

Glas onder de loep

Materiaalanalytisch onderzoek van enkele kleurloze Groninger glasblazerijvondsten uit de late 17e eeuw

Katharina Müller en Hans van Gangelen¹

Inleiding

In 1986/1987 is aan de noordzijde van het Gedempte Kattendiep te Groningen door de Stichting Monument & Materiaal archeologisch onderzoek verricht, dat onder meer de restanten van een glasblazerij uit de late 17e eeuw aan het licht bracht (afb. 1). Niet alleen werden het fundament van de glasoven en een deel van de ovenkoepel teruggevonden, maar ook grote hoeveelheden glasafval, diverse halfproducten, alsmede een tweetal kleine smeltpotten, waarvan er één nog gedeeltelijk was gevuld met een heldergroene glaslaag voor de vervaardiging van roemers². Archiefonderzoek heeft tot nog toe geen directe gegevens met betrekking tot het opgegraven glashuis opgeleverd. Wel zijn er indirecte aanwijzingen dat het indertijd in 1687 is opgericht door uit Frankrijk gevluchte hugenoten en slechts een korte periode – tussen 1687 en 1698 – in bedrijf is geweest³. Het



Afb. 1. Overzichtsfoto van de Groninger glasoven tijdens de opgravingen in 1986. Foto: Peter Broekhuizen, collectie M&M.

1. De oorspronkelijk door Katharina Müller in het Duits aangeleverde versie van dit artikel is in het Nederlands vertaald, redactioneel bewerkt en tevens met relevante informatie aangevuld door co-auteur Hans van Gangelen.
2. Voor een afbeelding van de smeltpotten, zie Henkes en Stam 1988, 198, afb. 205.
3. Van Gangelen 1988.

betrof een kleinschalig bedrijf, dat waarschijnlijk uitsluitend ten behoeve van de inwoners van de stad Groningen en de omliggende regio produceerde.

Productietechnische gegevens met betrekking tot het Groninger glashuis

Naast factoren van economische aard is de slechte kwaliteit van de oven vermoedelijk eveneens een belangrijke reden geweest voor het kortstondige bestaan van dit Groninger glashuis⁴. De oven bleek slecht en haastig opgebouwd zonder een degelijke fundering, met als gevolg dat het bouwsel sterk in oostelijke richting was verzakt. De stookgang was opgebouwd uit gele IJsselsteentjes, die plaatselijk zwaar waren verbrand. Experimenteel onderzoek heeft uitgewezen dat deze stenen bij een temperatuur van 1040 à 1050° Celsius gaan vloeien⁵. Bij de traditionele manier van fabriceren van glas uit een mengsel van kwartszand, kalk, alsmede soda-as (natriumcarbonaat) en/of potas (kaliumcarbonaat) als vloeimiddelen bedraagt de smelttemperatuur circa 1400° Celsius, welke temperatuur veel te hoog zou zijn geweest voor de oven van het Groninger glashuis. Het omsmelten van gebruikt glas (*recycling*), alsook de toevoeging van loodoxide (PbO) aan de glasmassa waren aan het einde van de 17e eeuw beproefde middelen om de smelttemperatuur verder naar beneden te krijgen. Smeltproeven van het Groninger glasafval hebben aangetoond dat dit al bij een temperatuur van 825-850° Celsius begint te vloeien, maar dan nog niet echt goed verwerkbaar is⁶. De juiste verwerkingstemperatuur zal nog wat hoger zijn geweest, maar kon dus niet meer bedragen dan een maximumtemperatuur van circa 1000° Celsius. Zeker is dat de Groninger glasblazerij gebruik heeft gemaakt van *gerecycled* glasafval. Onder meer kan dit worden afgeleid uit de vondst van vijf groen- tot bruingroen gekleurde flessenglasfragmenten, voorzien van gestempelde glaszegels, die alle afkomstig blijken te zijn uit Duitse glasblazerijen, gevestigd in Holstein⁷. In Groningen terechtgekomen Duits glaswerk blijkt onder meer via Bremen als doorvoerhaven geïmporteerd te zijn. Dit kan worden afgeleid uit het voorkomen van de termen *Bremer bier glaesen* of *bremmer bierglasen* in twee verschillende Groninger boedelinventarissen, die in het jaar 1691 zijn opgemaakt⁸.

In het Groninger glashuis zijn met zekerheid groenkleurige roemers (braamnop-type) geproduceerd, waarvan een zeer groot aantal (tenminste 266 schachtfragmenten) werd geborgen⁹. Van groenkleurig glas wordt daarnaast door Henkes en Stam de productie van geoorde bierpullen en een bepaald type kleine flessen verondersteld¹⁰. Genoemde auteurs gaan er op grond van hun onderzoek verder van uit dat aan kleurloos glaswerk door het Groninger glashuis de navolgende types zijn vervaardigd: kelkglazen met een vierlobbige balusterstam, cilindrische gladde bekerglazen, bandglasbekers, waarin gekleurde staafjes glas in een diagonaal verlopend patroon als decoratie zijn verwerkt (*vetro a fili*, filigrain-glas), en vleugelglazen, waarin meerkleurige, 'slingerstaafjes' als versiering in het stamgedeelte zijn opgenomen (*vetro a fili e retorti*)¹¹. Er kwamen weliswaar ook

4. Broekhuizen 1988, 185.

5. Ibidem, 183.

6. Ibidem, 184.

7. Henkes en Stam 1988, 222-225, 229.

8. Van Gangelen 1988, 264.

9. Henkes en Stam 1988, 198-202.

10. Ibidem, 215, 216, 228.

11. Ibidem, 201-205, 209-212.

andere types kleurloos glaswerk voor onder het teruggevonden glasafval, maar daarvan is minder zeker dat ze tot de Groninger productie hebben behoord. Kleurloze glazen hadden een hogere geldelijke waarde dan groenkleurige glazen. Uit onderzochte Groninger boedelinventarissen uit het laatste kwart van de 17e eeuw blijkt bijvoorbeeld dat de getaxeerde waarde van een (groenkleurige) roemer van gemiddelde kwaliteit en omvang anderhalve Brabantse stuiver bedroeg, terwijl die van een gemiddeld (kleurloos) kelkglas op drie Brabantse stuivers werd aangeslagen¹².

Glasblazerijen in de Noordelijke Nederlanden

De eerste glasblazerijen op het grondgebied van de Noordelijke Nederlanden werden in het laatste kwart van de 16e eeuw opgericht door Italiaanse glasblazers. De primeur had Middelburg, waar in 1581 een glashuis werd gevestigd, al snel (in 1597) gevolgd door Amsterdam¹³. Overeenkomstig de toenmalige smaak produceerden deze glasateliers uit de beginperiode voornamelijk kleurloos kristalglas (*cristallo*) in Italiaanse stijl (*à la façon de Venise*) met behulp van ingevoerde grondstoffen, zoals soda-as. Er is glasovenafval uit Amsterdam bekend, dat afkomstig is van een glasblazerij die daar rond 1600 in bedrijf was en producten naar Italiaanse mode maakte¹⁴. In de daaropvolgende tweehonderd jaar ontstonden talrijke glashuizen, die in toenemende mate door Nederlanders werden geleid. Vanaf circa 1600 liep in Nederland de invoer van grondstoffen voor de glasproductie terug en gingen de glasmakers steeds meer over op het gebruik van inheemse grondstoffen, zoals houtas en varenas, die wezenlijk goedkoper waren. Bovendien was het inmiddels technisch mogelijk geworden om ook met inheemse grondstoffen kwalitatief hoogwaardig kleurloos glas te vervaardigen¹⁵. Tegen het einde van de 17e eeuw veranderde – zoals in heel Europa – ook in Nederland de glasmode en werden het in Engeland ontwikkelde, dikwandige loodkristalglas en het qua makelij gelijksoortige Boheemse kristalglas populair¹⁶.

De ‘uitvinding’ van het Engelse loodkristal

De Engelsman George Ravenscroft (1632-1683?) geldt als de uitvinder van het loodkristalglas. Na verschillende studiereizen naar Holland, een verblijf van vijftien jaar in Venetië en succesvolle overzeese handel in Venetiaans glaswerk keerde Ravenscroft in 1666 naar Londen terug. Hier richtte hij in 1673 een glasfabriek (*Savoy*) op. Ravenscroft wilde in Londen een nieuw soort kristalglas ontwikkelen. Reeds in 1674 vroeg hij octrooi aan voor de vervaardiging van een op bergkristal gelijkend (lood?)kristalglas. De octrooiaanvraag bevatte geen receptuur. Overleveringen spreken van de navolgende grondstoffen van Ravenscrofts vinding: gecalcineerde vuursteen, salpeter, wijnsteen en borax. Aangenomen wordt dat het loodcomponent in deze opsomming ontbreekt¹⁷. Het idee om lood als component te gebruiken, is waarschijnlijk niet van Ravenscroft zelf afkomstig, maar zal hem vermoedelijk aangereikt zijn door een van zijn Italiaanse gla-

12. Van Gangelen 1988, 262, 264.

13. Bartels 1999, 267.

14. Baart, Krook en Lagerweij 1986.

15. Janssens e.a. 1998.

16. Henkes en Stam 1987, 195.

17. Moody 1988, Moretti 2004.

smakers, die vertrouwd waren met het smelten van loodhoudend glas. Zo is bijvoorbeeld de Italiaan Da Costa, zakelijk partner van Ravenscroft, vóór zijn komst naar Londen werkzaam geweest in een glashuis te Nijmegen, waar edelsteenimitaties van glaswerk met een hoog loodgehalte werden gemaakt¹⁸. De volgens de oorspronkelijk receptuur gemaakte loodkristalglazen uit de fabriek van Ravenscroft bleken chemisch instabiel. Reeds na korte tijd verscheen er aan het glasoppervlak een netwerk van barsten (*crizzling*). Volgens krantenberichten uit die tijd werd het probleem circa twee jaar later opgelost, zeer waarschijnlijk door de toevoeging van loodoxide (PbO). De chemische stabiliteit van Ravenscrofts glaswerk werd in de periode erna steeds verder verbeterd, vermoedelijk door de stapsgewijze verhoging van de loodoxide/kaliumoxide (PbO/K₂O)-verhoudingen. De ontwikkeling van het loodkristalglas maakte Engeland tot een van de belangrijkste glasproducenten in Europa¹⁹.

Na het aflopen van het octrooi in 1681 verbreidde de technologie van het vervaardigen van heldere loodglazen zich snel binnen Engeland en verder over de grenzen. Archivalisch aanwijsbaar is dat Ravenscrofts hoofdarbeider Vincenzo Pompei reeds in 1677 naar de Zuidelijke Nederlanden was afgereisd om in Antwerpen glas te gaan produceren²⁰. Daarom kan worden aangenomen dat de kennis van loodglasrecepturen zich van hieruit in het laatste kwart van de 17e eeuw ook zeer snel binnen het gebied van de Noordelijke Nederlanden heeft verspreid. In het geval van het Groninger glashuis is er ook nog een andere mogelijkheid, namelijk dat de receptuur om loodglas te vervaardigen door de Franse oprichters van deze glasblazerij rechtstreeks is meegenomen uit hun vaderland.

Het voor onderzoek geselecteerde glaswerk

Van de vele fragmenten kleurloos glas, behorend tot het teruggevonden bedrijfsafval van het eind-17e-eeuwse Groninger glashuis, zijn er in totaal 41 geselecteerd voor nader onderzoek naar de chemische samenstelling ervan²¹. Dit onderzoek, uitgevoerd door de Technische Universiteit van Berlijn, vond plaats op initiatief van Katharina Müller in het kader van haar promotie (in 2006) aan genoemde universiteit²². Het onderzoek had betrekking op 333 objecten van kleurloos glas in totaal, afkomstig uit verschillende landen in Europa (Duitsland, Oostenrijk, Hongarije, Tsjechië en Nederland) en daterend uit verschillende periodes (13e tot en met 17e eeuw). De onderzochte glasobjecten betroffen voornamelijk archeologisch vondstmateriaal (met de Groninger glasvondsten als enige Nederlandse vertegenwoordiging) en tevens enkele museumstukken uit het *Kunstgewerbemuseum* te Praag.

De 41 geselecteerde Groninger glasvondsten (zie afb. 2 t/m 5) betreffen fragmenten van hol glas, halffabricaten (glasstaafjes bestemd voor de productie van glaswerk met glasdraadversiering), bij het vormen van het glaswerk overblijvend glasafval, alsmede smeltresten. De groep hol glas bestaat stilistisch gezien overwegend uit kelkglazen met stelen van verschillende vorm. Daarnaast zijn ook bekers

18. Moretti 2004.

19. Charleston 1968, Moody 1988.

20. Charleston 1968.

21. Bij de selectie van de Groninger glasvondsten ten behoeve van het onderzoek (op schriftelijke aanwijzingen van Katharina Müller) zijn destijds Hans van Gangelen (gelieerd aan de Stichting Monument & Materiaal) en dr. Egge Knol (conservator Groninger Museum) behulpzaam geweest.

22. Müller 2006.

met braamnoppen, fragmenten van vleugelglazen *à la façon de Venise* en ribbekers vertegenwoordigd. De toestand, waarin het glaswerk is bewaard gebleven, varieert van op het oog onaangetast door corrosie tot voorzien van lichte corrosieschade (voornamelijk in de vorm van dunne witachtige, respectievelijk iriserende lagen op het glas).

Het onderzoek

Het onderzoek werd uitgevoerd met behulp van *Mikro-Röntgenfluoreszenz-analyse* (μ RFA). Met de voor dit doel gebruikte spectrometer *ArtTax* (van fa. Brucker AXS) kunnen bijna alle – in het kader van het onderzoek interessante – chemische glaselementen met grote precisie (tot aan minimale hoeveelheden toe) worden vastgesteld, waaronder zelfs lichte elementen als natrium (heliumspoe-ling!). Daarnaast werd gebruik gemaakt van *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (LIBS) om in het glaswerk het gehalte boor te kunnen vaststellen. De μ RFA-metingen werden uitgevoerd onder de navolgende condities: röntgenbuisspanning 45 kV, röntgenbuisstroom 600 μ A, *Mo-Target* en meettijd per meetpunt 600 seconden. Ieder glasfragment werd driemaal gemeten op verschillende plaatsen en de verkregen gegevens gemiddeld. Archeologische glasmonsters zijn aan de oppervlakte vrijwel altijd min of meer sterk gecorrodeerd. Die corrosielaag dient verwijderd te worden teneinde het originele glasoppervlak bloot te leggen voor onderzoeksdoeleinden. Daarvoor werden de glasmonsters op de meetlocatie plaatselijk met een diamantstift afgeslepen en vervolgens met diamantpasta's (30 en 15 μ m) gepolijst.

De resultaten

De geanalyseerde glasfragmenten blijken overwegend loodhoudend, waarbij de gemeten hoeveelheden loodoxide (PbO) binnen deze vondstcategorie sterk variëren. Op grond hiervan kunnen de onderzochte glasfragmenten in de navolgende vier groepen worden onderscheiden:

- Groep 1: loodvrij glaswerk (< 0,1% PbO).
- Groep 2: glaswerk met een gering loodgehalte (0,1 tot 10% PbO).
- Groepen 3a en 3b: glaswerk met een gemiddeld loodgehalte (10 tot circa 20% PbO).
- Groep 4: glaswerk met een hoog loodgehalte (> 25% PbO).

De gemiddelde samenstelling van de loodhoudende groepen is in tabel 1 weergegeven. Het loodvrije glaswerk heeft een zeer heterogene samenstelling en is daarom niet opgenomen in de tabel. Op een enkele uitzondering na werd in het onderzochte glaswerk geen boor of arseen aangetroffen; voor zover aanwezig betrof dit minimale hoeveelheden (< 0,1%).

Analyse-uitkomsten per afzonderlijke groep

Groep 1: loodvrij glaswerk

Slechts vier van de 41 onderzochte glasfragmenten zijn met een loodoxidepercentage van minder dan 0,1% als loodvrij te beschouwen (afb. 2). Deze glasfragmenten bevatten relatief veel ijzer (0,5-0,7% Fe_2O_3), wat tot een ongewenste groenkleuring van het glas leidt. Voor de ontkleuring van glas werd in de glasblazerij overwegend gebruik gemaakt van bruinsteen (mangaandioxide). Dit geldt

Verbinding	Groep 2	Groep 3a	Groep 3b	Groep 4
natriumoxide (Na ₂ O)	~ 8	~ 7	< 2,4	< 2,4
magnesiumoxide (MgO)	< 1,7	< 1,7	< 1,7	< 1,7
aluminiumtrioxide (Al ₂ O ₃)	1,4	1,6	2,3	2,2
siliciumdioxide (SiO ₂)	65,9	53,6	55,9	52,9
fosforpentaoxide (P ₂ O ₅)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
chloor (Cl)	0,6	0,4	0,5	0,2
kaliumpoxide (K ₂ O)	14,4	14,8	14,3	13,1
calciumoxide (CaO)	5,8	7,3	6,6	1,8
mangaanoxide (MnO)	0,55	0,11	0,16	0,08
ijzertrioxide (Fe ₂ O ₃)	0,33	0,34	0,40	0,18
loodoxide (PbO)	4,0	14,1	19,1	29,4
kaliumpoxide/calciumoxide (K ₂ O/CaO)-verhouding	~ 2,5	~ 2,0	~ 2,2	~ 7,3
Aantal	(14)	(6)	(8)	(9)

Tabel 1. Hoofd- en nevenbestanddelen van het loodhoudend kleurloos glaswerk uit Groningen. Aangegeven zijn de gemiddelde waarden in gewichtsprocent; betekenis van ~ teken is circa.



Afb. 2. De loodvrije glasvondsten (groep 1). Foto: Katharina Müller, Berlijn (Dld.).

ook voor de hier onderzochte groep glaswerk, zoals is vastgesteld aan de hand van het relatief hoge gehalte mangaan (0,4-1,2% MnO). Afgaande op de gevarieerde vormsamenstelling van de groep loodvrij glaswerk behoren de afzonderlijke fragmenten tot verschillende types glazen (zie afb. 2). Het is gebruikelijk om glaswerk typologisch in te delen naar de destijds gebruikte grondstoffen, en dan met name naar de gebruikte vloeimiddelen²³.

De twee fragmenten van vlechtwerkbekers (nrs. NL8 en NL9) behoren tot het houtas-kalk type, waarbij tijdens het productieproces naast houtas ook kalk is gebruikt. Dit glastype is in hoge mate vertegenwoordigd onder glaswerk uit Duitsland uit de periode van de late middeleeuwen en vroege nieuwe tijd²⁴. Aangezien de noordelijke Nederlandse provincies goede handelsbetrekkingen onderhielden met de Noordduitse gebieden, zijn genoemde bekerfragmenten vermoedelijk uit Noord-Duitsland (Holstein of Mecklenburg) geïmporteerd en bevonden zij zich op de locatie van het Groninger glashuis als *recycling*-objecten, bestemd om te worden omgesmolten ten behoeve van de glasproductie.

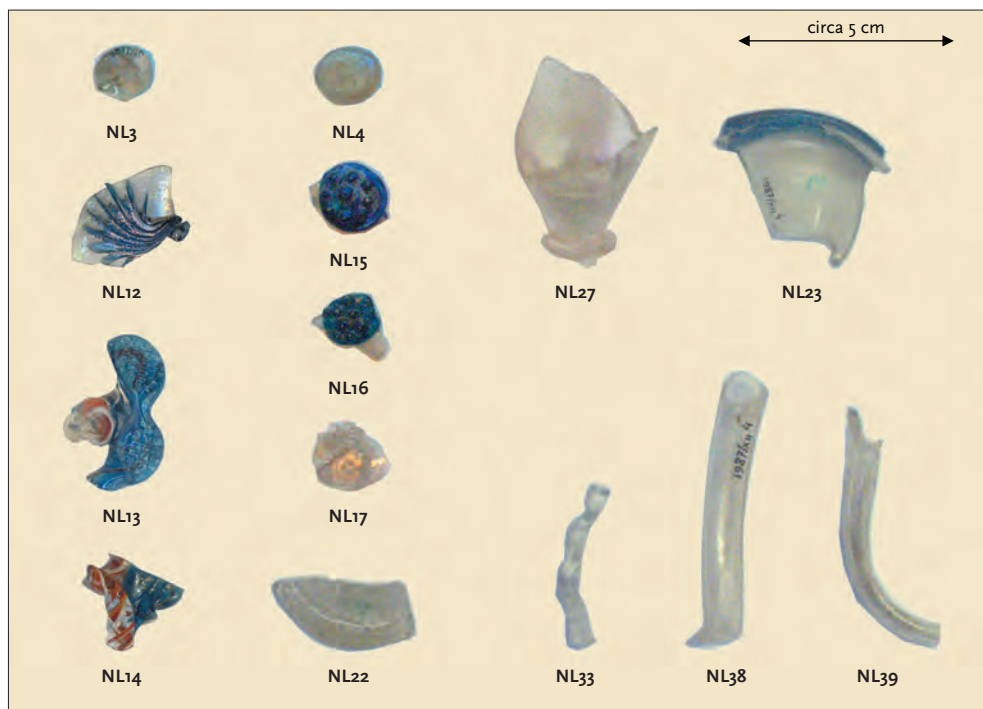
Het kelkglasfragment (nr. NL32) behoort tot het type soda-as glas. Bij de productie ervan is gebruik gemaakt van het vloeimiddel soda-as, de as van zoutminnende strand- en woestijnplanten. Het kelkglasfragment lijkt qua chemische samenstelling op een in Antwerpen veelvuldig voorkomend glastype en is waarschijnlijk een product uit de Zuidelijke Nederlanden²⁵.

23. Müller 2006, 115.

24. Bronk 1998, Wedepohl 2003.

25. De Raedt e.a. 2001, type FDV.

Glasmonster nummer NL11 – de steel van een vleugelglas – behoort tot het type mengalkali glas. Bij de productie ervan is gebruik gemaakt van een mengsel van natriumrijke (bv. soda-as) en kaliumrijke (bv. houtas, varenas) vloeimiddelen. Bij dit glasfragment zijn de gebruikte vloeimiddelen klaarblijkelijk vóór gebruik nog gezuiverd. Het glas bevat namelijk arseen in een percentagebereik (circa 1,2% As_2O_3), waaruit kan worden afgeleid dat arsenicum als zuiveringsmiddel is toegevoegd. Afgezien van bovengenoemd arseengehalte zijn glazen van een dergelijke chemische samenstelling veelvuldig in Antwerpen gevonden²⁶.



Afb. 3. De glasvondsten met een laag loodgehalte (groep 2). Foto: Katharina Müller, Berlijn (Dld).

Groep 2: glaswerk met een laag loodgehalte

Tot deze groep behoren in totaal veertien glasfragmenten met loodgehalten tussen 1% en 10% PbO (afb. 3). Hiertoe behoren twee vleugelglasfragmenten (nrs. NL13 en NL14), drie fragmenten van bekers met blauwe en witte braamnopen (nrs. NL15 t/m NL17), een fragment van een kometenbeker met blauwe ‘komeet’ (nr. NL12), een fragment van een beker met een blauwe voetband (nr. NL23), een bodemfragment van een bandglasbeker (nr. NL22), enkele kelkglasfragmenten (nrs. NL3, NL4 en NL27), waaronder twee knopvormige steelversieringen (nrs. NL3 en NL4), alsook drie fragmenten glasafval (nrs. NL33, NL38 en NL39), overgebleven na het blazen en bewerken van de glazen. Het glaswerk van deze groep bestaat bijna uitsluitend uit mengalkali glas. Aangenomen kan worden dat bij de productie ervan gezuiverde (geloogde) soda-as is gebruikt. Het glaswerk werd klaarblijkelijk door middel van bruinsteen ontkleurd. Twee glasfragmenten uit groep 2 (nrs. NL15 en NL39) kunnen tot het type potas glas gerekend worden (een zuiver vloeimiddel).

26. De Raedt e.a. 2001, type *Mixed Alkali*.

De zuiverheid van gebruikte vloeimiddelen kan getaxeerd worden aan de hand van karakteristieke, lage gehalten aan bepaalde soorten elementen, zoals bijvoorbeeld calcium, magnesium en fosfor. In het geval van houtas kunnen bovendien de kaliumoxide/calciumoxide (K_2O/CaO)-verhoudingen erbij gehaald worden. Verhoudingen groter dan 1,6 wijzen op een zuivering van het vloeimiddel, waarbij geldt: hoe hoger de K_2O/CaO -verhouding, des te zuiverder de houtas. Het eindproduct van het zuiveren van houtas is potas²⁷. De K_2O/CaO -verhoudingen van de Groninger glasvondsten liggen vrijwel zonder uitzondering boven de 1,6. Het verhoogde kaliumaandeel kan echter ook het resultaat zijn van het gebruik van varenas of een toevoeging van salpeter, respectievelijk wijnsteen.



Afb. 4. De glasvondsten met een gemiddeld loodgehalte (groep 3). Foto: Katharina Müller, Berlijn (Dld).

Groep 3: glaswerk met een gemiddeld loodgehalte

Tot deze groep behoren in totaal veertien glasfragmenten, die een loodgehalte tussen 10 en circa 20% PbO bevatten (afb. 4). De groep bevat stilistisch gezien onder meer steelfragmenten van kelkglazen met een gelobde nodus (nrs. NL1, NL2, NL24 en NL25), fragmenten van vier ribbekers (nrs. NL19, NL20, NL30 en NL31), een fragment van een knobbelsbeker met blauwe braamnop (nr. NL10), een bodemfragment van een beker met geribde voetband (nr. NL6), een kleurloze braamnop (nr. NL8), alsmede drie glasstaaf- of glasdraadfragmenten (nrs. NL34, NL36 en NL37), die als halfproducten dan wel als overblijfsel na het maken van een gedecoreerd glas kunnen worden aangemerkt.

27. Müller 2006, 97.

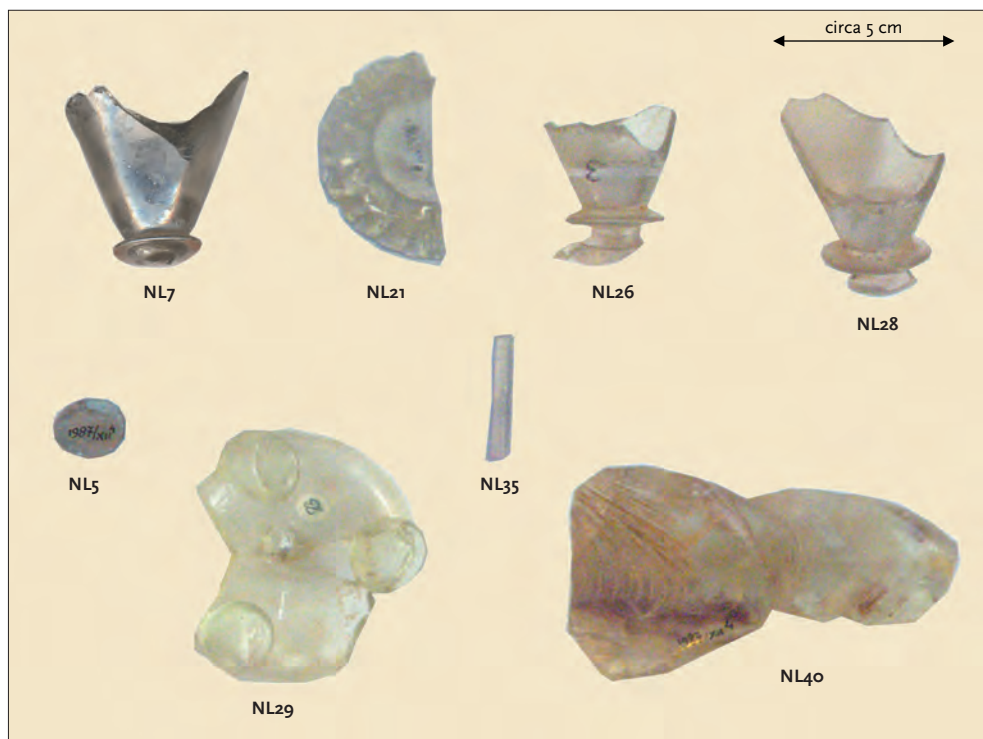
Groep 3 kan op grond van het natriumgehalte in twee subgroepen worden onderverdeeld (zie tabel 1), te weten:

- a) Glasfragmenten met natriumoxide (Na_2O)-gehalten tussen 5 en 10%.
- b) Glasfragmenten waarvan natriumoxide (Na_2O)-gehalten beneden de grens liggen die nog met behulp van de μRFA kunnen worden aangetoond ($< 2,4\% \text{Na}_2\text{O}$).

Bij de productie van de eerstgenoemde subgroep is waarschijnlijk naast gezuiverde houtas of varenas ook soda-as, respectievelijk natriumrijk hergebruikt glasafval gebruikt. De glasfragmenten van subgroep 3b bevatten tendentieel meer loodoxide (PbO). Vermoedelijk zijn bij het vervaardigingsproces de sodahoudende componenten door loodoxide (PbO) vervangen. Hoewel het mangaangehalte zonder uitzondering relatief laag is, is waarschijnlijk wat bruinsteen gebruikt voor ontkleuring.

Groep 4: glaswerk met een hoog loodgehalte

Tot het glaswerk met een hoog loodgehalte kunnen alle monsters met loodgehaltes boven de 25% gerekend worden. Naast enkele kelkglasfragmenten (nrs. NL5, NL7, NL26 en NL28), waaronder een knopvormige steelversiering (nr. NL5), een fragment van een sierflacon of confituurglas (nr. NL21), en een bodemfragment van een beker met drie afgeplatte bolpootjes (nr. NL29), behoren ook de smeltresten met de nummers NL40 en NL41 (nr. NL41 niet afgebeeld op de foto) tot de in totaal negen objecten van deze groep (afb. 5). Op grond van het voorkomen van smeltresten in groep 4 kan men concluderen dat in het Groninger glashuis met zekerheid glaswerk is gemaakt met een hoog gehalte aan lood.



Afb. 5. De glasvondsten met een hoog loodgehalte (groep 4). Glasobject nummer NL41 (een brok smeltglas) ontbreekt op deze afbeelding. Foto: Katharina Müller, Berlijn (Dld).

De fragmenten bevatten overwegend zeer lage gehalten aan calcium, ijzer en sporenelementen (fosfor, zink, rubidium, strontium). De kaliumoxide/calciumoxide (K_2O/CaO)-verhoudingen zijn in deze groep significant hoger (~ 7,3) dan bij de andere groepen (2-2,5). De gebruikte grondstoffen waren klaarblijkelijk van een hogere zuiverheid. Als vloeimiddelen werden potas, salpeter en/of wijnsteen gebruikt. Het mangaangehalte is vrijwel uitsluitend zeer gering, zodat een bewuste toevoeging van bruinsteen niet met zekerheid is vast te stellen. Het gebruik van salpeter is waarschijnlijk, aangezien kan worden aangenomen dat de behulpzame werking ervan – met name voor smeltdoeleinden van loodhoudend glas – ten tijde van het in bedrijf zijn van het Groninger glashuis reeds bekend was. Salpeter diende vanaf het begin van de 17e eeuw voor het reduceren van rook in kolengestookte glasovens in Engeland. Al spoedig ontdekte men bovendien de ontkleurende werking van salpeter, alsook het ervaringsfeit dat toevoeging van salpeter aan loodhoudende glassmelten de bij de glasfabricage gebruikte ceramische smeltkroezen/-potten beschermt tegen de verwoestende werking van het metallieke lood²⁸.

Samenvatting en nabeschoouwing

De onderzochte Groninger glasvondsten bevatten op enkele uitzonderingen na lood in zeer uiteenlopende hoeveelheden (circa 1-30% PbO). De loodhoudende glasfragmenten konden op grond van ongeveer gelijkvormige loodoxidegehalten in verschillende groepen worden ingedeeld. Het merendeel van de Groninger glasfragmenten met lage tot gemiddelde loodgehalten behoort tot de mengalkali glazen. Bij deze groep werd naast soda-as een relatief hoog kaliumhoudend vloeimiddel gebruikt, bijvoorbeeld varenas of gezuiverde houtas. Voor het vervaardigen van glaswerk met een meer loodrijk gehalte werden zuivere basisstoffen gebruikt (potas, salpeter, wijnsteen). Bij de overgang van lage naar gemiddelde loodgehalten (overgang van groep 2 naar groep 3) neemt bij het glaswerk het siliciumgehalte af. Klaarblijkelijk werd de kwartscomponent door de toevoeging van loodoxide (PbO) gesubstitueerd. Bezie men de som der alkalioxiden ($Na_2O + K_2O$) in verhouding tot het loodgehalte van de Groninger glasfragmenten (groepen 2 t/m 4), dan is vast te stellen dat het aandeel alkali afneemt bij een oplopend loodgehalte. Derhalve werd dan niet alleen de siliciumcomponent vervangen, maar ook het vloeimiddel zelf door toevoeging van loodoxide (PbO).

De Groninger glazen met een laag loodgehalte (groep 2) zijn qua chemische samenstelling vergelijkbaar met een groep door Janssens en anderen beschreven glazen uit Antwerpen, daterend uit de vroege nieuwe tijd²⁹. Tevens vergelijkbaar is een serie door Kunicki-Goldfinger en anderen beschreven Centraal-Europese kristalglazen uit de eerste helft 18e eeuw (baroktijd)³⁰. Kleurloze glazen uit het einde van de 17e eeuw met een gemiddeld tot hoog loodgehalte (> 10% PbO) zijn hoofdzakelijk bekend uit Engeland. Onder de door Dungworth en Brain onderzochte Engelse loodkristalglazen uit genoemde periode is bijvoorbeeld de getalsmatig sterkst vertegenwoordigde groep – met name wat betreft de loodoxide (PbO)-gehalten – vergelijkbaar met het Groninger glaswerk uit groep 3, echter zonder volledig hiermee overeen te komen qua chemische samenstelling³¹.

28. Watts 1990.

29. Janssens e.a. 1998.

30. Kunicki-Goldfinger e.a. 2003.

31. Dungworth en Brain 2005.

Aan de chemische samenstelling van de groep onderzochte Groninger glasvondsten uit het einde van de 17e eeuw is een fundamenteel nieuwe technologische ontwikkeling qua glasfabricage te herkennen, waarvan de oorsprong slechts enkele jaren daarvoor in Engeland is te plaatsen. Het aanvankelijke, traditionele gebruik van soda-as (Venetiaanse invloed) in combinatie met alternatieve vloeimiddelen (bijvoorbeeld houtas, varenas) bij het vervaardigen van kleurloos glas in de Noordelijke Nederlanden (periode laatste kwart 16e eeuw en eerste dierkwart van de 17e eeuw) werd daarna in snel tempo vervangen door de productie van kaliumrijk loodglas naar het voorbeeld van het Engels loodkristal. De voor een glashuis ongewone variatie aan chemische samenstelling van de onderzochte Groninger glasproducten wijst op een experimenteerstadium van de glasblazerij met de nieuwe technologie van loodglasfabricage. Mogelijk werd gevarieerd met het loodgehalte om proefondervindelijk de chemische stabiliteit van het glaswerk te verbeteren. Er kon echter bij de Groninger glasvondsten visueel geen correlatie worden vastgesteld tussen enerzijds de toestand waarin het glaswerk bewaard is gebleven (qua mate van corrosie) en anderzijds het loodgehalte ervan. Het is ook denkbaar dat er sprake is geweest van problemen met het smeltproces van loodhoudend glas. In Groningen werd klaarblijkelijk geen borax noch arsenicum gebruikt; dit in tegenstelling tot de Duitse en Boheemse productiegebieden van kristalglas. Kennelijk was men in Groningen meer op de uit Engeland afkomstige loodkristaltechnologie gericht, waar het gebruik van borax en arsenicum niet gebruikelijk was.

De grote variabiliteit in de chemische kwaliteit van de glasmassa, alsook in die van de kunstzinnige vormgeving van de Groninger glasvondsten kan tenslotte niet alleen op een experimenteerfase duiden, maar ook een aanwijzing zijn dat een reeks van glazen niet in het Groninger glashuis zelf is vervaardigd, maar daar als (van elders aangevoerd) afvalglas terecht is gekomen om in het productieproces te worden hergebruikt (*recycling*). Het omsmelten van gebruikt glas was – naast de toevoeging van loodoxide aan de glasmassa – aan het einde van de 17e eeuw een beproefd middel om de smeltemperatuur naar beneden te krijgen. Dit was ook wel nodig omdat de (slechte) bouwtechnische staat van de ovenbouw geen hogere temperatuur dan circa 1000° Celsius kon verdragen. In dit verband kan dan ook worden gesteld dat de tot groep 1 behorende glasobjecten in ieder geval niet in de Groninger glasoven zijn vervaardigd vanwege het (vrijwel) ontbreken van lood in hun chemische samenstelling. Hiermee in overeenstemming is het gegeven dat zich onder de glasobjecten van groep 1 geen halfproducten of fabricageafval bevinden. Van de loodhoudende glazen uit de groepen 2 tot en met 4 is het heel goed mogelijk dat ze in Groningen gemaakt zijn, gezien het voorkomen van halfproducten en/of fabricage-afval (nrs. NL33 t/m NL41) in alle drie deze groepen. Anderzijds kan dit niet voor alle glasobjecten onomstotelijk worden vastgesteld vanwege het gebruik maken van *recycling*-glaswerk door het Groninger glashuis.

Literatuur

- Baart, J.M., W. Krook en A.C. Lagerweij, 'Herstellung und Gebrauch von Trinkglas in Amsterdam (1580-1640)' in: *Spechtergläser*. Wertheim, 1986, 55-84.
- Bartels, M., *Steden in scherven. Vondsten uit beerputten in Deventer, Dordrecht, Nijmegen en Tiel (1250-1900)*. Deel 1. Zwolle/Amersfoort, 1999.
- Bonk, H., *Chemisch-analytische Untersuchungen frühneuzeitlicher Gläser Mittel- und Südeuropas unter Anwendung einer quasi-zerstörungsfreien Mikroprobennahmetechnik*. Dissertatie Technische Universiteit Berlijn. Berlijn, 1998.
- Broekhuizen, P.H., 'Het fundament van de glasoven' in: Broekhuizen, P.H. e.a. (red.), *Kattendiep Deurgraven. Historisch-archeologisch onderzoek aan de noordzijde van het Gedempte Kattendiep te Groningen*. Groningen, 1988, 176-185.
- Charleston, R.J., 'George Ravenscroft: New Light on the Development of his 'Christalline Glasses'' in: *Journal of glass studies* (1968), 156-167.
- Dungworth, D. en D. Brain, *Investigation of Late 17th Century Crystal Glass*. Centre for Archaeology Report 21 (2005). Londen, 2005.
- Gangelen, H. van, 'Archivalische gegevens' in: Broekhuizen, P.H. e.a. (red.), *Kattendiep Deurgraven. Historisch-archeologisch onderzoek aan de noordzijde van het Gedempte Kattendiep te Groningen*. Groningen, 1988, 175-176.
- Gangelen, H. van, 'Glaswerk in Groninger boedelinventarissen uit het laatste kwart van de zeventiende eeuw' in: Broekhuizen, P.H. e.a. (red.), *Kattendiep Deurgraven. Historisch-archeologisch onderzoek aan de noordzijde van het Gedempte Kattendiep te Groningen*. Groningen, 1988, 253-277.
- Henkes, H.E. en G.H. Stam, 'Gebruiksglas' in: Broekhuizen, P.H. e.a. (red.), *Kattendiep Deurgraven. Historisch-archeologisch onderzoek aan de noordzijde van het Gedempte Kattendiep te Groningen*. Groningen, 1988, 195-229.
- Janssens, K.H. e.a., 'Composition of 15-17th century archaeological glass vessels excavated in Antwerp, Belgium' in: *Microchim. Acta* (1998), 253-267.
- Kunicki-Goldfinger, J. e.a., 'Central european crystal glass of the first half of the eighteenth century' in: *Annales du 16e Congrès de l'Association Internationale pour l'Histoire du Verre* (2003), 258-262.
- Moody, B. E., 'The life of George Ravenscroft' in: *Glass Technology* 29-5 (1988), 198-210.
- Moretti, C., 'The development of lead crystal in England. A critical analysis of the formulation attributed to George Ravenscroft and points not yet clear on the process for the manufacture of 'flint' glass' in: *Rivista della Stazione Sperimentale del Vetro* (2004), 19-32.
- Müller, K., *Farbloses Glas im Wandel der Zeit. Materialanalytische Untersuchungen an farblosen Gläsern des 13. bis 17. Jahrhunderts mit Hilfe der Laser Induced Breakdown Spectroscopy und der Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse*. Dissertatie Technische Universiteit Berlijn. Berlijn, 2006.
- Raedt, I. de e.a., 'Trace analysis for distinguish between Venetian and façon-de-Venise glass vessels of the 16th and 17th century' in: *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2001), 1012-1017.
- Watts, D. C., 'Why George Ravenscroft introduced lead oxide into crystal glass' in: *Glass Technology* 31-5 (1990), 208-212.
- Wedepohl, K. H., *Glas in Antike und Mittelalter. Geschichte eines Werkstoffes*. Stuttgart, 2003.