

Tartust leitud 13.–14. sajandi emailmaalingutega klaaspeekrite elementanalüüside tulemustest

*Arvi Haak, Ahti Niilisk, Ain Mäesalu,
Peeter Ritslaid, Jaak Kikas*

Sissejuhatus

Tartu keskaja algussajanditega seostuvatest ladestustest on leitud arvukalt emailmaalingutega klaaspeekrite katkeid, mille kohta on varem avaldatud põhjalik käsitlus (Mäesalu 1999).¹ Enamasti seostatakse nende valmistamist Veneetsiaga, ehkki on välja pakutud ka arvamusi, et valmistamiskohti on olnud rohkem. See-tõttu sobib varasemal ajal ka „süüria-frangi”, Aldrevandini tüüpi peekriteks või Veneetsia peekriteks nimetatud klaasnõude rühma üldnimetuseks kõige paremini termin 13.–14. sajandi emailmaalinguga klaaspeekrid.

Üldnimetatud leide on viimase paarikümne aasta jooksul kogu Euroopas arvukalt lisandunud,² nii et 2012. aasta seisuga oli teada umbes 230st sellistest klaasnõudest pärinevaid kilde,³ millest põhiosa on leitud Euroopa aladelt põhja poolt Alpe. Eestist on selliseid nõusid lisaks Tartule teada Viljandi ordu-linnusest ja linnast⁴, üksikuid katkeid ka Tallinna⁵, Pärnu ja Haapsalu linnast ning Otepää⁶ ja Pikasilla⁷ linnusest.

2016. aastal tekkis autoritel Tartu Ülikooli füüsikainstituudis võimalus uurida Eestist leitud klaaspeekrite ning nende kaunistamisel kasutatud emailvärvide detailset koostist. Tartu leidudest uurisime kaht peekrit, mis leiti ülikooli humanitaarhoone (Lossi 3) ehitamisele eelnenud kaevamistel aastatel 1985–

¹ Ain Mäesalu. Emailbemalte Glasbecher aus Tartu. – The Medieval Town in the Baltic: Hanseatic History and Archaeology. Proceedings of the first and second seminar, Tartu, Estonia 6th–7th June 1997 and 26th–27th June 1998. Toim R. Vissak, A. Mäesalu. Tartu 1999, lk 75–84.

² Varasemat kokkuvõtet vt nt Ingeborg Krueger. A second Aldrevandin beaker and an update on a group of enameled glasses. – Journal of Glass Studies, 44 (2002), lk 111–132.

³ Peter Steppuhn. Emailbemalte Gläser des 13./14. Jahrhunderts aus der Altstadt von Lübeck. – Lübeck und der Hanseraum. Beiträge zu Archäologie und Kulturgeschichte. Festschrift für Manfred Gläser. Toim A. Falk, U. Müller, M. Schneider. Lübeck 2014, lk 193–206, siin joonealune märkus 2.

⁴ Andres Tvaari & Kärt Metsoja. Archaeological monitoring at Munga and Sepa streets in the old town of Viljandi. – Archaeological Fieldwork in Estonia 2013. Toim E. Russow ja A. Haak. Tallinn, lk 113–118, siin lk 115, jn 4.

⁵ Monika Reppo. Consuming glass vessels in medieval and postmedieval hanseatic towns: the case of Tallinn (Re-val), Estonia. Magistritöö. Tallinn 2015, lk 54–56, jn 1–2.

⁶ Ain Mäesalu. Haruldased klaaspeekrid Tartust. – Horisont, nr 3/2000, lk 55–56 ja joonis.

⁷ Martti Veldi & Heiki Valk. Archaeological investigations at Pikasilla Vooremägi hill fort and settlement site. – Archaeological fieldwork in Estonia 2009. Toim E. Oras ja E. Russow. Tallinn, lk 85–94, siin lk 91.

1987⁸ uuritud jäätmekastidest. Need Tartust leitud klaasnõude killud esindavad n-õ tüüpilisi 13.–14. sajandi emailmaalingutega peekreid, mille kaunistamiseks kasutati punast, valget, rohelist, sinist, musta ja kollast värvi, ning maalitud on nii nõude välis- kui ka sisepinnale.

Tartu emailmaalingutega klaaspeekrite mõõtmistulemusi võrdlesime Viljandi linnusest leitud sinise ja läbipaistva emailmaalingutega klaaspeekri vastavate andmetega, lisaks määrasime eeldatavasti 16. sajandil valmistatud sinise klaaskausi koostise.⁹ Samuti kasutasime tulemuste paigutamiseks konteksti varem publitseeritud andmeid analoogiliste klaasileidude kohta mujalt Euroopast.¹⁰ Lisaks tutvustame käesolevas artiklis põgusalt Tartust leitud uusi 13.–14. sajandi emailmaalingutega peekrite kilde ja täiendame uute andmetega varem seda tüüpi klaasnõude kohta trükitud avaldatut.

Tartust leitud emailmaalingutega peekrite katked ning sarnased leiud Euroopast

Käesoleva töö tarbeks uuriti kahe Tartust leitud peekri katkeid, mis mõlemad tulid päevavalgele Tartus Lossi tänava õppehoone alal Ain Mäesalu kaevandis avastatud jäätmekastidest. Üks neist (joonis 1, edaspidi T-1) pärineb värvikiirevaid lõvisid kujutava maalinguga peekrist,¹¹ mille ülaservas asus ladinakeelne tekst, paraku pole see enam loetav. Selle peekri katked leiti koos veel kahe emailmaalingutega peekriga jäätmekastist IV.

Teine uuritud katke (joonis 2, T-2) pärineb peekrist, millel on kujutatud kukkesid.¹² See leiti mainitud kaevandi varaseimast jäätmekastist I. Viimati nimetatud peekrit on maalingute kunstiajaloolise analüüsi põhjal seostatud Veneetsia klaasimaalija Doninusega. Nimelt on paariteistkümmel Euroopast leitud peekril esinevaid linde maalitud sarnase kunstnikukäekirjaga ja ühel neist,

⁸ Ain Mäesalu. Unikale Glasfunde aus Tartu. – Eesti NSV Teaduste Akadeemia Toimetised. Ühiskonnateadused 1986/4, lk 400–402; Ain Mäesalu. Sechs Holzkonstruktionen in Tartu (Lossi-Strasse). – Eesti Teaduste Akadeemia Toimetised. Ühiskonnateadused, 1990/4, lk 446–452.

⁹ Vt lähemalt Ahti Nilisk, Peeter Ritslaid, Jaak Kikas, Arvi Haak, Ain Mäesalu. Elemental and Raman investigation of 13th – 14th and 16th century enamelled glass beakers found in Estonia. – Journal of Archaeological Science: Reports, 16 (2017), lk 205–212.

¹⁰ Ian C. Freestone & Mavis Bimson. Early Venetian enamelling on glass: technology and origins. – Materials Research Society Proceedings 352, Pittsburgh, Pennsylvania, 1995, lk 415–431; Marco Verita. Analytical investigation of European enameled beakers of the 13th and 14th centuries. – Journal of Glass Studies 37 (1995), lk 83–98; Bernard Gratuze, Isabelle Soulier, Jean-Noel Barrandon and Daniele Foy. The origin of cobalt blue pigment in French glass from the 13th to 18th century. – Trade and discovery: the scientific study of artefacts from post-medieval Europe and beyond. Toim D. R. Hook & D. M. R. Gaimster. The occasional paper, 109. London 1995, lk 123–132; Eva Černá, Václav Hulínský, Jan Macháček & Jaroslav Podliska 2009. On the origin of enamel-painted glass of the 12–14th centuries in Bohemia. – Annales du Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre du 18e Congrès. Thessaloniki 2009, lk 401–408; Julian Henderson. Ancient glass. An Interdisciplinary Exploration. Cambridge 2013, siin lk 65–82.

¹¹ A. Mäesalu, Emailbemalte Glasbecher, lk 78, tahvel VI: 3–4.

¹² Samas, lk 76–77, tahvel VI: 1.



Joonis 1. Lõvidega peeker Tartust (TM A-108: A652/2). Foto: Ain Mäesalu, töötlus: Jaana Ratas, Maria Smirnova.



Joonis 2. Kukkedega peeker Tartust (TM A-108: A148, A329, A343). Foto: Ain Mäesalu, töötlus: Jaana Ratas, Maria Smirnova.

Mainzist leitud paabulinnukujutisega peekril on ülaosas tekst „(M)AGI(ST)ER DON(I)NVS (ME FECIT)”¹³, mida võib tõlkida „Magister Doninus mind teinud on”. Tartu leidudest kuulub lisaks kukkedega klaasnõule sellesse rühma veel kolm pelikanidega peekrit¹⁴ ja Tallinnast üks katke klaasnõust, millele olid maalitud ilmselt paabulinnud.¹⁵ Küsimusi tekitab siiski asjaolu, et selle rühma teiste peekrite ülaosas kohtab mitte Doninuse nime, vaid S-motiivi meenutavaid kaunistusi või muu sisuga teksti. Huvitavaim mõttetera on Saksamaalt Greifswaldist leitud pelikanidega peekril: „IVVENES SUM[US] DUM TE[M] PU[S] HABEM[US] M”¹⁶ ehk „Noored oleme niikaua, kui meil aega on”.

Peekreid, millel on maalija nimi, esineb selles nõürühmas suhteliselt harva. Veneetsia kirjalikes allikates märgitakse Doninuse kõrval aastail 1280–1351 veel nelja klaasimaalijat: Gregorius, Zannus Totolus, Petrus ja Bartholameus,¹⁷ aga peekritel kohtab vaid kahte viimast.

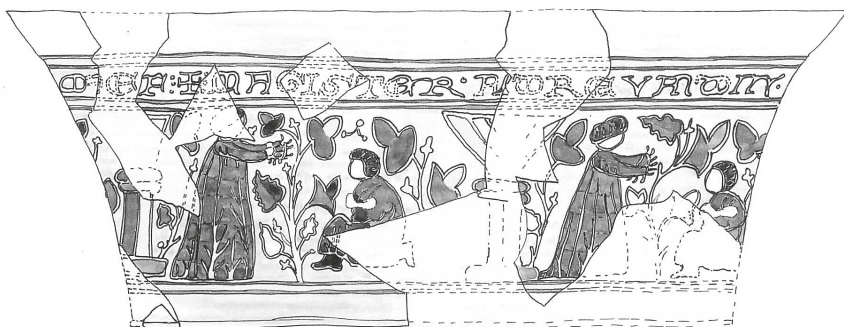
¹³ Ingeborg Krueger. Magister Doninus und seine Vögel. Ein Glas-Neufund aus Mainz und was damit zusammenhängt. – Mainzer archäologische Zeitschrift, 5/6 (1998/99). Mainz 2005, lk 275–292, siin lk 275, 279–280, jn 1.

¹⁴ A. Mäesalu, Emailbemalte Glasbecher, lk 77–78, 80, jn 6, tahvel VII: 1–4.

¹⁵ M. Reppo, Consuming glass vessels, lk 56, jn 1: 2; I. Krueger. Magister Doninus, lk 276–277.

¹⁶ Cathrin Schäfer, Heiko Schäfer. Ein emailbemalter Glasbecher aus Greifswald, unter besonderer Berücksichtigung des Befundes und der Beifunde. – Bodendenkmalpflege in Mecklenburg-Vorpommern. Jahrbuch 1997. Lübstorf: Landesamt für Bodendenkmalpflege, 1998, lk 271–298, siin lk 276–281.

¹⁷ I. Krueger. Magister Doninus, lk 280.



Joonis 3. Tartust leitud Aldrevandini peeker (TM A-45: 4000/6). Joonis: Pia Paris, täiendused: Ingeborg Krueger. Krueger 2002, jn 13.

Petruse nimega tuntakse kolme meespühakuga peekrit Mainzist¹⁸ ning Tartust leitud kahe nais- ja ühe meespühakuga klaasnõu.¹⁹ Pühakute kujutamises näeb neil kahel peekril teatud selgeid erinevusi, aga näiteks taimede lehed on mõlemal eksemplaril väga sarnased. Bartholameusi nime kohtab väga rikkalike kaunistustega Stralsundi peekril²⁰ ja ühe või isegi kahe tunduvalt lihtsamate maalingutega peekri kildudel, mis leiti Londonist.²¹

Eelnevate kõrval esineb veel nimi Aldrevandinus ühel terviklikult säilinud peekril, mis asub Briti muuseumis.²² Lisaks õnnestus emailmaalingutega klaasnõude parimal asjatundjal Ingeborg Kruegeril avastada sama nimi ühel maalingutega peekril, mis leiti Tartu vanalinna VII kvartalist Rünno Vissaku juhendatud kaevamistel, tekst sellel oli väga halvasti säilinud (joonis 3).²³ Aldrevandinust märgitakse Veneetsia allikates vaid ühel korral, 1331. aastal, aga mitte maalija, vaid hoopis klaasitegijana.²⁴

Lisaks varem teadaolevatele emailmaalingutega peekrite katketele on autoritel seni publitseerimata andmeid veel kolme peekrikatke kohta Tartust. Üks servakatke (joonis 4: 1), mille ülaservas on sellele klaasnõude rühmale iseloomulikult kolm emailvärviga joont ning nende all kaarekujuline jälg majuskelkirjast, leiti Tartus Lossi tänava õppehoone ehitusalal 1989. aasta uuringutel kaevandist 15, kus töid juhatas Romeo Metsallik ning mis asus Ain Mäesalu kaevandist vahetult kirdes. Katke leiti värviliste metallide töötlemisega seos-

¹⁸ Ingeborg Krueger. Mittelalterliches Glas aus dem Rheinland. Ein Glasfundkomplex mit emailbemaltem Becher der sogenannten syro-fränkischen Gruppe. – Bonner Jahrbücher 184, 1984, 505–560, siin 505–514.

¹⁹ A. Mäesalu, Emailbemalte Glasbecher, siin lk 77–78, tahvel VIII: 1–4.

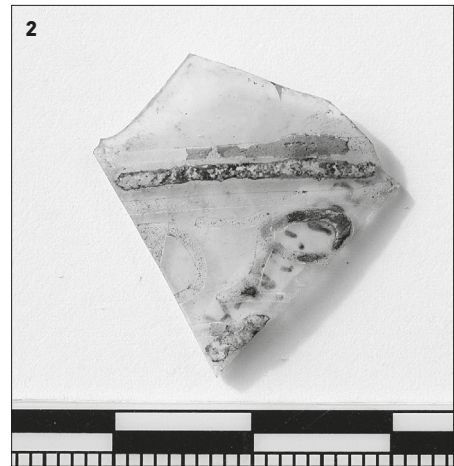
²⁰ Gunnar Möller. Ein goldemailbemalter Glasbecher des frühen 14. Jahrhunderts aus der Altstadt von Stralsund. – In Bodendenkmalpflege in Mecklenburg-Vorpommern, Jahrbuch 1993, 1994: 215–227.

²¹ John Clark. Medieval enamelled glasses from London. – Medieval Archaeology 27, 1983, lk 152–156; Erwin Baumgartner, Ingeborg Krueger. Phönix aus Sand und Asche. Glas des Mittelalters. München 1988, nr 75 ja 76.

²² E. Baumgartner, I. Krueger, Phönix aus Sand, kataloog, nr 103.

²³ I. Krueger. A Second Aldrevandin Beaker, lk 125–128, jn 11–13.

²⁴ I. Krueger. Magister Doninus, lk 281.



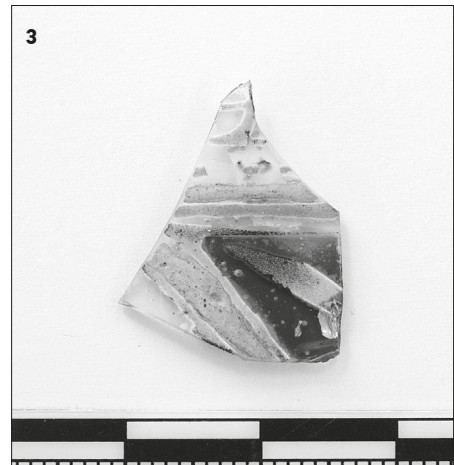
Joonis 4. Varem avaldamata peekriküllud Tartust (TM A-42: 2548, A-126: 1950, 1827). Fotod: Arvi Haak.

tatud ahjust 27,²⁵ selle katke kaasleitude seas on nii varauusaegset mõlemalt küljelt glasuuritud keraamikat kui ka 14. sajandile iseloomulikku Siegburgi ja Lõuna-Alam-Saksimaa importkeraamikat. Seega on ilmselt tegemist hilisema tätekihiga, millest pärineb ka avastatud klaasnõukatke.

Kaks emailmaalingutega peekrite katket leiti aastal 2003 Tartu Riia-eeslinnast, praeguse Tartu uue kaubamaja alal tehtud kaevamistel, mida juhatas arheoloog Vladimir Sokolovski.

Servakatke, millel on näha tähed DP(?) (joonis 4: 2), leiti looduslikul turbal asunud ladestusest, kus ainus konkreetne kaasleid oli tiigli katke, mis pXRF-analüüsi tulemuse järgi oli kasutusel ilmselt messingi valamisel.²⁶ Naaberruutudest saadud leide ning kõrvalruudus, uuritud tasapinnast vahetult madalamal asunud kraavi vitspunutisest radioaktiivse süsiniku meetodil tehtud dateeringuid²⁷ arvesse võttes on ladestuse kõige tõenäolisem kujunemisaeg 14. sajandil.

Samast kaevandist, kuid äsja nimetatud leiukohast mõnevõrra eemalt tuli päevavalgele katke nõu külje ülaosast, kus samuti on säilinud väike katke legendist ning selle all asunud punase ja kollase emailvärviga tehtud maalingust,



²⁵ Romeo Metsallik. Tartu arheoloogiliste uuringute esialgseid tulemusi. Magistritöö. Tartu 1992. Käsikiri Tartu Ülikooli raamatukogus, siin lk 163.

²⁶ TM A-126: 1949, pXRF-analüüsi tegi TÜ doktorant Ragnar Saage.

²⁷ Vladimir Sokolovski. Aruanne arheoloogilistest uuringutest Tartu hansakvartalis 2003. aastal. Tallinn 2004, lk 69, proovid 14 ja 15.

mis arvatavasti kujutab samba ülaosa (joonis 4: 3). Kaasleidude põhjal (eelkõige Siegburgi ja Waldenburgi kivikeraamika) on kõnealune ladestus kujunenud tõenäoliselt 15. sajandil, mis lubab väita, et käsitletav klaaspeekri katke ilmselt ei asu algses ladestumiskohas.

Pärast kõigi Tartust leitud 13.–14. sajandi emailmaalingutega peekrikilude omavahelist võrdlemist võib kinnitada, et need pärinevad vähemalt 14 klaasnõust, mis on ka Euroopa mastaabis üks suurimaid kogumeid. Samal arvul analoogilisi leide on loendatud vaid Lüübeki arheoloogilistel kaevamistel.²⁸ Märkimisväärne on seejuures asjaolu, et pooltest Tartust leitud peekritest on säilinud piisaval hulgal kilde, mis võimaldab saada päris hea ettekujutuse neile maalitud kujunditest, aga Lüübekis on enamikust eksemplaridest vaid üksikud suhteliselt väikesed fragmendid.

Enamik Tartust leitud emailmaalingutega klaaspeekreid saadi kesklinnast kahest kõrvuti asuvast kvartalist turuplatsi läheduses. Võib arvata, et selles piirkonnas elasid keskaegse hansalinna jõukamad elanikud. Üks kild avastati siiski ka keskaegse linna põhjaservas asunud kinnistult ja mõned fragmendid linnamüürist lõuna poole jäänud eeslinna alalt. Pole välistatud, et viimati mainitud alale võisid need peekrikillud sattuda kesklinnast väljaveetud prügiga.

Tartu 13.–14. sajandi emailmaalingutega peekrikatmete koostisest

Tartu klaasnõude koostise määramist spektraalanalüüsi abil katsetas esimest korda Lilli Paama tollases Tartu Riikliku Ülikooli analüütilise keemia kateedris kohe pärast nende leidmist.²⁹ Selgus, et tegemist on naatriumit sisaldava räniklaasiga, samuti saadi teavet klaasi elementkoostise kohta, kuid detailsem, kvantitatiivne klaasi koostise määramine, mis lubaks Tartu leide võrrelda Euroopa omadega, lükkus tulevikku.

2016. aastal Tartu Ülikooli füüsikainstituudis tehtud uuringutel kasutati Ramani hajumise spektroskoopiat ja röntgenfluorestsents-spektromeetriat (XRF). Elementanalüüs tehti röntgenfluorestsents-spektromeetriga Rigaku ZSX 400, kasutades programmi ZSX versiooni 5.55. Röntgenikiire torus kasutati standardmärklauana roodiumit (Rh). Röntgenfluorestsentsi signaali koguti tasapoleeritud klaasilt, uuritava ala läbimõõt oli 1 mm. Analüüsi tulemused esitati metalli(metalloidi)oksiididena. Ramani spektreid mõõdeti Renishaw InVia konfokaalse spektromeetriga, kasutades ergastamisel Ar⁺-laseri 514.5 ja 488 nm jooni suhteliselt madala sisendvõimsusega (0,5–1 mW emailide ja

²⁸ P. Steppuhn. Emailbemale Gläser, lk 201.

²⁹ A. Mäesalu. Unikale Glasfunde, lk 401.

kuni 10 mW klaasimassi jaoks). Ar⁺-laseri kiir fookustati 50-kordse suurendusega objektiiviga abil uuritava klaasi pinnale 1–2 µm suuruseks täpiks. Pinnalt tulevat Ramani hajumise signaali registreeriti Peltier' elemendiga jahutatava CCD-sensoriga spektromeetri väljundis. Spektraalset lahutust mõõtmisel saab hinnata 1–2 cm⁻¹-le. Ramani hajumise signaali koguti ajavahemikus 10 × 10 sekundit kuni 30 × 20 sekundit. Klaasimaalingutel kasutatud värvi koostise kindlakstegemiseks Ramani spektrite järgi võrreldi saadud spektreid kirjandusest teadaolevate aineomaste andmetega.

Värvitute klaasnõude klaasimassi koostis

Klaaside keemilise koostise mõõtmise tulemused XRF-meetodil, väljendatud oksiididena massiprotsentides, on esitatud joonisel 5. Ootuspäraselt on mõlema nõu puhul tegemist naatriumsilikaatklaasiga. Läbipaistvast klaasist katkete puhul, nagu Tartu klaasnõud T-1 ja T-2, on tõenäoline, et need valmistati suhteliselt puhtast liivast, millele lisati sooda- ja lubjarohket taimse päritoluga tuhka. Siiski tundub Tartu klaaside naatriumdioksiidi hulk olevat pisut väiksem (alla 10 massiprotsendi) ja kaltsiumoksiidi osakaal pisut suurem (11–14 massiprotsenti) kui seni avaldatud enamiku Euroopa analoogsete klaasnõude analüüsides³⁰ (vrd andmeid joonisel 5). Vaid kahe Konstanzist ning ühe Breisachist leitud katke analüüsimisel on täheldatud sarnast CaO ja Na₂O suhet, nagu ilmneb Tartu leidudel.³¹ Selle erinevuse põhjus võib aga olla metodoloogiline, s.t tuleneda eri aegadel kasutatud aparatuuri ning proovide ettevalmistamise erinevustest, samuti ei saa välistada klaasimassi puhastamise või taaskasutuse mõju.

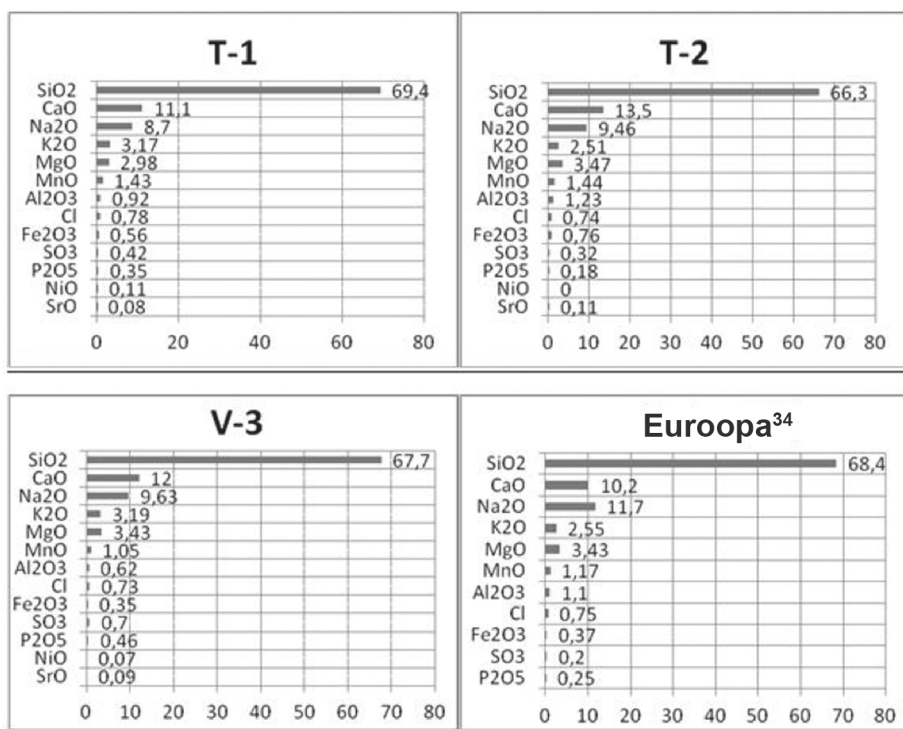
Üldiselt ollakse seisukohal, et klaasi valmistamiseks kasutatud räniallikate puhtust saab hinnata alumiiniumoksiidi osakaalu põhjal klaasimassis: puhtast liivast või veeristest saadud räniliivas on Al₂O₃ osa 1 massiprotsent või isegi alla selle.³² Nagu tabelist näha, jääb mõlema Tartu peekri koostises Al₂O₃ osa selle piiri lähedusse, seega on need klaasid tehtud väga puhtast algmaterjalist, nagu seda on teadaolevalt saadud Vahemere idarannikult, tänapäeva Iisraeli ja Türgi aladelt. Magneesiumi ja kaaliumi osa (ligikaudu 3 massiprotsenti vastavaid okside) on Lõuna-Euroopa keskaegsele klaasile iseloomulik³³ ning eristab seda

³⁰ M. Verita, Analytical investigation; Ulrich Schüßler, Michael Wilde. Chemische Zusammensetzung ausgewählter Glasfunde aus der Altstadt von Lübeck. – Lübeck-Schriften zu Archäologie und Kulturgeschichte, 30. Toim M. Gläser. Baden/Westfalen, lk 390–406.

³¹ M. Verita, Analytical investigation, tabel 1: 4, 6, 10.

³² Samas, lk 89.

³³ Samas; Freestone, Bimson, Early Venetian, lk 419.



Joonis 5. Klaaside koostise diagrammid. T-1 ja T-2 – Tartust leitud peekrid, V-3 – Viljandist leitud läbipaistvast klaasist peeker, Euroopa – Lõuna-Euroopast pärit peekrite analüüsides keskmistatud andmed.³⁴ Joonis: Ahti Niilik.

märgatavalt varasemast Rooma päritolu väikese magneesiumisisaldusega klaasist.³⁵ Klaasi hea läbipaistvuse tagab mangaanoksiidi ja raud(III)oksiidi sobiv vahekord, kus MnO osakaal on Fe₂O₃ omast mõõdukalt (kuni kolm korda) suurem.³⁶ Erinevalt varasematest koostiseuringutest Saksamaalt, Inglismaalt ja Böömi aladelt leitud analoogsete klaasnõude kohta me Tartu klaaspeekrite koostises titaandioksiidi TiO₂ ei leidnud. Küll on märkimisväärne strontsiumi esinemine mikroelemendina kõigi uuritud peekrite koostises. Varasemad uuringud on tõestanud, et strontsiumi leidumist Rooma-aegsete klaasnõude koostises võib seostada lubjaga, mida lisati klaasimassi klaasi vastupidavuse (ilmastikukindluse) suurendamiseks.³⁷ Strontsiumi esinemine keskaegsete klaasnõude koostises võib olla lisatõend mereäärsete taimede naatriumi- ja lubjarik-

³⁴ M. Verita, Analytical investigation, tabel 2 põhjal.

³⁵ Selle kohta vt Ian Freestone. Glass production in Late Antiquity and the Early Islamic period: a geochemical perspective. – The Geological Society of London. Special Publication, nr 257 (2006), lk 201–216; Susanne Greiff, Jan Schuster. Technological study of enamelling on Roman glass: The nature of opacifying, decolorizing and fining agents used with the glass beakers from Lübsow (Lubieszewo, Poland). – Journal of Cultural Heritage, 9, lisaseeria, e27–e32.

³⁶ M. Verita, Analytical investigation, lk 90.

³⁷ I. Freestone, Glass production.

ka tuha kasutamisest Vahemere piirkonna aladelt.³⁸ Seega on kõnealuse nõutüübi puhul asjakohane võrrelda klaasimassis sisalduva strontsiumi hulka, mis meie näidetes on ligikaudu 1% kaltsiumi massist ning võib olla pärit klaasi valmistamisel kasutatud lubjast. Sarnane kaltsiumi ja strontsiumi suhe ilmneb ka Lübsowist leitud Rooma rauaaegse klaasi koostises.³⁹ Kokkuvõtvalt võib öelda, et Tartust (ja Viljandist) leitud läbipaistva klaasi koostise andmed on üsna sarnased varem publitseeritud andmetega,⁴⁰ ehkki päris täpset vastet leida ei õnnestunud.

Emailvärvide koostis

Käesolevas uuringus keskendusime kolmele emailvärvile: kollasele, valgele ja punasele. Nii Tartu peekril T-1 kui ka Viljandist leitud värvitul peekril V-3 mõõtsime maalingutelt Ramani hajumise spektreid (joonis 6).

Kollase emaili puhul eristus Tartu ja Viljandi mõlema peekri Ramani spektris väga intensiivne piik sagedusel 136–138 cm⁻¹, millele järgnes spektris nõrk lai ala sagedusel alla 500 cm⁻¹. Selline Ramani spekter viitab plii- ja tinaoksiidi tüüpi kollasele pigmendile.⁴¹ Saadud tulemust kinnitab ka XRF-analüüs Viljandi peekri kollasest emailvärvist, kus peale PbO ja SnO₂ esines teisigi lisandeid, mitte aga värvumise seisukohast alternatiivset antimonoksiidi Sb₂O₃.

Valge emailvärvi puhul tuli mõlemas Ramani spektris sisse piik ligikaudu sagedusel 633 cm⁻¹, mida võib seostada tinamaagi kassiteriidiga (SnO₂). Tartu peekril T-1 oli kassiteriidi kaksikiik sagedustel 633/773 cm⁻¹ paremini jälgitav.⁴² Viljandi peekril võiks 633 cm⁻¹ piigi juures kõne alla tulla ka ahelsilikaatne β-vollastoniit (CaSiO₃),⁴³ sest selle puhul 773 cm⁻¹ piik ei eristu spektris esineva segava fluorestsentskiirguse foonil.

³⁸ Samas.

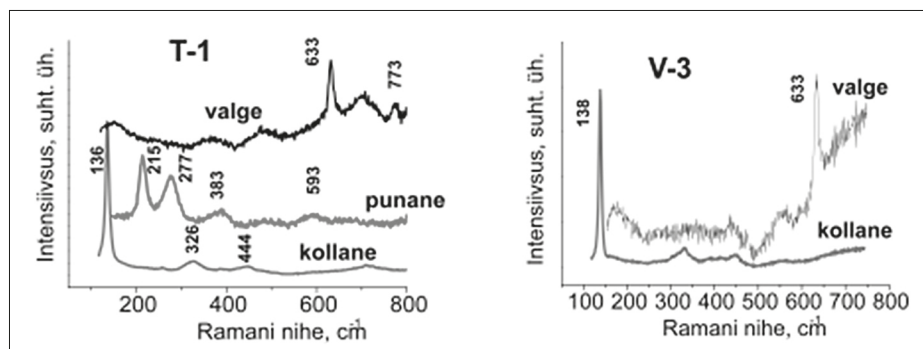
³⁹ S. Greiff & J. Schuster, Technological study.

⁴⁰ M. Verita, Analytical investigation; Freestone ja Bimson, Early Venetian.

⁴¹ Robin J. H. Clark, Lucas Cridland, Benson M. Kariuki, Kenneth D. M. Harris ja Robin Withnall. Synthesis, structural characterisation and Raman spectroscopy of the inorganic pigments lead tin yellow types I and II and lead antimonate yellow: their identification on medieval paintings and manuscripts. – Journal of the Chemical Society Dalton Transactions, 16 (1995), lk 2577–2582; Claudia Pelosi, Giorgia Agresti, Ulderico Santamaria ja Elisabetta Mattei. Artificial yellow pigments: production and characterization through spectroscopic methods of analysis. – e-Preservation Science, 7 (2010), lk 108–115; Loredana Carratoni ja Veronica Alejandra Di Santo Albertali. Micro-Raman investigation of coloured glazes on majolica sherds from the Monk's Palace waste shaft in Capena (Rome). – Journal of Applied and Laser Spectroscopy, 2/1 (2015), lk 20–28; Philippe Colombar, Lucie Arberet ja Burcu Kirmizi. On-site Raman analysis of 17th and 18th century Limoges enamels: Implications on the European cobalt sources and the technological relationship between Limoges and Chinese enamels. – Ceramics International, 43/13 (2017), lk 10 158 – 10 165.

⁴² Vrdl Angel Die'guez, Albert Romano-Rodríguez, Anna Vila, Joan Ramón Morante. The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles. Journal of Applied Physics, 90/3 (2001), lk 1550–1557; Colombar jt, On-site Raman; Rita Giannini, Ian C. Freestone, Andrew J. Shortland. European cobalt sources identified in the production of Chinese *famille rose* porcelain. – Journal of Archaeological Science, 80 (2017), lk 27–36.

⁴³ Paola Ricciardi, Philippe Colombar, Aurélie Tournie, Véronique Milande. Nondestructive on-site identification of ancient glasses: genuine artefacts, embellished pieces or forgeries? – Journal of Raman spectroscopy, 40/6 (2009), lk 604–617.



Joonis 6. Tartu (T-1) ja Viljandi (V-3) peekri emailmaalingute Ramani spektrid. Joonis: Ahti Niilisk.

Punase emailvärvi puhul eristati nii T-1 katke sise- ja välispinnal kui ka V-1 peekril hematiiti (Fe_2O_3). Seda õnnestus kindlaks teha ka peekri T-2 emailmaalingul, kus teiste värvide tuvastamine ei andnud tulemusi. Mõõdetud hematiidi spektrites võib märgata punanihet ja Ramani ribade laienemist võrreldes puhta kristallilise $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spektriga. Viimati nimetatud nähtus on iseloomulik juhule, kus raud on osaliselt asendunud mõne teise metalli (nt alumiiniumi, indiumi vms) aatomitega peendispekses raudoksiidi pigmendis.⁴⁴

Järeldused ja kokkuvõte

Tartust leitud 13.–14. sajandi emailmaalingutega klaaspeekrite üldarv on praeguseks kasvanud 14-le, see on ka Euroopa mastaabis seni teadaolevalt üks suurimaid kogumeid. Pooled Tartust leitud peekrid on esindatud piisaval hulgal kildudega, mis on võimaldanud saada ettekujutuse neile maalitud kujunditest ja kirjadest. Seetõttu omavad Tartu leiud suurt tähtsust mujalt Euroopast avastatud uute klaaspeekrite üksikkildude määramisel ja mitmete selle klaasirühmaga seotud üldisemate probleemide lahendamisel. Tartust leitud emailmaalingutega peekrikildude koostise analüüs võimaldas saada lisaandmeid nende valmistamisprobleemide kohta, eriti aga valmistamiskoha väljaselgitamiseks.

Klaasnõude koostise analüüs kinnitas, et nimetatud peekrid on valmistatud naatriumklaasist ning nii klaasimassi kui ka emailvärvide koostise andmed on üsna sarnased varem publitseeritud selle nõurühma klaasnõude vastavate andmetega. Tartust, samuti Viljandist leitud peekrite koostis lubab ole-

⁴⁴ Nt Zeljka Cvejić, Srdjan Rakic, Aleksandar Kremenovic, Bratislav Antic, Cedomir Jovalekic, Philippe Colombar. Nanosize ferrites obtained by ball milling: Crystal structure, cation distribution, size-strain analysis and Raman investigations. – *Solid State Sciences*, 8 (2006), lk 908–915; Françoise Froment, Aurélie Tournié, Philippe Colombar. Raman identification of natural red to yellow pigments: ochre and iron-containing ores. – *Journal of Raman spectroscopy*, 39 (2008), lk 560–568.

tada, et need valmistati Lõuna-Euroopas asunud töökojas, sh võib strontsiumi esinemine otseselt viidata Vahemere piirkonnale. Seega ei räägi nende peekrite koostise kohta kogutud andmed vastu kirjalike allikate põhjal tehtud järeldusele, et need on valmistatud Veneetsias Murano saarel. Viljandist leitud sinise klaaspeekri sinise värvi andis koobalt, mis pärineb ilmselt Vahemere idakaldale jäävatel aladel asunud maardlast.

Tänuavaldus:

Uuringut toetasid osaliselt Eesti Haridus- ja Teadusministeerium (projektid IUT2-24, IUT20-7) ning Eesti Teadusagentuur (PRG29). Täname laborianalüüsidel osutatud abi eest Aarne Maarooosi ja Aivar Tarret ning Jaana Ratast ja Maria Smirnovat abi eest jooniste 1 ja 2 vormistamisel.

Results of elemental analysis of 13th–14th-century enamelled glass beakers from Tartu

*Arvi Haak, Ahti Niilisk, Ain Mäesalu,
Peeter Ritslaid, Jaak Kikas*

In 2016, elemental analysis was made of the fragments of two beakers from Tartu, and two from Viljandi, at the Institute of Physics of the University of Tartu. This article focuses on the analysis of a beaker with lions (Fig. 1) and another with roosters (Fig. 2) from Tartu. 13th–14th-century enamelled glass beakers (often termed the ‘Aldrevandini group’ in English) have been found in various locations in Europe, and fragments of over 230 such vessels are known. The characteristic majuscule inscription near the upper edge of these beakers included names (Aldrevandinus, Petrus, Doninus, Bartholameus) that, based on the published Venetian sources, have been connected to Venetian glass makers. Fragments of 14 beakers in this group have been excavated in Tartu, and a large majority of these have been previously published. Among others, a beaker bearing the name Aldrevandinus (Fig. 3) has been recently identified among the Tartu finds. The present article introduces three new sherds from the collections of the Tartu City Museum (Fig. 4).

The vessel glass and enamels were analysed, using x-ray fluorescence (XRF) and Raman spectroscopy. The results show that the composition of the glass mass is very similar to that of the previously published vessels of this group (Fig. 5), with only minor differences in composition. The small amount of alumina (Al_2O_3) indicates a significantly pure silica source, currently known in the eastern Mediterranean region, and the existence of trace element strontium (Sr) may also refer to this area. Thus, the glass was certainly produced in southern Europe, possibly in the Mediterranean region, and the chemical composition does not exclude Venice/Murano, which, on the basis of the written sources, is considered to be the production place.

The composition of the enamels (Fig. 6) showed that the yellow pigment originated from a combination of lead and tin oxides, the white colour was obtained from cassiterite (SnO_2), while the red colour was attained from impure hematite (Fe_2O_3). These results are in good accordance with the earlier studies of the enamels used on such beakers.