



Европейски съюз

ПРОЕКТ BG051PO001–3.3.06-0050

*„Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали
за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”*

*Проектът се осъществява с финансовата подкрепа на
Оперативна програма „Развитие на човешките ресурси”,
съфинансирана от Европейския социален фонд на Европейския съюз*



Възпроизводство на средновековни стъкла, намерени в България



Ралица Велинова, Албена Дечева, Янко Димитриев



История и хронология на стъклопроизводството

Естествени стъкла: обсидиан (черно вулканично стъкло) и тектити;



За първи път производството на стъкло е документирано в Египет около 6000 г. пр.н.е. (работилници в Малката и Амарна);

След 1200 г. пр.н.е. (Месопотамия и Северна Сирия);

От втората половина на I в. от н.е. - Рим основен център;

През XVI-XVII в. - Венеция световен център при производството на стъкло.



Исторически извори и рецепти за производството на антични и средновековни стъкла

<i>Източник</i>	<i>Дата</i>	<i>Състав на шихтата</i>	<i>Мас. или об. части</i>
Ниневийски таблички	VII в. пр.н.е.	Пясък – 20 части Топители (саликорния) – 60 части	Масови части
Плиний	I в. н.е.	Пясък – 1 част Сода – 3 части	Масови или обемни
Теофил	X в. н.е.	Пясък – 1 част Пепел – 2 части	Не е споменато
Брингучио	XVI в. н.е.	Пясък – 2 части Пепел – 1 част	Не е споменато
Агрикола	XVI в. н.е.	Пясък – 1 част Топители – 2 части	Не е споменато
Нери	XVII в. н.е.	Пясък – 2 части Пепел – 1.3 части	Не е споменато



Тип стъкло и използвани суровини



SiO_2 от 60% до 70% (Кварцов пясък)

Al_2O_3 от 1% до 4% (Каолинови пясъци)

Na_2O от 5% до 23% (Природна сода, Морска пепел)

K_2O от 0.5 до 15% (Поташ, Растителна пепел)

CaO от 3% до 12% (Доломит, Калцит, Дървесна пепел)

MgO от 0.1% до 5% (Доломит, Магнезит)

PbO от следи до 30%



Оцветители / Обезцветители

Fe^{2+} - синьозелен

Fe^{3+} - светло-зелен, жълто-зелен до кафяв

Co^{+2} - син

$\text{Cu}^{1+}(\text{Cu}^0)$ - червен

Cu^{2+} - син

Mn^{3+} - виолетов до черен

Ni^{+2} - виолетов

Cr^{+3} - зелен

MnO_2 - пиролузит

Sb_2O_3 – стибнит

As_2O_3





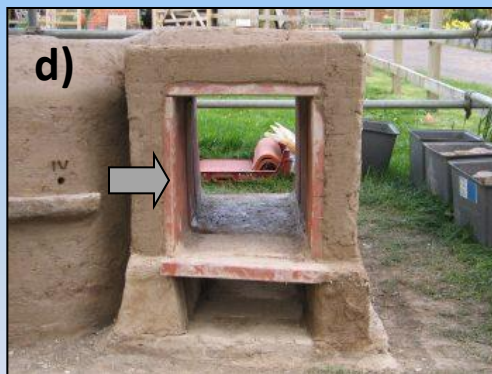
Технология за производство на антични и средновековни стъкла



- Античност - стъкла на основата на Na_2O и CaO (75 % SiO_2 , 15 % Na_2O и 10 % CaO $T_{\text{топ}} = 1000^\circ\text{C}$);
- Средновековие - стъкла на основата на K_2O и CaO (60 % SiO_2 , 20 % K_2O и 20 % CaO $T_{\text{топ}} = 1250^\circ\text{C}$). За получаването на хомогенна стопилка от натриево-калциево-силикатно стъкло шихтата трябва да бъде нагрята до около $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$, а за стопилка от калиево-калциево-силикатно стъкло до около $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$.



Топене на стъклото: пеци и тигли



Работни инструменти:

пипа, фонга,
пинсета, ножица,
дървен калъп за
оформяне на
фуската, лопатка и
др.



Реконструкция на римска пещ: а) топилно отделение, б) разположение на тиглите в топилното отделение, в) горивна камера, и г) темперна пещ



Цели на изследването

- *Да се синтезират моделни архелогични стъкла с помощта на технически суровини;*
- *Да се синтезират моделни стъкла с използването на суровини, прилагани в средновековната стъкларска технология (дървесна пепел и металургична шлака).*

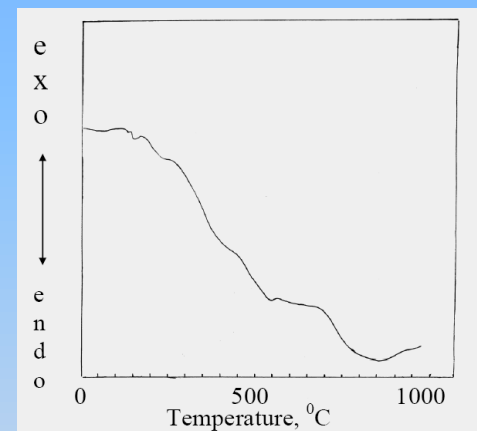


СИНТЕЗ НА СРЕДНОВЕКОВНИ СТЪКЛА С ПОМОЩА НА ТЕХНИЧЕСКИ СУРОВИНИ

Химичен състав

Оксиди %	Некропол „Стамболово”, Номер на образците				Крепост „Мезек”, Номер на образците			Среден състав
	1	2	6	10	1	2	3	
SiO ₂	68.04	66.57	67.78	67.98	69.00	68.23	66.95	67.79
Na ₂ O	17.55	18.15	17.76	18.02	17.65	17.75	18.04	17.84
K ₂ O	1.77	2.05	1.98	2.05	2.05	1.68	2.02	1.94
CaO	5.13	5.17	5.67	5.16	4.68	5.02	5.14	5.14
MgO	1.48	2.64	2.78	3.51	1.28	1.25	2.68	2.23
Al ₂ O ₃	3.12	3.74	2.56	2.68	3.52	3.15	2.48	3.03
Fe ₂ O ₃	0.84	2.68	1.98	1.57	1.48	2.05	1.48	1.72
CoO	0.03	-	0.01	-	-	0.01	0.03	0.01

ДТА



$$T_g = 520 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_m = 740 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_s = 530 \text{ } ^\circ\text{C}$$



СИНТЕЗ НА СРЕДНОВЕКОВНИ СЪЖКЛА С ПОМОЩА НА ТЕХНИЧЕСКИ СУРОВИНИ

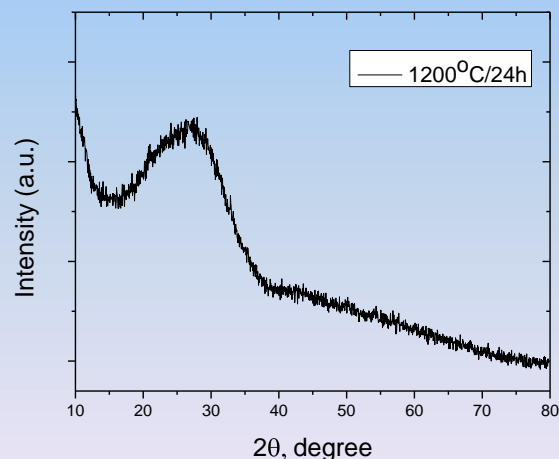
Проведени са четири експеримента при три температури 1100 °С, 1200 °С and 1300 °С

A 1100 °С за 4ч. – α кварц;

B 1200 °С за 4ч.- α кварц;

C 1300 °С за 4ч. – стъкло;

D 1200 °С за 24ч. – стъкло.



РСА на моделно стъкло при 1200°С за 24ч.



Синтез на моделни стъкла с участието на дървесна пепел

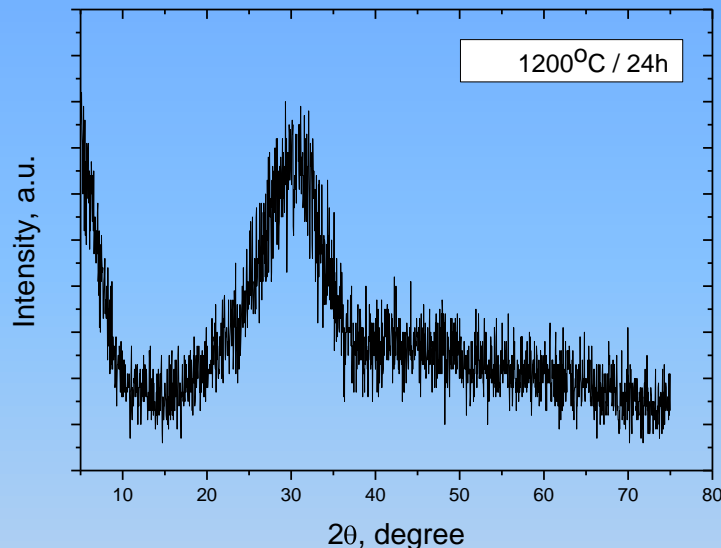
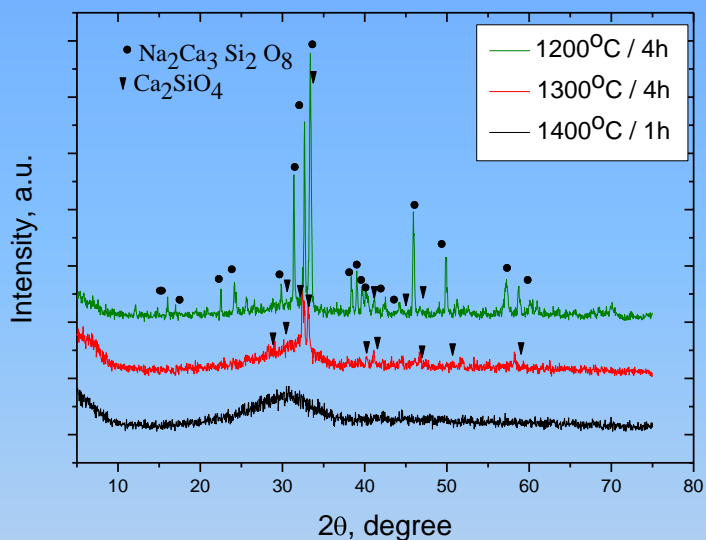
Химичен състав на пепели от растения

Оксиди, мас. %	Дъбова пепел	Букова пепел от ствол	Папратова пепел	Дъбова пепел, използвана за направата на моделни стъкла
SiO ₂	2.00	5.40	6.10	9.96
Na ₂ O	3.90	3.60	4.60	1.84
K ₂ O	9.50	16.40	42.28	18.74
CaO	72.50	56.40	14.10	20.58
MgO	3.90	10.90	7.60	5.90
Al ₂ O ₃	-	-	-	3.26
Fe ₂ O ₃	-	-	-	0.40
MnO	-	-	-	0.63
PbO	-	-	-	0.03
CoO	-	-	-	-
CuO	-	-	-	0.01
P ₂ O ₅	5.80	5.40	9.70	5.15
SO ₃	2.00	1.80	5.10	Не е определено
Cl	-	-	10.20	Не е определено

Шихти от по 25 г от 1 мас. ч. пясък (използван в стъklarската промишленост) и 2 мас. ч. дъбова пепел, съгласно рецептата на Теофилус (1:2)



Синтез на моделни стъкла с участието на дървесна пепел

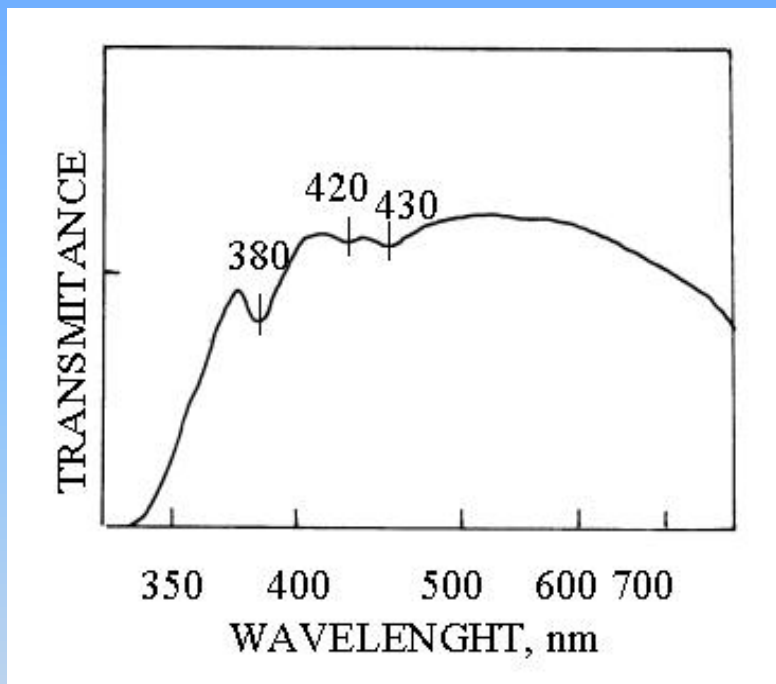


РСА на моделни стъкла с дъбова пепел при различни температури

РСА на моделно стъкло с дъбова пепел при 1200°C за 24ч

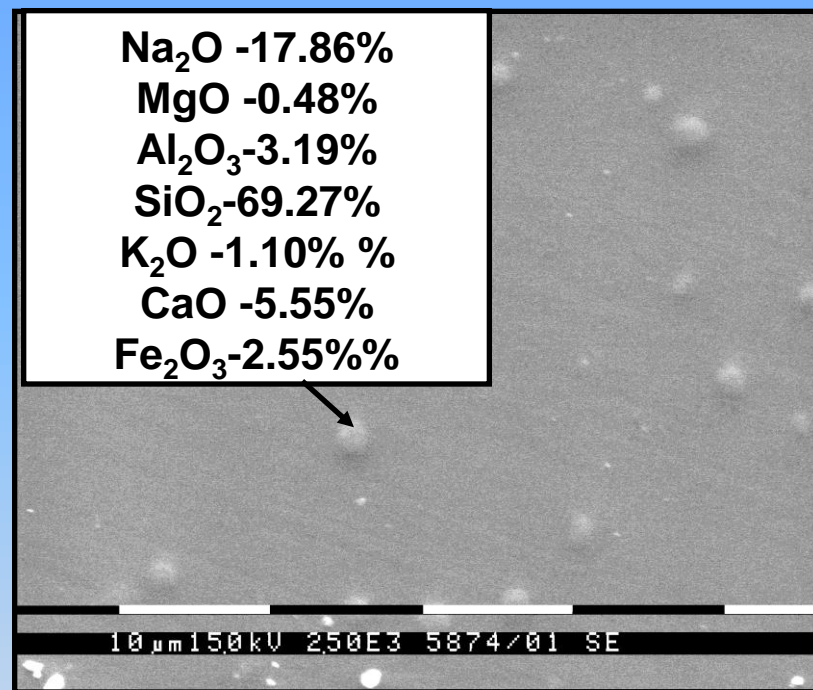


Синтез на моделни стъкла с участието на металургична шлака



VIS спектър на моделно стъкло с 1% шлака

Шлака *Si* – 5.85 % и *Fe* – 49.81 %



SEM на моделно стъкло с 1% шлака

Топене 1300 °C 4 ч.



Изводи

- Доказано е, че поддържането на много високи температури не е необходимо условие за получаване на стъкла с високо съдържание на алкалоземни елементи;
- От проведените експерименти за топене на моделни състави стъкла се доказва, че през средновековието успешно са се произвеждали „пепелни“ стъкла при температури от порядъка на 1200°C ;
- Въз основа на проведените моделни експерименти за оцветяване с металургична шлака е изказано предположение за нейното използване като оцветител в стъklarското производство през средновековието.

Част от резултатите са публикувани в: R. Georgieva (Velinova), Y. Dimitriev, B. Samuneva, A. Detcheva, “Reproduction of medieval glasses found in Bulgaria using technical row materials”, Interdisciplinary studies, XXII- XXIII, Sofia, 2010, 97-102.



Благодаря за вниманието

Настоящият документ е изготвен с финансовата помощ на Европейския социален фонд. ИОНХ - БАН носи цялата отговорност за съдържанието на настоящия документ, и при никакви обстоятелства не може да се приеме като официална позиция на Европейския съюз или Министерство на образованието, младежта и науката Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”