sodo ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) so steklarji uporabljali kot surovino za natrijev oksid, ki je v steklu primaren oksid in sodi v skupino oksidov modifikatorjev mreže. Zmes, ki vsebuje natrijev oksid, se lažje tali in bistri. Čisto kremenovo steklo se tali pri temperaturi 1700°C , z dodatkom 25 mas.% natrijevega oksida pa se temperatura taljenja zniža na 800°C .

Slana jezera, kjer so se v preteklosti oskrbovali steklarji s sodo, se nahajajo le v južnem in vzhodnem delu Sredozemlja (današnji Egipt in Bližnji vzhod).

PEPELIKA

Kalijev oksid v steklu, podobno kot natrijev oksid, prištevamo med modifikatorje mreže. Dodatek kalijevega oksida omogoča staljenemu steklu lažje taljenje in boljše toplotne lastnosti. Taka stekla imajo širši temperaturni interval obdelovanja in so manj nagnjena k pokanju.

Pepelika (K_2CO_3) je končni produkt kalciniranja raztopine rastlinskega pepela. V pepeliki se nahaja 80 - 84 mas.% K_2CO_3 , iz katerega pridobimo za proizvodnjo stekla potreben kalijev oksid. Povišana vsebnost P_2O_5 v steklu pogosto kaže na uporabo surovine rastlinskega izvora za pridobivanje pepelike.

Na območju osrednje in severne Evrope so uporabljali pepeliko za zniževanje tališča zmesi, predvsem v obdobju visokega srednjega veka, kjer je bilo lesa v izobilju, primanjkovalo pa je sode.

APNENEK

Steklo, ki vsebuje kalcijev oksid, ima boljše mehansko in kemijsko odpornost. Prevelika količina kalcijevega oksida na račun povečevanja obstojnosti lahko kvarno vpliva na obdelovalno sposobnost taline stekla. Tako steklo ima povišano viskoznost in lahko tudi ožji temperaturni interval obdelovanja.

DOLOMIT

Delna zamenjava kalcijevega oksida z magnezijevim iz dolomita (do 5%) znižuje temperaturo taljenja in ne vpliva kvarno na mehanske in kemične lastnosti stekla.

SVINČEV OKSID

Svinčevo steklo je mehkejše in se lažje brusi. Steklo, ki vsebuje povišano vsebnost svinčevega oksida ima višji lomni količnik, z brušenjem pridobi na estetski vrednosti.

OKSID, KI STEKLO OBARVAJO

Steklo je obarvano, če so v njem barvajoče prvine. Te so se v preteklosti v steklu ponavadi pojavljale kot oksidi nečistoč vhodnih surovin. Najpogostejši je bil železov oksid, ki daje steklu intenzivno obarvanost že pri vsebnostih nekaj desetink procenta. Jakost obarvanja je odvisna od vsebnosti železovega oksida in od oksidacijskega stanja železa. To se v naravi nahaja kot železov (II) oksid ali pa v obliki železovega (III) oksida. Steklarji so za obarvanje stekla uporabljali predvsem železove, bakrove, kromove in manganove okside.

V steklarskih provincah so se t.i. "recepti" o sestavi zmesi za steklo in o tehnoloških postopkih prenašali iz roda v rod. Priprava zmesi je bila strogo varovana družinska oziroma cehovska skrivnost, ki je ostala nekaj generacij steklarjev več ali manj nespremenjena. Večina zaznanih sprememb v sestavi stekla in tehnoloških postopkih je bila največkrat precej radikalna in je izražala socialne ali ekonomske spremembe v družbi.

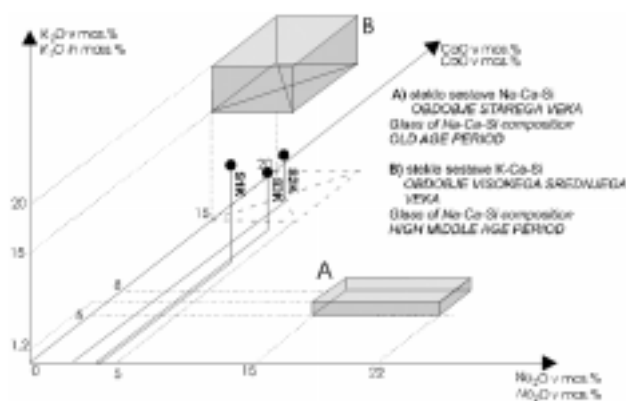
Prav zaradi stabilne sestave arheološkega stekla lahko danes že na osnovi manjše količine preiskanih vzorcev z veliko mero zanesljivosti določimo kraj in čas nastanka stekla ter izbiro primarnih surovin.

Hendersonova¹ je na podlagi rezultatov analiz podala naslednje smernice pri raziskovanju starodavnih stekel:

1) glavni oksidi (Na_2O , CaO , K_2O , SiO_2 , PbO) določajo osnovno tehnologijo, ki so jo tedaj uporabljali,

2) stranski oksidi (MgO , P_2O_5) so povezani z vnosom alkaljskih oksidov rastlinskega ali mineralnega izvora. Poleg tega je priporočljivo določiti tudi vsebnost klora, ki je nečistoča pri vnosu alkaljskih oksidov ter TiO_2 in Al_2O_3 , ki v talino vstopata s kremenovim peskom. Odnos med vsebnostjo TiO_2 in Al_2O_3 v steklu in surovini omogoča določevanje izvora silicijevega oksida,

3) okside, ki steklo obarvajo ali pa ga razbarvajo, lahko vnašajo nečistoče, ki nam pomagajo določiti vrsto in izvor barvajočega oksida. PbO , SnO_2 in Sb_2O_3 pogosto določajo izvor stekla, vendar moramo pri tem paziti na morebitne povečane količine, ki pa že kažejo na njihovo uporabo za doseganje točno določenih uporabnih ali estetskih lastnosti stekla. Steklom iz 1. stoletja p.n.š. so



Slika 1: Delitev stekla v dve osnovni skupini

Figure 1: Classification of glass (two basic groups)

Tabela I: Kemična sestava evropskih stekel iz obdobja od 12. do 18. stoletja. Delež oksida je podan v obliki: srednja vrednost± standardni odklon. Tabela je izdelana po podatkih K. Gillies³, K. H Mader⁴, M. Schreiner⁵ in S. Šturm⁸

Table I: Chemical composition of the 12th to 14th century glass from Europe. Amount of a particular oxide is presented as: medium value± standard deviation³

| Oksidi v mas.% | York V. Britanija 14. st. | Grünenplan Nemčija 12.-14. st. | Wachau Avstrija 14. st. | Trebuša Slovenija 1772-1741A | Trebuša Slovenija 1772-1741B | Trebuša Slovenija 1772-1741C |
|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Na ₂ O | 2,6±0,6 | 1,4±1,3 | 0,07 | 4,46 | 3,03 | 4,41 |
| MgO | 10,4±1,1 | 2,9±1,4 | 5,58 | 0,37 | 5,38 | 3,63 |
| Al ₂ O ₃ | 0,7±0,2 | 1,6±0,8 | 2,14 | 1,05 | 8,90 | 6,55 |
| SiO ₂ | 54,6±1,7 | 58,7±11,1 | 51,94 | 70,53 | 55,33 | 61,25 |
| P ₂ O ₅ | 2,4±0,2 | 3,7±2 | 0,42 | 0,12 | 1,18 | 0,93 |
| K ₂ O | 10,5±1,2 | 13±5,4 | 14,46 | 12,70 | 6,08 | 6,94 |
| CaO | 17,1±1,2 | 16,9±8,1 | 24,25 | 10,76 | 17,02 | 14,13 |
| Št. vzorcev | 10 | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 |

^AS1K Brezbarvno, prozorno steklo (Colourless transparent glass)

^BS2K Rjavo do temno zeleno steklo (Brown to dark green glass)

^CS3K Svetlo zeleno steklo (Light green glass)

na področju bližnjega vzhoda za razbarvanje dodajali 0,5-2% Sb₂O₃. V 2. stoletju p.n.š. so namesto Sb₂O₃ za razbarvanje pričeli uporabljati MnO.

3 ZNAČILNE SKUPINE STEKEL IZ OBDOBJA STAREGA IN SREDNJEGA VEKA

Za izdelavo triosnega diagrama (**Slika 1**) smo uporabili podatke o vsebnosti CaO, Na₂O in K₂O v evropskih steklih iz obdobja starega in srednjega veka^{2,3,6}. Prikazane so skupine stekel, ki z značilno sestavo določajo obdobje svojega nastanka.

3.1 Stekla iz starega veka

Stekla, ki sodijo v obdobje starega veka, se nahajajo znotraj področja A (**Slika 1**).

Stekla sestave Na-Ca-Si, nastala v obdobju starega veka, delimo glede na vsebnost MgO še na dve podskupini:

- visoka vsebnost MgO je po trditvah J. Henderson² posledica uporabe rastlinskega pepela, ki so ga pridobivali iz obrežnih rastlin v predelih vzhodnega Sredozemlja. Stekla s povišano vsebnostjo MgO, ki sodijo med stekla Na-Ca-Si, imajo oznako HMG,
- do prehoda v sestavi iz visoko magnezijevih stekel v nizko magnezijeva stekla LMG je prišlo v sedmem stoletju p.n.š. Sprememba sestave je indikator spremenjene surovine, nosilke alkalnih oksidov rastlinskega izvora v surovino mineralnega izvora (soda).

Podobnost kemične sestave med evropskimi stekli in tistimi iz vzhodnega Sredozemlja iz obdobja starega veka kaže na transport velikih blokov stekla iz območja vzhodnega Bližnjega vzhoda v Evropo². Bloke so kasneje razrezali in predelali v različne steklene izdelke.

3.2 Stekla iz visokega srednjega veka

Stekla visokega srednjega veka se nahajajo znotraj področja B (**Slika 1**). Pri vseh vzorcih, ki vsebujejo povišano količino kalijevega oksida, opazimo zaznavno višje vsebnosti MgO in P₂O₅. Stekla, pri katerih smo zasledili povišano vsebnost kalija, magnezija in fosforja, kažejo na pridobivanje alkalijevih oksidov iz rastlinskega pepela, največkrat pepela različnih vrst dreves.

V **tabeli I** so predstavljene kemične analize evropskih stekel iz obdobja od 12. do 18. stoletja. Analizirana stekla sodijo v skupino K-Ca-Si. Vsa stekla kažejo značilno nizko vsebnost Na₂O ob povišani vsebnosti K₂O in CaO. V **tabeli I** so predstavljeni tudi trije vzorci stekla iz doline Trebušice, ki so mlajšega nastanka, vendar vsebujejo osnovne značilnosti sestave srednjeveških stekel. Kemijska sorodnost med vzorci iz V. Britanije, Nemčije, Avstrije in Slovenije pa kljub različni geografski loakciji in času izdelave stekla nakazuje, da je bilo srednjeveško steklo take kemične sestave v daljšem časovnem obdobju značilno za evropski prostor.

4 STEKLO IZ DOLINE TREBUŠICE

Kemična analiza stekel iz nahajališča v dolini Trebušice je bila opravljena na treh fragmentih črepinj (**Tabela I**). Masa uprašenega vzorca je bila 5-10 gramov. Vzorci so bili razvrščeni glede na različno jakost obarvanosti, ki je najpogosteje posledica onesnaženosti z železovim oksidom.

Ostanki nekdanje glažute v dolini Trebušice se nahajajo v neposredni bližini glavne prometnice Tolmin - Ljubljana. Steklarna je na tem območju delovala v obdobju od 1722. do 1741. leta⁷. Sestava vzorcev stekel iz Trebuše ne leži znotraj nobene določene skupine stekel. Kljub temu pa lahko iz grafa razberemo (**Slika 1**),

Tabela II: Kemična sestava peščenjaka, roženca in pepelike v dolini Trebušice, mas. %**Table II:** Chemical composition of sandstone, flint and terrestrial plant ash (rich with potassium oxide) from the Trebušica valley made by ICP⁹, mass. %

| Oznaka vzorca | Opis vzorca | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | MgO | P ₂ O ₅ | TiO ₂ | MnO | Cr ₂ O ₃ |
|---------------|-------------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|------|-------------------------------|------------------|-------|--------------------------------|
| Peščenjak | Kremenov pesek | 81,72 | 9,71 | 0,95 | 0,43 | 2,72 | 1,91 | 0,72 | <0,01 | 0,16 | <0,01 | <0,001 |
| Roženec | Temno siv do črn | 94,92 | 0,04 | 0,22 | 1,94 | 0,14 | <0,04 | 0,58 | <0,01 | 0,01 | 0,02 | <0,001 |
| Pepelika | Pepelika svetlo rjave do oker barve | 0,07 | 0,15 | 0,08 | 0,24 | 4,82 | 60,00 | 0,10 | 0,18 | 0,03 | 0,01 | 0,016 |

da se kemijska sestava trebuških stekel najbolj približa tistim iz visokega srednjega veka. Stekla iz Trebuše uvrščamo v skupino K-Ca-Si in sodijo med t.i. gozdna stekla. Uvrščamo jih v obdobje mlajšega nastanka oziroma stekla skupine B (**Slika 1**). Netipično sestavo označuje bolj kot čas nastanka specifični prostor steklarjenja, v katerem so bile na voljo manj čiste surovine.

Geološki pregled ozemlja, ki smo ga opravili v dolini Trebušice kot izvor kremenice, potrdi kremenovo surovino v bližini ostankov starodavne steklarne. Pepelika, ki smo jo sintetizirali iz lesa v neposredni okolici glažute, in morska sol sta v trebuških steklih pomenili vir alkalijskih oksidov za izdelavo brezbarvnega in barvastega stekla⁶. Kemična sestava prikazanih surovin potrjuje to domnevo (**Tabela II**).

5 SKLEP

Kemična sestava surovin, potrebnih za izdelavo stekla, ki smo jih dobili v neposredni okolici glažute v Trebušici, je potrdila ugotovitve raziskav, da je možno z veliko verjetnostjo določiti uporabljeno surovino in podati ožjo geografsko pripadnost ter čas nastanka arheološkega stekla.

Na osnovi opravljenih analiz predvidevamo, da sta bili za stekla iz Trebušice uporabljeni dve različni vrsti

surovin: za brezbarvno steklo je bila kot glavna surovinska komponenta uporabljen kemično čistejši roženec, za barvasto steklo pa kremenov pesek.

6 REFERENCE

- ¹ Henderson, J. & Ingegerd, H.: The glass from borg, an early medieval chieftain's farm in northern Norway, *Medieval Archaeol.*, 36 (1992) 29-58
- ² Henderson, J.: The analysis of ancient glasses Part I: Materials, properties and early European glass, *Jom*, 11 (1995) 62-64
- ³ Katherine, J. S. Gillies & Alwyn Cox: Decay of medieval stained glass at York, Canterbury and Carlisle; *Glastech. Ber.*, 61 (1988) 3, 75-84
- ⁴ Mader, K. H.: Spätmittelalterliche Bleiglasherstellung in der Umgebung von Grünenplan im Hils, *Glastech. Ber.*, 62 (1989) 12, 73-75
- ⁵ Schreiner, M.: Detoration of stained medieval glass by atmospheric attack, *Glastech. Ber.*, 61 (1988) 7, 197-204
- ⁶ Sanderson, D. C. W., Hunter, J. R. & Warren, S. E.: Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of 1st milenium ad glass from Britain; *J. Arch. Sci.* 11 (1984) 53-71
- ⁷ Slokar, I.: Zgodovina steklarske industrije na Goriškem; *Kronika: časopis za slovensko krajevno zgodovino*, 12 (1964) 64-66
- ⁸ Šturm, S.: Mineraloške preiskave surovin in stekel iz steklarne (1722-1741) v dolini Trebušice; *Arhiv NTF*, 1998, Oddelek za geologijo, Ljubljana
- ⁹ *Report: ACME Analytical Laboratoires LTD, Vancouver*, citirano v diplomskem delu Šturm, S.: Mineraloške preiskave surovin in stekel iz steklarne (1722-1741) v dolini Trebušice; *Arhiv NTF*, 1998, Oddelek za geologijo, Ljubljana