

Vaarallinen kiilto

Vähäliukoisen lyijylasitteen perinne ja kehittäminen

Keramiikka- ja lasisuunnittelun osasto
Taideteollinen korkeakoulu

Lisensiaatintyö
Airi Hortling
1999

Tiivistelmä

Matalanpolton lasitteen tuntemus ja käyttö on muuttunut eri olosuhteiden vaikutuksesta keramiikan koulutuksessa viimeisten 25 vuoden aikana, jonka ajan olen ollut mukana opetustyössä. Tämän tutkimuksen tavoitteena on valottaa lyijylasitteessa tapahtuneita muutoksia ja niihin vaikuttaneita tekijöitä lasitteen historialliseen kehitykseen perustuen.

Pohdin työssä: “Mitä arvoja ja merkityksiä matanpolton lasite kuljettaa opetuksessa ja keraamikkojen työssä? Raaka-aineiden valinnat ja saatavuus lasitteen kehityshistorian aikana vaikuttaa omalta osaltaan kiiltävän pinnan tavoitteisiin ja tuloksiin.

Toisena tavoitteena on selvittää lyijylasitteen raaka-aineena käytetyn lyijysulatteen valinnasta johtuva lyijyliukoisuus. Tieto luo perusteet ja tietoisuuden miksi valita tulevaisuudessa lyijytön lasite. Voidaan mahdollisesti siirtyä eteenpäin, kun tiedetään, mitä jätetään taakse ja hylätään.

Ihmiskunnan elinolosuhteet ovat muuttuneet ja tietoisuus elinympäristön raskasmetallien haitoista koskettaa yhä enemmän jokaista. Lyijyraaka-aineiden käyttö lasitteissa on vaikutukseltaan suuri taloudellinen kysymys perinteisen matalanpolton keramiikan valmistusmaissa.

Lyijylasitteen kehittäminen on edelleen alan kansainvälisiä kokouksia kiinnostava aihe, johon jatkuvasti etsitään uusia osittain korvaavia raaka-ainevaihtoehtoja, jotta lyijyä ei tarvitsisi kokonaan hylätä. Lyijylasitteelle on kehittynyt taloudellisesti hitaammin kehittyvissä kulttuureissa myyttinen asema. Lasitteen kiillon aikaansaaminen perinteisellä lyijylasitteella luo turvallista, perinteistä jatkuvuutta, josta on vaikea irrottautua.

SISÄLTÖ

- 1 JOHDANTO
- 2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET
- 3 LYIJYLASITE
 - 3.1 **Lyijylasitteen käsitteistä**
 - 3.2 **Lyijylasitteen historiasta ja kehityksestä**
 - 3.2.1 Etelä-Eurooppa
 - 3.2.2 Englanti
 - 3.2.3 Suolan käytöstä lyijylasitteissa
 - 3.2.4 Lyijylasitteen perinteestä Pohjoismaissa
 - 3.2.5 Raku- menetelmän lyijylasite
 - 3.3 **Lyijylasitteen ominaisuuksista**
 - 3.4 **Lyijyraaka-aineet**
 - 3.4.1 Lyijysulfidi
 - 3.4.2 Lyijymonoksidi
 - 3.4.3 Mönjä
 - 3.4.4 Lyijyvalkoinen
 - 3.4.5 Lyijysilikaatit ja sulatteet
 - 3.5 **Lyijyliukoisuuden testaus lasitepinnoista**
 - 3.5.1 Thorpen ja Mellorin teoriat
 - 3.5.2 Epplerin teoria
 - 3.5.3 Lyijyliukoisuuden testaus ja standardit
 - 3.5.4 Liukoisuuden määrittäminen ja raja-arvot Suomessa
 - 3.5.5 Lyijyliukoisuuden seurannasta Suomessa
 - 3.6 **Lyijy ihmisen elinympäristössä**
- 4 LYIJYLASITTEIDEN KÄYTTÖ OPETUKSESSA SUOMESSA
 - 4.1 **Huomioita lyijylasitteen opetuksesta 1902-1963**
 - 4.2 **Lyijylasitteen tutkimus opetuksessa 1963-1981**
 - 4.2.1 Lyijylasite koulutuksessa
 - 4.2.2 Lyijylasitteiden perustutkimuksesta
 - 4.2.3 Lyijysulatteiden käyttö opetuksessa
 - 4.3 **Lyijylasitteen kehittäminen opetusta varten 1980- ja 1990-luvuilla**
- 5 VÄHÄLIUKOISEN LYIJYLASITTEEN KEHITTÄMINEN
 - 5.1 **Lyijylasitenäytteiden valmistus**
 - 5.1.1 Vähäliukoiset lyijylasitteet ja raaka-aineet
 - 5.1.2 Kaupallisten lyijylasitteiden valinta
 - 5.1.3 Engobeseokset lyijyliukoisuuden tutkimista varten
 - 5.1.4 Näytteiden valmistus ja polttaminen
 - 5.2 **Näytteiden testaus**
 - 5.3 **Tulokset ja yhteenveto**
 - 5.3.1 Näytteiden polttotulokset
 - 5.3.2 Lyijysulatteesta aiheutuva liukoisuus
 - 5.3.3 Lyijylasitteiden ja engobien vuorovaikutuksesta aiheutuva liukoisuus
- 6 JOHTOPÄÄTÖKSET
- HUOMAUTUKSET
- LÄHTEET

1 JOHDANTO

Viime vuosien aikana on lyijyn aiheuttamista haitoista käyttöesineissä puhuttu vähemmän kuin ennen. Lyijyä sisältäviä lasitteita käytetään kuitenkin yhä keramiikkatuotteiden valmistuksessa, koska lyijy-yhdisteillä saavutettujen hyvien ominaisuuksien korvaaminen lyijyttömillä raaka-aineilla on vaikeaa ja uusien yhdisteiden soveltuvuuden tutkiminen on edistynyt hitaasti kaikkialla kansainvälisissä tutkimuslaitoksissa. Edelleen aihe esiintyy kansainvälisissä kokouksissa säilyttäen asemansa ajankohtaisena tutkimuskohteena.

Lyijylasitteiden käytöllä on takanaan pitkä kehityshistoria keramiikan valmistuksen eri vaiheissa. Suomessa lyijylasitteiden käytöllä on ollut erityisen tärkeä rooli opetuksessa johtuen maamme savilaadun, ns. punasaven, polttolämpötilasta, joka on noin 1000°C. Sen mukaan savesta valmistettuja tuotteita kutsutaan matalanpolton keramiikaksi. Savi- ja lasitemateriaalien käytön jatkuvasti tarkentunut kontrollointi ja opetustavoitteiden ajalliset vaatimukset ovat tehneet välttämättömäksi lyijylasitteen liukoisuusominaisuuksien selvittämisen. Tähän liittyy vähäliukoisen lyijylasitteen kehittäminen, joka ominaisuuksiltaan soveltuu suomalaiseen koulutusperinteeseen.

Keramiikkalasitteet voidaan raaka-aineiden perusteella jakaa kahteen ryhmään, lyijyä sisältäviin ja lyijyttömiin lasitteisiin. Lyijyraaka-ainetta sisältävä lasite varustetaan lisätiedoilla, joista ilmenee lasitteen myrkyllisyys ja vaarallisuus. Lyijysanan esiintyessä lasitteen tai tuotteen yhteydessä se saa yleisessä tietoisuudessa, ns. arkitilanteessa, vaaraa ilmaisevan merkityssisällön, koska lyijyn aiheuttama myrkyllisyys tiedostetaan yleisemmin kuin muiden raskasmetallien aiheuttamat haitat. Lyijytön sanalla puolestaan markkinoidaan turvallisuutta. Mikäli lasitteet eivät sisällä lyijyä lainkaan, on nimeämisperusteena esimerkiksi polttolämpötila (matala ja korkea), savilaatu (punasavi, kivitavara, posliini jne.), pintastrukturi (matta, himmeä, opaali, kiiltävä, jne.), raaka-aine (alkali-, barium-, kalsium- jne.) ja polttoatmosfääri (hapettava ja pelkistävä).

Keramiikkataiteilijat ja piensarjatuotteiden valmistajat puhuvat yleensä lyijylasitteen haitallisuudesta termillä lyijymyrkyllisyys. Sana on vakiintunut ammattiterminologiaan kuvaamaan lyijyn aiheuttamia haittoja. Englantilaisissa raaka-aineiden tuoteluetteloissa lyijyn käyttö ilmaistaan täsmällisesti lyijyä sisältävien tuotteiden yhteydessä. Tuoteluetteloissa käytetyt englanninkieliset termit: *lead-free*, *leadless*, *unleaded* ja *low-lead solubility*, kuvaavat lyijyn käyttöä tai esiintymistä raaka-aineissa. Ne ovat myös merkityssisällöltään täsmentyneet vähitellen viime vuosien aikana. Suomalaisia vastineina käytetään lasite- tai värivalmisteesta puhuttaessa ilmaisua lyijypitoinen, lyijyinen ja lyijyä sisältävä.

Yleiskäsitteenä käytetyn lyijymyrkyllisyyden rinnalle on vakiintumassa lyijyliukoisuuden käsite. Lyijyliukoisuudella tarkoitetaan lyijyionien liukenemista poltetusta lasitepinnasta, jolloin silikaattiin sitoutumattomat lyijyionit irtoavat joutuessaan kosketukseen ravintohappojen kanssa. Elintarvikkeita nautittaessa liuennut lyijy varastoituu elimistöön ja aiheuttaa pitkäaikaisvaikutteisena kertymänä lyijymyrkytyksen.

Viime vuosien aikana on suomalaisessa keramiikkakoulutuksessa ollut tavoitteena, että alan käyttämä lyijyterminologia olisi mahdollisimman informatiivista ja yksiselitteistä. Lyijyliukoisuutta käsitellään lyijymyrkyllisyytenä aikaisemmassa opetusaineistossa, joka on julkaistu Kyllikki Salmenhaaran (1975) luentomonisteina. Hänen opetusaineistoaan vuosilta 1963-1981 käytettiin koulutuksessa 1980-luvun loppuun asti. Aikakauden tavan mukaan Salmenhaaran opetusaineistossa ei puhuta erikseen myrkyllisyydestä ja liukoisuudesta, vaan lyijyn katsotaan vaikuttavan yleensä myrkyllisesti lyijylasitetussa esineessä. Suomalaisessa taideteollisuuden koulutuksessa lyijymyrkyllisyys on korvattu lyijyliukoisuus-termillä vasta 1990-luvun alusta lähtien (Hortling 1989).

Tähän työhön liittyvä vähäliukaisen lyijylasitteen kehittäminen on tapahtunut uuden opetusmateriaalin ja uusien raaka-aineiden tulon myötä sekä käytännön tarpeesta selvittää lyijyliukoisuutta eri olosuhteissa. Sekä keraamikona että opettajana toimiminen ovat motivoineet minua lyijyliukoisuuden tutkimiseen. Valmistamani keramiikkatuotteet ovat väriensä puolesta vaatineet lyijylasitteen käyttöä. Käyttämäni suomalainen matalanpolton luonnonsavi esiintyy kauneimmillaan punaruskean värisenä lyijylasitteen peittämänä. Lyijylasitteen valinta on tapahtunut esteettisin perustein.

Opetukseen sisältyvä lasitteiden tutkimusperinne on kehittynyt koulutuksesta vastanneiden keramiikkaopettajien omasta suhteesta raaka-aineisiin. Heidän käyttämänsä lasitteet ja valitsemansa polttolämpötilat ovat osa heidän tavoittelemaansa taiteellista ilmaisua. Materiaaliesteettistä opetusta ovat soveltaneet jo Ateneumissa toimineet keramiikkaosaston kolme ensimmäistä opettajaa. Ensimmäisenä keramiikanopettajana toimi Iris-tehtaan keramiikkaosaston perustaja, englantilaissyntyinen taiteilija Alfred William Finch, seuraava oli hänen oppilaansa Elsa Elenius ja edelleen Eleniuksen oppilas Kyllikki Salmenhaara. He ovat kukin omana aikanaan suurelta osin vastanneet opetuksesta yksinään. Keramiikan materiaalien kouluttajana asetan itse myös esteettisiä tavoitteita oksidien lämpökemiasta aiheutuville reaktioille.

Kyllikki Salmenhaaran lyijylasitteet muodostavat lähtökohdan tälle lyijylasitetutkimukselle. Vähäliukoinen lyijylasite jatkaa edelleen suomalaiselle punasavelle sopivan lyijylasitteen kehittelytyötä. Salmenhaaran 1960-luvulla kehittämää lyijylasitetta käytettiin yleisesti punasaviesineissä 1960- ja 1970-luvuilla. Silloin punasavi oli yleisesti ottaen halvin saatavilla oleva keramiikan valmistusmateriaali. Erityisesti punasavea käytettiin erilaisissa harjoitustehtävissä, jotka koskivat eri polttolämpötilojen massoja ja lasitteita.

Sen jälkeen, kun keramiikkamateriaalien maahantuonti organisoiitiin Suomessa, alkoi matalanpolton lyijylasitteen käyttötarve vähentyä yleisellä tasolla. Korkeanpolton valmismateriaalien, kivitavaramassojen ja lasitteiden, käyttöön perustuva piensarjatuotanto kasvoi keraamikkojen keskuudessa 1980-luvulla. Sekä alalle koulutettujen että kouluttamattomien keraamikkojen taholla vallitsi yleinen pyrkimys turvallisen ja kestäväen korkeanpolton keramiikan valmistukseen. Korkeanpolton savien hankinta Suomessa helpottui vähitellen raaka-aineiden maahantuonnin laajentuessa 1980-luvulla.

Lyijysulatteiden empiirinen tutkimus lyijylasiteseoksissa alkaa Salmenhaaran toimesta 1970-luvun alussa muutamilla opetukseen liittyvillä kokeiluilla. Lyijylasitteen kehittäminen ja

siirtyminen lyijysulatteiden käyttöön etenee hitaasti 1980-luvulla. Tämän tutkimuksen lasiteseokset pohjautuvat liukoisuuden tutkimukseen, joka alkoi vuonna 1989. Tällöin tiedostettiin myös lyijysulatteesta syntyvät uudet liukoisuusongelmat ja etsittiin samanaikaisesti lyijyä korvaavia vaihtoehtoja. (Hortling 1989, 1990, 1992 ja 1994).

Erilaiset lyijylasitteet ovat muokkautuneet keramiikan historiassa kunkin maan omien esteettisten tarpeiden ja käytettyjen savilaatujen vaatimusten mukaisesti. Lyijyraaka-aineilla on aikaansaatu keltaisia ja vihreitä värisävyjä, jotka ovat juurtuneet syvään lyijylasitteen perinteeseen. Tietyt lyijyn käytöllä saavutetut värisävyt ovat muokkautuneet ajan myötä esteettisiksi arvoiksi. Kuparioksidilla saavutettu vihreä ja lyijykromaatin keltainen ovat sellaisia matalanpolton keramiikan lasitevärejä, joita yhä tavoitellaan. Edelleen lyijylasitetraditiolla ja perinteisen keramiikan valmistuksella on merkityksensä ja kannattajansa. Aihealue elää sitkeästi. Keramiikan valmistuksessa lyijylasitteesta johtuvat haitat ovat olleet tiedossa jo viime vuosisadan loppupuolelta lähtien. Samanaikaisesti alkoi myös lyijyttömän lasitteen kehittäminen Englannissa. Tohtori Thomas Edward Thorpe toimi valtion tutkimuslaboratorion johtajana ja raportoi lyijykomitean (Committee on Lead 1910) Englannin keramiikkateollisuuden lyijylle altistavista työvaiheista ja sairastuneista työntekijöistä. Tohtori J. W. Mellor jatkoi lyijyliukoisuusteorian tutkimusta perustamassaan teknillisen ja silikaattikemian alan koulussa Stoke-on-Trentissä. Hän oli myös yhteydessä suomalaisen keramiikan opetuksen aloittaneeseen taiteilijaan ja keraamikoon Alfred William Finchiin (Lindström ym. 1991, s. 232).

Keramiikkateollisuuden käyttämän lyijyoksidin vaikutuksen selvittäminen on jatkunut näihin päiviin asti. Englantilainen The Institute of Materials (IOM) on julkaissut 1990-luvun alussa vielä tutkimuksia lyijyn käytöstä keramiikan valmistuksessa (Aslop 1994, s. 77-9, ja Jackson 1995, s. 171-3). Vuonna 1999 järjestetyssä European Ceramic Society'n kongressiin ei enää haluttu esitelmää, jotka käsitelivät lyijylasitteiden käyttöä, vaan aihealue oli rajattu koskemaan ainoastaan "non-lead containing glazes" (lyijyttömät lasitteet).

Englantilaisen keramiikkateollisuuden asiantuntija ja The Institute of Materials Pottery Committee'n puheenjohtaja, tohtori R. C. Cubbon (1994, s. 240-2) pohtii lyijyliukoisuuden rajoitusten kehitystä Amerikassa ja Englannissa sekä lyijyraaka-aineiden vaikutusta ihmisten elintapojen ja ruokailutottumusten muuttuessa. Eri 1980- ja 1990-luvun julkaisuista saa käsityksen, että lyijylasitteiden käytön haitallisuus on vähitellen tiedostettu matalanpolton keramiikkateollisuuden ongelman lisäksi globaalisesti vaikuttavana ilmiönä. Amerikkalainen Nancy Randall (1989, s. 17-9) ottaa kantaa USA:n lyijyliukoisuuslainsäädännön ehdottamiin tiukentamisvaatimuksiin. Hänen mukaansa seurauksena on koristekeramiikkaa valmistavien maiden laaja työttömyys ja kansantalouden romahdus. Tämän seurauksena vaikeutuisi eri maanosien välillä tapahtuva matalanlämpötilan keramiikkatuotteiden vienti ja tuonti.

Lyijylasitteen käytöllä on saavutettu monia valmistuksellisia etuja teollisuudessa, joten vähälyijyisiin ja lyijyttömiin vaihtoehtoihin siirtyminen vaatii aikaa. Lyijylasitteiden turvallisempaa käyttöä ovat pohtineet Amerikassa Pemco yhtiön tutkijat J. E. Marquis (ym. 1974, s. 443-9) ja E. F. O'Connor (ym. 1984, s. 923-32). Sekä erityisesti lyijylasitteiden teoriaa on kehittänyt Pemco yhtiön pitkäaikainen tutkija Richard Eppler (ym. 1993, s. 132-6 ja 1995, s. 40-5). Tohtori Eppler on kehittänyt lyijyliukoisuuden laskuteorian 1970-luvulla ja julkaissut lasitteiden lyijyliukoisuutta käsitteleviä tutkimuksia näihin päiviin asti. Vähälyijyisen ja

lyijyttömän lasitteen tutkimuksessa on erityisesti tavoiteltu lyijylasitteelle ominaista kiiltoa ja lyijylasitteella saavutettuja värejä, joihin on vuosisatojen kuluessa totuttu (Eppler D. ym. 1993, s. 137-54).

2 TUTKIMUKSEN TAVOITTEET

Tämän tutkimuksen tavoitteena on ollut kehittää sellainen vähäliukoinen lyijylasite, joka soveltuu suomalaiselle punasavelle. Lasiteseoksen suunnittelussa käytetyt raaka-aineet tunnetaan yleisesti Suomessa, josta niitä myös voidaan hankkia. Hyvältä lasitepinnalta vaaditaan, että se sulaneena, ohuena lasikerroksena tiivistää huokoisen saven pinnan matalanpolton lämpötila-alueella, missä polttolämpötilat vaihtelevat 1000-1050°C:n välillä. Mitä alhaisemmasta polttolämpötilasta on kyse, sitä vaikeampaa on löytää raaka-ainevaihtoehtoja, jotka kuumennettaessa muodostavat lasimaista silikaattia. Onnistuneen lasiteseoksen tulee riittävästi kostuttaa savea lasitteen ja saven tartuntapinta-alueella. Lyijylasiteseoksen suunnittelussa on tavoitteena löytää sellainen raaka-ainekoostumus, jossa lyijyionit sitoutuvat silikaattiin, ja siten liukenevat mahdollisimman vähän. Esitutkimusvaiheessa selvitettiin niitä lyijylasitteen liukoisuuden muutoksia, jotka johtuvat lyijyraaka-aineiden yhteisvaikutuksesta muiden raaka-aineiden kanssa (Hortling 1992). Lasitekoostumukselta vaaditaan, että se sulaessaan muodostaa sellaisen silikaattiverkkostruktuurin, johon lyijyoksidin pystyy riittävästi sitoutumaan. Tämä testataan poltetuista lyijylasitepinnoista laboratoriotutkimuksissa.

Työssä lyijylasiteseoksia tarkastellaan sekä raaka-ainevalintojen että käyttömäärien perusteella. Suunniteltujen lasiteseoksien lyijyliukoisuusarvoja verrataan sekä keskenään että kahden teollisesti valmistetun lasitteen kanssa. Ne ovat maahantuojan ilmoituksen mukaan Suomessa yleisesti käytössä olevia matalanpolton lasitteita. Näiden kaupallisten valmislasitteiden toimivuuden raja-arvot sijoittuvat polttolämpötilojen 1050-1100°C:n välille. Teollisesti valmistettuja keramiikkamateriaaleja toimittavan PotteryCrafts Ltd'in tuoteluettelon mukaan toinen näistä lasitteista on vähälyijyinen lasite ja toinen on vähäliukoinen lyijylasite (PotteryCrafts Ltd, 1993-4, s. 12). Vähälyijyinen lasite sisältää vähän lyijyoksidia ja vähäliukoinen sisältää lyijyoksidia, mutta lyijyionit sitoutuvat riittävästi silikaattiin kuumennettaessa.

Tutkimuksessa on kehitetty lyijylasiteseoksia, joiden liukoisuusarvoja verrataan teollisesti valmistettujen lasitteiden liukoisuuteen eri engobien, eli värjättyjen savilietteiden, päällä. Tavoitteena on ollut selvittää lyijylasitteen alla olevan kerroksen vaikutusta lyijylasitepinnan liukoisuuden muutoksiin. Engobien käyttö on yleistä matalanpolton keramiikan valmistukseen liittyvässä koristamisessa. Engobe usein peitetään lasitteella ja näiden kerrosten välistä yhteisvaikutusta ei tunneta. Tutkimuksessa on engobeeseen lisätty sulattavia raaka-aineita, lyijysulatetta ja boorisulatetta. Niiden vaikutusta liukoisuuden muutoksiin lyijylasitteen pinnassa on tarkasteltu erikseen. Kuumennettaessa sulattavasti vaikuttavat raaka-aineet kiinnittävät engoben savi- ja värihiukkaset toisiinsa. Lisäksi engobe kiinnittyy joustavasti alla olevaan massaan ja päällä olevaan lasitteeseen. Engoben tulee ns. välikerroksena, kahden eri koostumuksen omaavan aineen välissä, joustaa sekä ala- että yläpintaan nähden. Lyijylasitteiden käyttöön koristettujen pintojen päällä liittyy engobien lisäksi väripigmentit. Keramiikan valmistuksessa käytetään väripigmenttejä, jotka sisältävät lyijyoksidia esimerkiksi 10-12

painoprosenttia. Väripigmenttejä käytetään sekä sellaisenaan että engobeissa lyijylasitteiden kanssa. Värikyyden tavoittelu on luonnollista nykykeramiikalle, ja näin ollen värien ja lyijyoksidin yhteiskäyttö on lisääntynyt. Väripigmenttien vaikutus liukoisuuden muutoksiin on kuitenkin aihealue, joka on rajattu tämän työn ulkopuolelle.

3 LYIJYLASITE

3.1 LYIJYLASITTEEN KÄSITTEISTÄ

Määritelmän mukaan lasitteen tulee muodostaa polton jälkeen ohut kerros lasimaista pintaa keraamisen massan päälle. Lasite merkitsee poltetun saven pinnoitetta. Aikaisemmin käytetty lasitus-sana korvataan pintaa kuvaavalla termillä. Jylhä-Vuorion (1992, s. 89) mukaan vielä polttamattomasta raaka-aineseoksesta käytetään edelleen termiä lasitus. Lyijylasite on silikaatti, jonka verkkorakenteen muodostajana on käytetty eri lyijy-yhdisteitä ja muita raaka-aineita niiden mineraalikoostumuksen sopivuuden mukaan. Lyijylasite kemialliselta koostumukseltaan voi sisältää eri määriä lyijyä, mikä ilmaistaan termeillä *lyijypitoinen*, *lyijyinen*, *lyijyä sisältävä*. Lyijyraaka-aineiden terminologiaa ei ole Suomessa tarkennettu samalla tavalla kuin Englannissa, missä lyijyraaka-aineita on kehitetty ja tutkittu vuosisadan alusta alkaen. Englanti on kehittynyt myös yhdeksi tärkeimmistä sulatteiden valmistusmaista Euroopassa. Suomessa, sulatteita on käytetty lähes sata vuotta. Arabian tehdas valmisti itse lyijylasitteittensa sulatteet 1900-luvulta 1960-luvulle asti. Tämä ilmenee tehtaalla vuosikymmenen vaihteessa, 1890 ja 1900 vuosien välisenä aikana, massa- ja lasiteseoksista, jotka on tallennettu ns. "satsikirjoihin". Lisäksi Arabian tehtaan laboratorioinsinöörinä toimineen Wolmar Slotten toimeksiantovihkoista sekä laboratorion inventaariokirjoista selviää tehtaan valmistaneen käyttöönsä lyijysilikaattiseoksia, joita käytettiin lasitteissa raaka-aineena. Insinööri Slotten kirjaamat työtapahumat alkavat vuodesta 1920, jolloin hän aloitti vasta valmistuneena insinöörinä tehtaalla ja jatkuivat aina 1960-luvun lopulle asti, kun hän jäi eläkkeelle. (Arabian museon arkisto).

Nykyisin Suomessa toimivat keramiikkamateriaalien maahantuontiyhtykset aloittivat toimintansa vasta 1970-luvun puolessa välissä, jolloin vähittäismyynti organisoitiin. Kuitenkin keramiikkaa piensarjoina valmistavien yrittäjien käyttöön ja koulutukseen lyijysulatteet on omaksuttu hitaasti, mihin on vaikuttanut se, että samojen lyijysilikaattivalmisteiden saanti on vaihdellut vuosittain.

Englantilaiseen valmistustraditioon ja markkinointiin on kuulunut myös tuotetiedotus, jolla ei ole traditiota Suomessa. Lyijyä sisältävien raaka-aineiden suhteellinen lyijypitoisuus ilmenee siitä, millä englantilaisella termillä *lyijyinen* ilmaistaan. Eri termit ilmaisevat sen, miten suuria määriä lyijyä sisältyy tuotteeseen ja siitä voidaan päätellä, mitkä ovat terveydelliset riskitekijät. Esimerkiksi englantilaisen keramiikkamateriaalien välittäjän Pottery crafts Ltd'in tuoteluettelossa (1996) on selitys seuraaville lyijyn käyttöä ilmaiseville sanoille: *Lead-free, unleaded, leadless ja low-lead solubility*.

- *Lead-free (lyijytön)* termiä käytetään yleisesti materiaalista, joka ei sisällä yhtään lyijyä, tai sisältää niin pienen prosenttimäärän, ettei sitä voida normaaleilla menetelmillä mitata.
- *Unleaded (lyijytön, lyijyä sisältävä)* merkitsee sellaista tuotetta, mihin ei ole tarkoituksella lisätty lyijyä, mutta materiaalin valmistuksessa käytetyt raaka-aineet voivat sisältää vähäisiä määriä lyijyä. Unleaded-materiaaliin ei saa sisältyä yhteensä enemmän kuin 0,1 painoprosenttia lyijyä, jonka mittaamiseksi tarvitaan erikoislaitteita.
- *Leadless (vähälyijyinen)* määritelmää käytetään tuotteesta, joka saa sisältää korkeintaan yksi painoprosenttia lyijyä.
- *Low-lead solubility (vähäliukoinen lyijy)* tarkoittaa lyijyä sisältävää raaka-ainevalmistetta, josta saa liueta lyijyä enintään 5 painoprosenttia. Kaikkien lasitteiden, jotka määritellään vähäliukoisiksi, täytyy noudattaa englantilaista lakia "Ministry of Education Administrative Memorandum 517", johon on merkitty säädökset, joita tulee noudattaa tiettyjä lasitteita käsiteltäessä keramiikan opetuksessa (Fraser 1998, s. 132 ja Pottery Crafts Ltd 1996-8).
- *Non-lead containing glazes* tarkoittaa lasitteita, jotka ovat valmistetut täysin lyijyttömistä raaka-aineista.

Kiiltävän lyijylasitteen valmistukseen, sen kehityksen eri vaiheissa, on käytetty raaka-aineina eri lyijy-yhdisteitä. Jokaisessa maassa lyijylasitteen kehityshistoriaan on vaikuttanut maantieteellinen sijainti ja lasitteiden paikallinen raaka-aineiden saatavuus sekä valmistettavien tuotteiden käyttökäyttö. Keramiikan valmistuksessa käytetyt yleisimmät lyijyraaka-aineet on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1: Lasiteraaka-aineina käytetyt lyijy-yhdisteet eri kielillä

Lyijy-yhdiste Suomi	Muut maat			
	<i>Ruotsi</i>	<i>Saksa</i>	<i>Englanti</i>	<i>Italia</i>
PbS <i>Lyijyhohde</i>	Blyglans ²	Bleiglanz ⁴	Galena ³	Galena ⁵
<i>Lyijysulfidi</i>	Svavelbly ²	Bleisulfid ⁴	Lead sulphide ³	Solfuro di piombo ⁵
PbO <i>Lyijymonoksidi</i>	Blyglete ²	Bleiglätte ⁴	Litharge ³	Litargirio ⁵
Pb ₃ O ₄ <i>Mönjä</i>	Mönja ²	Mennige ⁴	Minium ³	Minio ⁵
<i>Punainen lyijy</i>	---		Red lead ³	Piombo rosso ⁵
2PbCO ₃ Pb(OH) ₂ <i>Lyijyvalkoinen</i>	Blyvitt ¹	Bleiweiss ⁴	White lead ³	Piombo bianco ⁵
<i>Emäksinen lyijykarbonaatti</i>	Basisk blykarbonat ¹	- -	Basic lead carbonate ⁶	Carbonato di piombo ⁵
PbO SiO ₂ <i>Lyijysilikaatti</i>	Blyfritta ²	Bleisilikat ⁴	Lead frit ³	Fritta piombica ⁵

2) Lynggaard 1969, s. 116-7

3) Hamer 1986, s. 152, 192

4) Weiss 1991, s. 47

5) Caruso 1995, s. 210, 333

6) Nordyke 1984, s. 4

Lyijylasitteen käytön maantieteellinen eteneminen idästä länteen päin ovat vaikuttaneet siihen, että lyijy-yhdisteiden nimet muistuttavat toisiaan sen mukaan minkä kulttuurin vaikutuksen alaisena tieto on omaksuttu. Esimerkiksi lyijysulfidin ja lyijyoksidin italialaiset ja englantilaiset lyijyraaka-ainenimet muistuttavat toisiaan. Lyijylasitetechnologia eteni Hollannista Saksaan ja sieltä edelleen pohjoiseen päin. Ruotsalaiset ja saksalaiset raaka-ainenimet muistuttavat jonkin verran toisiaan. Suomalaiset raaka-ainenimikkeet korreloivat eri maiden nimikkeiden kanssa sen mukaan, mistä maasta ammatillinen tieto on kulkeutunut maahamme keramiikan valmistuksen ja koulutuksen kehittyessä.

Lyijylasitteiden valmistuksessa pyritään jatkuvasti mahdollisimman kiiltävään ja läpikuultavaan pintaan. Ehjän, sileän ja kiiltävän pintakerroksen muodostuksen lisäksi on lyijylasitteen käyttöön aina liittynyt myös merkittävä esteettinen funktio, tiettyjen värisävyjen tavoittelu. Lyijylasitteen historialla on merkittävä osuus värillisen, koristemaalatun keramiikan valmistuksessa Euroopassa. Värimetallioksidoilla, kupari-, rauta-, kobolttioksidoilla ja mangaanidioksidoilla, saavutetut värisävyt (polychrome) ovat vaikuttaneet voimakkaasti lyijylasitteen käytön jatkuvuuteen vuosisadasta toiseen. Samojen värien toistuva tarve on ylläpitänyt lyijylasitteen kehittämistä. Viimeisinä vaikuttajina kehityshistoriaan ovat tulleet mukaan terveydelliset ja ekologiset valinnat sekä energian kulutus että kansainvälinen kaupankäynti.

3.2 LYIJYLASITTEEN HISTORIASTA JA KEHITYKSESTÄ

Lyijylasitteen alkuvaiheen kehitystä tunnetaan vähän. Sen kehitys alkaa Vähä-asiasta ja Egyptistä. Sèvres'n Museon kansainvälisen keramiikan osaston johtajana toiminut Henri-Pierre Fourest (1983, s. 9) arvioi Egyptissä edetyn aina 12 dynastian aikaan, 1990-luvulta 1770-luvulle asti eKr. ennen kuin voidaan puhua varsinaisesta lasitepinnasta. Silloin tunnettiin ns. Egyptin pasta, joka on lasitteen ja massan välimuoto sisältäen kvartsia, savea, natriumkarbonaattia ja lisäksi kuparioksidia tai -karbonaattia. Pastalla saatiin aikaan turkoosin värinen pinnoite. Mesopotamiasta on löydetty turkoosilla pastalla "lasitettu" tiilipinta, joka osa Achaemenid'in palatsin porttirelieffiä (Fourest 1983, s. 9). Väristä päätellen kyseinen pinta ei ole ollut lyijylasite, koska lyijyinen lasitekerros värjäytyy metsän vihreäksi eikä turkoosiksi. Hammond'in lyijy-yhtiön varatoimitusjohtajan J. S. Nordyken (1985, s. xiii) mukaan vanhoista egyptiläisistä lasitetuista keramiikkaesineistä on kuitenkin löytynyt lyijyoksidia.

Ensimmäiset lasitepinnat olivat hyvin suuria harvinaisuuksia ja suurin osa keramiikasta oli lasittamatonta aina 500-luvulle asti eKr, jolloin vasta voidaan puhua lyijylasitteen läpimurrosta. Yhteydet islamilaisen maailman, Lähi-idän ja Itä-Aasian välillä vaikuttivat keramiikan kehitykseen. Opittiin käyttämään engobea ja lasittamaan. Käytäntöön vakiintuu 700-luvulla jKr. tinalyijylasiteseos. Siinä voidaan nähdä vaikutteita kiinalaisesta koboltilla koristetusta sinikuvioisesta protoposliinista. Lysterilasitteen alkukehityksestä keskustellaan edelleen; ollaan epätietoisia siitä kehittyikö metallinen tinalyijylasitekoristelu 700-luvun loppupuolella vanhassa Kairossa eli Fustat'issa vai Mesopotamiassa. (Fourest 1983, s. 10-11)

Tässä tutkimuksessa lyijyglasitetta pyritään tarkastelemaan sellaisena läpikuultavana ja kiiltävänä sekä värittömänä lasitepintana, joka kehitettiin parhaimmaksi Englannissa. Etelä-Euroopassa levisi yleisesti valkoinen, peittävä tinalyijyglasite, jota käytettiin kvartsisaven päällä (posliinin esivaihe). Valkoista koristemaalattua lyijytinalasitteella lasitettua keramiikkaa kutsuttiin majolika- keramiikaksi, joka on vaikuttanut lyijyglasitteen historiaan paljon laajemmin kuin pelkkä läpikuultava lasite. Valkoinen tinalyijyglasite esiintyi kahdessa muodossa: joko pelkistyspoltossa metallinhoitoisen värin saaneena lysterinä tai värimetallioksidiväreillä maalattuna ja hapettavassa poltossa poltettuna majolikana. Peittävät valkoiset lyijyglasitteet, majolika- ja lysterilasitteet, jäivät tämän työn tarkastelun ulkopuolelle, vaikka ne ovat vaikuttaneet omalta osaltaan kaikkien matalanpolton lasitteiden kehitykseen Euroopassa ja ovat toimineet impulssina myös läpikuultavan lyijyglasitepinnan kehitykselle. Työssä on kuitenkin esitetty muutama esimerkki tinalyijyglasitteesta, joka on vaikuttanut lyijyglasitteen kehitykseen.

3.2.1 Etelä-Eurooppa

Roomalaiset tunsivat lyijyglasitteen teon Fourest'in (1983, s. 9-22) mukaan ajanlaskumme ensimmäisellä vuosisadalla. Sisilian Tarsuksessa valmistettiin lyijyglasitettuja esineitä, joissa pinta oli hyvin sulanut lasimainen kerros. Roomasta Forum Romanumin kaivauksista, Juturnan lähteeltä on löydetty kaadin, jonka arvellaan olevan 500- ja 600-lukujen väliseltä ajalta. Kaadin (kuva 1) on lasitettu vihreällä lyijyglasitteella. Faenzan kansainvälisen keramiikkamuseon johtajan Giuseppe Liveranin mukaan kaadin edustaa yleisesti ottaen lasitetun keramiikan kehitysvaihetta, joka kesti 500-luvulta 700-luvulle asti Euroopassa. Tänä aikakautena lyijyglasite usein värjättiin myös vihreäksi kuparijauheella, jota hankittiin kuparisepiltä. (Fourest 1983, s. 21-2)



Kuva 1: Vihreällä lyijyglasitteella on lasitettu kaadin, joka on löydetty Forum Romanum'in kaivauksien yhteydessä Juturnan lähteeltä. Kaadinta peittää 500-600-luvuille tyypillinen lyijyglasitekerros. Kaadin on säilytteillä Faenzan Kansainvälisessä museossa Italiassa (Museo Internazionale delle Ceramiche nr 4312). (Fourest 1983, s.21-22).

Bysanttilainen vaikutus näkyi Italiassa lyijyglasitteen värien kehityksessä 1350-luvulla. Valkoisella engobella maalattu esine lasitettiin joko vihreäksi kuparioksidilla tai violetiksi mangaanioksidilla värjättyllä lyijyglasitteella. Lasitteiden alla esiintyi sgraffitotekniikalla (kaiverrustekniikka) tehty raapekuvio. Majolika-lyijyglasite kehittyi samanaikaisesti värjättyjen lyijyglasitteiden kanssa, ja sitä kutsuttiin pohjoisitalialaiseksi tekniikaksi, joka kukoisti 1400-luvulla.

Italiassa olivat keskeisiä paikkoja Bologna, Padua, Paria, Ferrara ja Faenza, joissa lyijylasitetta käytettiin pohjoisitalialaisena monivärisenä erikoisuutena, johon vaikutti islamilainen perinne. (Fourest 1983, s. 24-5)

Italialainen Cipriano Piccolpasso (synt. 1523-4) tunsu käsityöläissukulaisten välityksellä keramiikan teknologian erittäin monipuolisesti 1500-luvulla. Hänen ansiokseen keramiikan historiaan on jäänyt, että hän tallensi muistiin piirtäen oman aikansa keramiikan valmistuksen työtapoja, laitteita, uuneja sekä välineitä. Hän kirjoitti ja kuvitti 3-osaisen keramiikkateknologian käsikirjan *“I Tre Libri dell’ Arte del Vasaio”*, jota pidetään ensimmäisenä tunnettuna keramiikkakirjana. Sen arvioidaan olevan vuodelta 1557 (Wilson 1987, s. 12). Kolmiosainen teos on kuvattu ja käännetty *“Victoria and Albert Museum’ in”* toimesta englanniksi. Toimitustyön ovat tehneet Ronald Lightbow ja Alan Caiger-Smith vuonna 1980. Piccolpasson kirja edisti huomattavasti länsimaista lyijylasiteteknologiaa.¹ Tiedon levitessä, siirryttiin kuivan lasitepulverin sirottamisesta esineen pintaan kastamalla suoritettuun lasittamistekniikkaan. Uutta menetelmää nimitettiin kastamistekniikaksi (dipping). Siinä nahkankuiva saviesine kastettiin ylösalaisin lasitepulverin ja veden seokseen. Tämä kastamis- eli upotustekniikka yleistyi vasta vuosisadan lopulla. Italialainen keramiikan valmistus oli 1500-luvulla pitkälle kehittyntä ja se vaikutti koko läntisen Euroopan lasitteiden valmistukseen ja polttamiseen. Italialaiset valmistivat keramiikan maalausvärejä sulattamalla lyijy-yhdisteitä ja värimetallioksidea yhteen kvartsin ja sulatteiden kanssa. Värimetallioksidoista valmistetuilla väreillä maalatut ornamentit ovat säilyneet Italiassa kansallisena traditiona ja osana keramiikan koulutusta Faenzassa aina nykypäivään asti.

Italiassa ja Espanjassa valmistettiin huokoista valkoista fajanssia, joka koristemaalattiin kirkkailla värivalmisteilla valkoisen tinalyijylasitteen päälle. (Rackham 1972, s. 6-7). Majolika-koristevärit valmistettiin huolella ja väritutkimusta² esitellään Cipriano Piccolpasson kirjassa. Italialaisessa värinvalmistuksessa käytettiin lyijymonoksidia värimetallioksidien ja kvartsin lisäksi. (Lightbown ym. 1980, s. 55)

Tieto levisi Italiasta käsin ympäröiviin maihin kehittyen keramiikan kauneusihanteiden myötä. Etelä-Euroopassa, majolika-lyijylasite ja metallinkiiltainen lysteri-lyijylasite muodostuivat erikoistekniikkoina polttotekniikan ja raaka-aineseosten taidonnäytteiksi. Espanjassa, Ranskassa ja Italiassa kehittyi tinatuhkalla valkoiseksi värjätty majolikallasite eli tinalyijylasite, jonka käyttöön liittyivät erityiset koristemaalausmenetelmät.

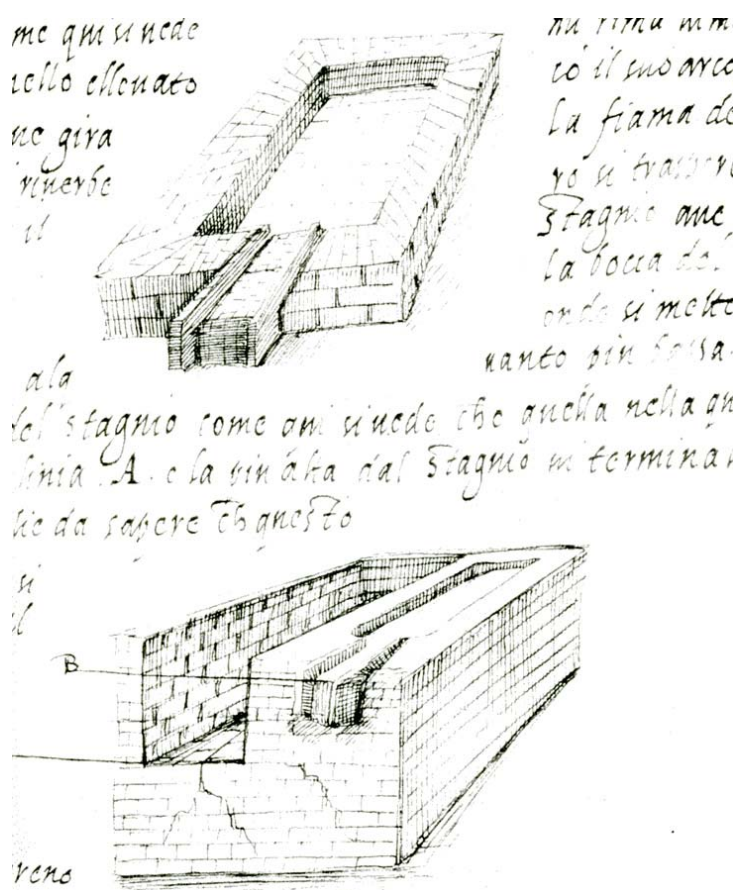
Englantilainen Alan Caiger-Smith, joka on toiminut keramiikkavärien ja lasitteiden *“tulkkina”* Piccolpasson kirjan julkaisemisessa, tunnetaan lysterilasitteiden mestarina ja keramiikkataiteilijana. Hän on valinnut Piccolpasson lyijy-tinalasitteen esimerkiksi omaan kirjaansa *Lustre Pottery*³ (1985, s. 202). Lasiteseoksissa käytetään italialaista raaka-ainetta nimeltä *“marzacotto”*. Piccolpasson käsikirjan *“I Tre Libri dell’ Arte del Vasaio”* käännöksen mukaan *“marzacotto”* on yhdiste, jossa on viinin valmistuksessa syntyvän kuivajätteen tuhkaa ja kvartsia. Viinirypälejätteen tuhkaa kuumennetaan kvartsin kanssa polttouunissa, joka on rakennettu erikoisesti raaka-aineiden sulattamista varten (**kuvat 2 ja 3**). (Lightbow ym. 1980, s. 53) Kuumentamalla syntynyt yhdiste on natriumsilikaattia, *“marzacottoa”*. Tällaista raaka-aineseosta

kutsutaan keramiikan valmistuksessa nykyisin fritiksi tai sulatteenksi. Caiger-Smithin mukaan “marzacotto” lisätään jauhattuna lopulliseen lasiteseokseen (taulukko 2A). Lasitepolton huippulämpötila on 960°C ja lysteripelkistys tapahtuu 625°C polttolämpötilassa.

Taulukko 2A: Lyijy-tinalasite, polttolämpötila 960 °C.
(Caiger-Smith 1985, s. 202)

Raaka-aine	Mitta
Marzacotto (ital. alkalisulate)	12
Hiekka (kvartsi)	12
Lyijy - tinatuhka	10

Piccolpasso ilmaisi lasiteseoksen raaka-ainemäärät tilavuusosina tai mitoissa. Lasiteseokset valmistetaan niiden kehityksen alkuaikoina valitun mitan mukaan. Vasta myöhemmin yleistyi paino-osien ja painoprosenttien käyttö.



Kuva 2. Värien ja sulatteiden valmistukseen tarkoitetun erikoispolttouunin pohjaratkaisu Piccolpasson keramiikkateknologian käsikirjasta “I Tre Libri dell’ Arte del Vasaio” vuodelta 1557. (Lightbow ym. 1980, s. 28)

Kuva 3. Piccolpasson keramiikkateknologian käsikirjasta "I Tre Libri dell' Arte del Vasaio" rakennepiirustus valmiista uunista, jonka pohjaratkaisu on esitetty kuvassa 2. (Lightbow ym. 1980, s. 29)

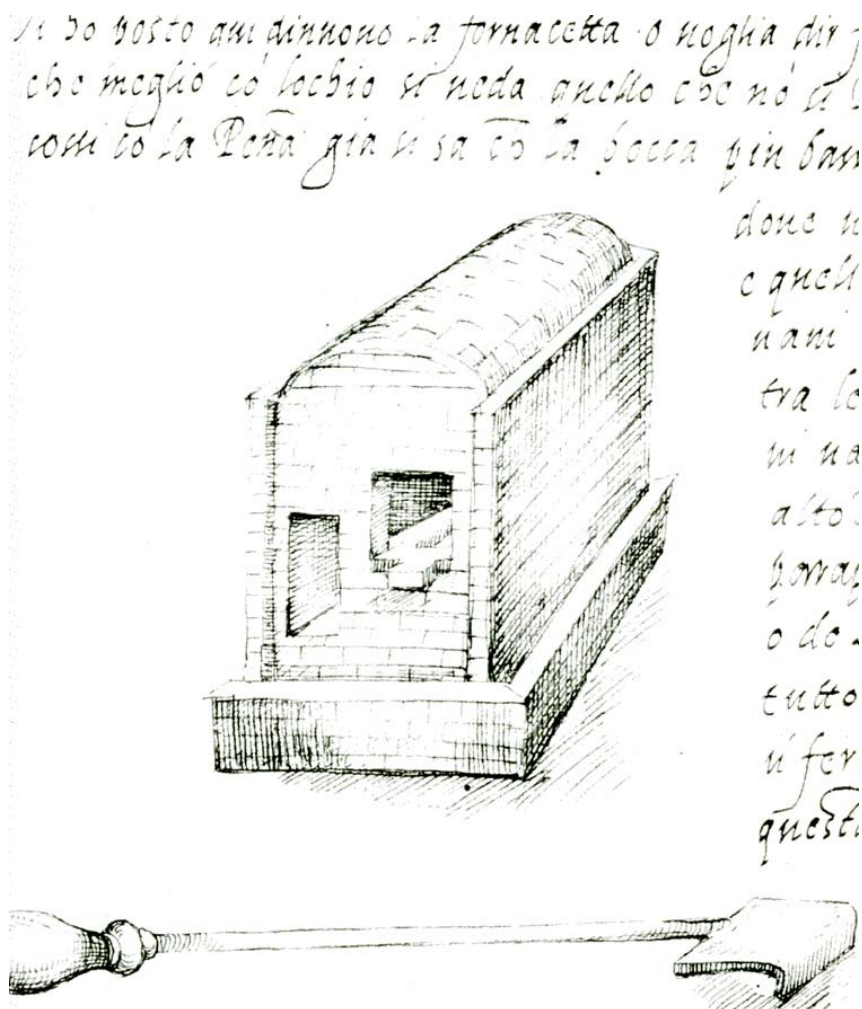
Kun tunnetaan raaka-aineina käytettyjen mineraalien analyysit, voidaan laskea lasiteseoksen moolisuhdekaava eli empiirinen kaava. Sen avulla voidaan rekonstruoida vanhoja lasitteita, koska lasitteissa käytettyjen raaka-aineiden mineraalit vaihtelevat

koostumukseltaan eri maissa. Gaiger-Smith on rekonstruoinut Piccolpasson lasitteen. Taulukossa 2B on esitetty empiirinen kaava eli taulukon 2A raaka-aineiden oksidien paino-osat moolisuhteina. Kaavassa on oksidit ryhmitelty Segerin kaavan⁴ perinteen mukaan.

Taulukko 2B: Lyijy-tinalasitteen empiirinen kaava eli lasitteen raaka-aineista (taulukko 2A) lasketut oksidien moolimäärät ja niiden ryhmittely keskinäisen suhteen vertaamiseksi³ (Caiger-Smith 1985, s. 202)

RO	R ₂ O ₃	RO ₂
0,35 K ₂ O	0,1 Al ₂ O ₃	2,25 SiO ₂
0,65 PbO		0,40 SnO ₂

Lyijylasitteen käyttötaito eteni myös kauppareittejä pitkin Vähä-asiasta länteen ja pohjoiseen päin⁵. Italiasta siirtyy lasitetieto keskiajalla muualle Eurooppaan erityisesti Galliaan ja Reinin laaksoon. Lyijylasitteet kehittyivät lasiesineiden valmistuksen myötä ja lyijylasite sai erilaisia vivahteita Euroopan eri maissa. Ranskalaisen läpikuultavan lyijylasitteen käytön mestareista ehkä tunnetuin on Bernard Palissy, joka valmisti moniväristä matalanpolton keramiikkaa verstaassaan



vuosien 1575-1600 välisenä aikana. Erityisesti Palissy'n keramiikka tunnetaan eläin- ja kasviaiheisilla reliefikuvioilla koristelluista vadeista. Eläinreliefit⁶ väritettiin luonnonmukaisesti ja koko vati viimeisteltiin sekä peitettiin lopulta läpikuultavalla ja kiiltävällä lyijylasitteella (British Museum 1999, MLA 1855, 7-30,3). Tavallinen läpikuultava ja kiiltävä lyijylasite, kehittyi puhtaimmillaan Englannissa.

3.2.2 Englanti

Kun "Victoria and Albert Museum'in toimesta selvitettiin keskiaikaisten lyijylasitepintojen kehitystä anglosaksisella alueella, asiantuntijana toimi museon keramiikkaosaston johtaja Bernard Rackham. Hän on koonnut tiedot teokseksi "Medieval English Pottery" jo vuonna 1948. Tutkimusten edetessä hän on täydentänyt julkaisua useaan otteeseen aina vuoteen 1972 asti. Rackhamin mukaan (1972, s. 6-7) ensimmäisten lyijylasitteiden käyttö yleistyi Kristuksen syntymän aikoihin Aleksandriassa, mistä lyijylasitteen valmistustaidot levisivät valtakunnan rajojen etenemisen myötä Britanniaa kohti. Ensimmäisellä vuosisadalla jKr. vaaleasta savesta valmistettua lyijylasitettua keramiikkaa kutsutaan nimellä "Romano- British products". Tutustuin British Museum'issa roomalaisen kauden esineistöön⁷. Käytetyt lyijylasitteet olivat kaikki kellertäviä.

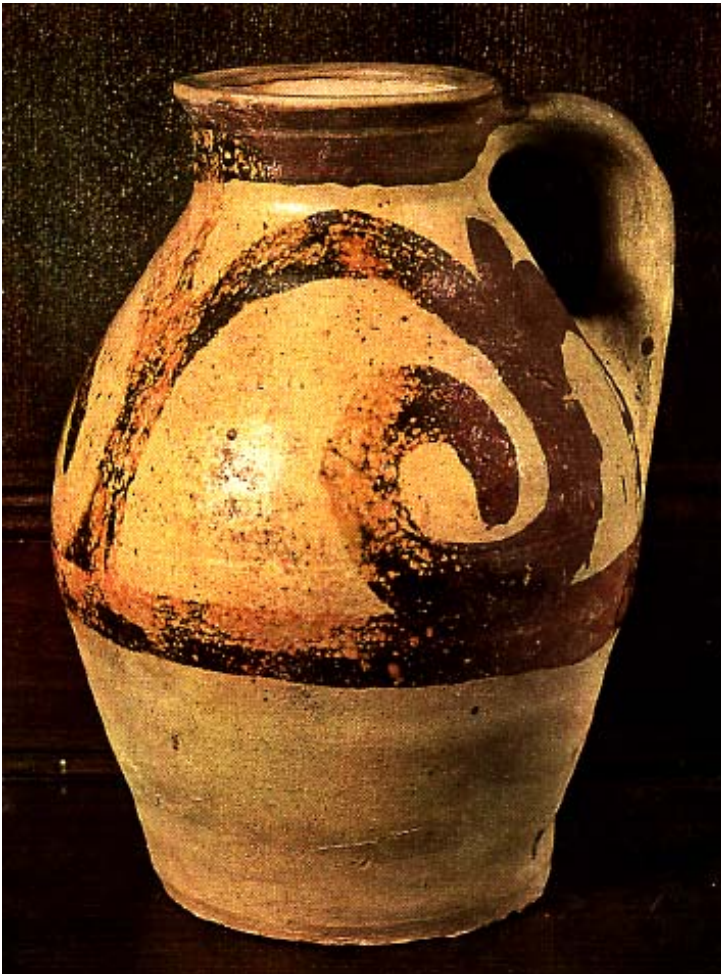
Lyijylasitettu keramiikka tunnettiin Saxonissa 900-luvulta lähtien. Lasitettujen tuotteiden valmistus edistyi 12. vuosisadalla niin voimakkaasti, että niitä vietiin sekä Lontooseen että Oxfordiin. Ranskasta saadun mallin mukaan valmistettiin Englannissa keramiikkalaattalattioita luostareihin samoihin aikoihin. Lasitettujen laattapintojen valmistus edisti myös läpikuultavan lyijylasitteen kehitystä. Syntyi useita valmistuskeskuksia, joista tärkeimmiksi keramiikkapaikoiksi muodostuivat Staffordshire ja Surrey 1200- ja 1300-luvuilla. Essex ja Staffordshire kohosivat muita keskuksia tärkeimmiksi 1600- ja 1700-luvuilla. Staffordshire valikoitui alueella tapahtuvan voimakkaan kehityksen myötä kaikkein merkittävimäksi keramiikkakeskukseksi 1700-luvulta lähtien ja puolustaa asemaansa yhä. (Fourest 1983, s. 18)

Varhaiselta keskiajalta lähtien englantilaiset savenvalajat ovat käyttäneet lyijylasitetta saadakseen tuotteensa käyttökelpoisemmiksi ja hygieenisemmiksi sekä tiiviimmiksi kuin lasittamattomat. Lasitteiden pinnat olivat aluksi karkeita ja jättivät osittain massan paljaaksi. Lasittamisen lisääntyessä valmistettiin myös paljon lasittamatonta keramiikkaa. Savimateriaalista pyrittiin jalostamaan jatkuvasti vaaleampaa ja hienorakeisempaa.

Varhaisimmat British Museum'in lasitetut näyte-esineet viittaavat lyijysulfidin käyttöön, minkä vaikutuksesta lasitepinnat olivat keltavihreitä ja paikoitellen kiehuneita. Rackham'in (1972, s. 5-7) mukaan lyijysulfidia oli keskiajalla parhaiten saatavilla lyijylasitteiden raaka-aineeksi. Läpikuultava lyijysulfidilasite näytti poltettuna keltaiselta tai harmaankeltaiselta. Väri erottui saven päällä käytetyn valkoisen savilietteen (white slip) päällä. Lyijysulfidilasitteeseen lisättiin kupariesineiden valmistuksessa tähteksi jääneitä viilanpuruja ranskalaisten vaikutteiden alkaessa vallita 1100-luvulla. Käytäntö yleistyi 1400-luvulla. Tällä metallipölyllä värjättiin lyijylasitteet vihreiksi. Vihreää lyijylasitettua keramiikkaa kutsutaan nimellä "Tudor green". Lasittamistekniikka oli aluksi kuivan lyijypulverin (lyijysulfidin) pölyttämistä siivilän läpi

esineen pinnalle. Esine peitettiin pulveriseoksella, joka sulatettiin uunissa ja pinnasta muodostui kova lasimainen kerros. (Rackham 1972, s. 5, 7-8 ja 25)

Pohjois-Staffordshiressä tapahtunut lyijylasitteen ja sen polttotekniikan voimakas kehitys liittyi keramiikan valmistuksen kehitykseen 1600-luvun lopussa ja 1700-luvun alussa. Alueelle kehittyi keramiikan tekijöiden muodostama voimakas ammattiyhteisö ja valmistajat kilpailivat taidoista keskenään ja erikoistuivat teknisesti. Muodostui käsite Staffordshiren keramiikkatehtaat, eli "Staffordshire Potteries". Simeon Shaw on kirjoittanut vuonna 1829 yhteisöstä historian, joka on uudelleen julkaistu vuonna 1970. Shaw'n (1829, s. 110) mukaan lasiteteknologian kehityksen tavoitteena oli jatkuva pyrkimys aikaisempaa kiiltävämpään ja läpikuultavampaan lasitepintaan. Näin syntyi "hyvän" lyijylasitteen kriteerit. Aikana, jolloin Staffordshiren verstaat käyttivät lyijysulfidia, parannettiin pinnan kiiltoa ja läpikuultavuutta polttotekniikalla. He paransivat 1670-luvulla polttotekniikkaansa ottamalla suojakasetit käyttöön. Näin pyrittiin eliminoimaan lyijysulfidista kaasuuntuvan rikin haitat, ns. "sulfuring"-efekti, joka aiheutti lasitepinnan kiehumista ja haittasi tasaista kiiltoa (kuva 4).



Kuva 4. Lyijysulfidilasitteella on lasitettu kaadin, joka on Surrey'n alueelta 1400-luvulta. Vaalea savi on maalattu ruskealla rautapitoisella engobella (slip), joka on keltainen niissä kohdissa, joissa on lyijylasitetta. Lyijylasitepinnassa on kiehuneita kuplia johtuen lyijysulfidin käytöstä lasitteessa. (Rackham 1972, s. 25)

Peter C. D. Brears (1971) kuvailee englantilaisten savenvalajien lyijysulfidin käyttöä ja heidän valmistusmenetelmiään teoksessa "The English Country Pottery, its history and techniques". Brears siteeraa tohtori Plot'n kuvailemaa lasittamistekniikkaa vuodelta 1686. Sen mukaan lasittamiseen kuuluu galenan eli lyijysulfidin muokkaaminen raaka-aineeksi keramiikkaverstaassa: Ensiksi lyijysulfidi murskattiin tomuksi, sitten seulottiin, ja lopulta siroteltiin

pulverina esineiden (the pots) päälle. Esineet lasittuivat ainoastaan päältä, mitä pidettiin suurena puutteena. Pulveri antoi esineille kiiltoa mutta ei väriä. Värit saatiin pääasiassa erilaisista savilietteistä (slips). Rikkikaasujen haitat vaihtelivat polttomenetelmästä johtuen. Jos esineet

pollettiin avouunissa niin lyijysulfidin sisältämä rikkimäärä purkautui nopeasti kuumien kaasujen myötä polttokammioiden läpi. Mutta jos esineet poltettiin suljetussa tilassa kaseteissa, joissa ei ollut ilmavaihtoa, oli rikin lähes mahdotonta poistua. Rikkikaasut jäivät lasitteeseen värjäten sen epämiellyttävän keltaiseksi, mikä teki esineistä virheellisiä. Haitan poistamiseksi puhkaistiin kasetteihin reikiä, jotta rikkikaasut pääsivät poistumaan polton aikana. (Brears1971, s. 125-7)

Vaikka lyijysulfidia käytettäessä osattiin suojata lasitteiden pinnat avotulelta ja savulta, koettiin silti, että pinnoista puuttui sellainen kiilto, joka sileydellään olisi viimeistellyt tuotteet. Kiiltävyyden lisäämiseksi kehitettiin keramiikkaverstaissa kunnianhimoisesti kaikkia teknologian eri vaiheita. Brears kuvailee Staffordshiren mestareiden arvostaneen mahdollisimman korkeaa ammattitaitoa. Ammattiylpeyteen liittyi myös se, että esineiden lasitepinnan kiillolla kilpailtiin. Mitä korkeampi kiilto lasitepintaan saatiin, sitä kauniimmaksi tavallinen esine arvostettiin. (Brears1971, s. 125-7) Tekninen edistys sekä keramiikan polttouunien rakennustaidossa että niiden polttamisessa lisäsivät lyijylasitteiden käyttöä. Lisäksi ateriointitottumuksissa tavoiteltiin hygieenisempää ja puhdistettavampaa pintaa.

Nykyaikaisia lasitteita ja ja värejä valmistavan englantilaisen tehtaan tutkija Taylor esittää, että lasiteseos sisälsi yksinkertaisimmassa muodossaan pelkästään lyijysulfidia ja punasavea. Esimerkin kaltaisessa lasitepinnassa (taulukko 3) oli vaikea välttyä rikin haittavaikutuksilta. (Taylor 1986, s. 38)

Taulukko 3: Lasiteseos (Taylor ym. 1986, s. 38)

Raaka-aine	Määrä
Lyijysulfidi (galena)	3 (mitta)
Punasavi	1 (mitta)

Savenvalajien valmistama keramiikka poltettiin 900-1100°C lämpötilan välillä.

Lyijylasitteen koostumukseen sisältyi joissakin tapauksissa hiekkaa (kvartsi) 1 mitta. Brears mainitsee edellisestä lasite-esimerkistä kehittyneemmän seoksen. Siinä on käytetty lyijysulfidin ja jokisaven lisäksi myös vähän kvartsia, mikä oletettavasti lisää lasimaisuutta ja kiiltoa (taulukko 4).

Taulukko 4: Lasiteseos (Brears 1971, s. 126)

Raaka-aine	Määrä
Jokisavi / jokiliete (River Taw)	12
Lyijysulfidi	12
Kvartsi, jauhettu	1/2

Perinteinen englantilainen käyttöesineistö ("slipware") koristettiin savilietteellä, jota valutettiin nauhana sarven kärkeen tehdystä aukosta ("slip-trailed") ja lasitettiin lyijylasitteella. Thomas Toft valmisti earthenware- keramiikkaa (vaalea matalanpolton keramiikka) Pohjois-Staffordshiressä vuosien 1671-89 välisenä aikana Thomas Toft⁸ (kuva 5) ja William Taylor voidaan mainita samaan aikaan vaikuttaneina keramiikan tekijöinä, jotka käyttivät "slipware"-koristamista. Tekniikka on vaikuttanut myös jonkin verran koristelutyyliin lyijylasitteen käytön edetessä muissa Euroopan maissa ja erityisesti Pohjoismaissa. (British Museum 1999, ML 1916, 5-6,1 ja MLA 1887,2-10,9 Pottery Cat. D 52)



Kuva 5. Perinteinen englantilainen käyttöesine (slipware) koristettiin savilietteellä. Thomas Toft on käyttänyt nimeään osana vadin koristelua, jonka aiheena on Englannin Prinssi Charles'in pako sisällissodan aikana vuosina 1641-51. (British Museum 1999, ML 1916, 5-6,1)

Lyijylasitteelle ominaisen kiillon tavoittelu vaikutti kaikkialla lasitteen kehittymiseen. Lyijylasitetta kehitettiin myös kanaalin toisella puolella, mantereella. Varsinaista lyijylasitettua keramiikkaa on löydetty Hollannista 1200-luvulta lähtien. Hollantilaista läpikuultavalla ja värittömällä lyijylasitteella lasitettua keramiikkaa tunnetaan hyvin vähän ja löydöistä ollaan epävarmoja. Ne ovat suurelta osin hyvin samankaltaisia kuin vastaavat saksalaiset tuotteet. Rackhamin (1972, s. 5) mukaan varhaiselta keskiajalta lähtien englantilainen keramiikka kehittyi omaan suuntaansa poiketen kanaalin toisen puolen kehityssuunnasta, joka myöhemmin tunnetaan paremmin sinivalkoisena Delftin keramiikkana (kuva 6).



Kuva 6. Työntekijät lasittavat kastamalla keramiikkatehtaassa Delftissä. Kuva “Delft Pottery-maker” on faksimilia kaiverrus vuodelta 1794, (Gerrit Paape I De Plateelbakker nr 4312) (Fourest 1983, s. 2).

Lyijysulfidin käytön ongelmana oli ollut pinnan sulfuroituminen. Kun sitten oli huomattu, että lyijymonoksidilla saatiin vielä kiiltävämpi lasite, syrjäytti lyijymonoksidi (litharge⁹) lyijysulfidin lasiteraaka-aineena. Taulukossa 5 on esimerkki yksinkertaisesta lyijymonoksidilla sulatetusta lasitteesta.

Taulukko 5: Lyijylasite. Polttolämpötila 1060-80°C
(Stefanov ym. 1988, s. 171)

Raaka-aine	paino-%
Lyijymonoksidi (litharge)	54
Kvartsi	27
Kaoliini	19

Lyijystä valmistettiin kuumentamalla lyijymonoksidia. Tällöin ymmärrettiin, että mitä hienojakoisempaa pulveria lasite oli, sitä paremmin se sulii ja sitä kiiltävämmäksi se muuttui. Lyijypulveri siivilöitiin hienosilmäisen siivilän läpi ja siroteltiin kuivana esineiden päälle. Lyijyoksidi ei ainoastaan antanut korkeampaa kiiltoa, vaan sulii enemmän ja valui syvempään sisältä lasittamattomien esineiden sisään kuin lyijysulfidi (galena) oli tehnyt. (Brears1971, s. 126-7) Brears mainitsee esimerkkinä Farnhamissa Englannissa sijainneen keramiikkaverstaan, jossa savenvalajamestarit keräsivät lyijyromua ja muuttivat sen lyijymonoksidiksi (litharge). He kuumensivat sitä pienellä tuliliedellä, joka oli erikoisesti rakennettu tarkoitusta varten lasitushuoneen nurkkaan. Lyijyä hämmennettiin jatkuvasti kunnes se menetti täydellisesti metallisen olomuotonsa ja muistutti likaista hopeanväristä pulveria. Tämä pulveri sekoitettiin sitten hiekkaan (kvartsi), joka oli seulottu hyvin tiheän siivilän läpi. Pulveriseos sekoitettiin veteen, joka jäykkänä lietteenä siveltiin suoraan polttamattomien esineiden päälle. Näin toteutettu lasittaminen antoi hämmästyttävän tasaisen tuloksen polton jälkeen, se voitiin sekoittaa kastamistekniikalla lasitettuihin pintoihin. (Brears1971, s. 126-7)

Lyijymonoksidia käytettiin Englannissa 1930-luvulle asti. Tällöin rajoitettiin lyijymoksidin käyttöä raakalasisiteissa ja suositeltiin ostamaan valmislasitteita niitä valmistavalta teollisuudelta. Useat keramiikan valmistajat kehittivät kuitenkin omia raakalyijylasitteita ja käyttivät niitä. Tämä oli mahdollista, koska raaka-ainelastajat välittivät lasiteraaka-aineita: mönjää, lyijyvalkoista, kvartsia ja kaoliinia. (Brears1971, s. 127-8). Vanhat lasiteseokset olivat näin ollen käytössä joissakin englantilaisissa käyttökeramiikkaa valmistavissa keramiikkaverstaissa vielä tämän vuosisadan puolella. Lyijysulfidi oli käytössä lyijylasitteiden raaka-aineena Englannissa aina 1930-luvulle asti (Brears1971, s. 125-9). Esimerkkinä voidaan mainita Winchcombenimisen keramiikkaverstaan lyijylasite (taulukko 6), jota käytettiin perinteisellä tavalla valmistetun "slipware"-käyttöesineiden lasitteena. Toiminnastaan keramiikan pioneerinä Afrikassa paremmin tunnettu, englantilainen Michel Cardew työskenteli jonkin aikaa verstaassa. Hänen mukaansa Winchcombessa käytetty lasiteseos sisälsi lyijysulfidia. Verstaas valmistetti earthenware-keramiikkaa perinteisellä lyijylasitteella vuosina 1926- 1939. (Clark 1976, s. 198 ja Wheeler 1998, s. 47) Winchcombessa oli käytössä vain yksi lasiteseos, johon sitten sekoitettiin joko matalan tai korkeanpolton saviraaka-ainetta polttolämpötilasta riippuen.

Paikallista savea sekoitettaessa uunin polttolämpötila oli 900°C. Korkeanpolton pallosavea (ball clay) käytettiin, jos lasitepoltto poltettiin lämpötilaan, joka oli yli 1000°C.

Taulukko 6: Winchcomben lasiteseos, polttolämpötila 900-1000°C
(Clark 1976, s. 199, Stefanov ym. 1988, s. 171)

Raaka-aine	Paino-osa %
Lyijysulfidi	60
Paikallinen savi/Pallosavi	30 (Korvattu kaoliinilla*)
Kvartsi	10

*(Stefanov ym. 1988, s. 171)

Sofian yliopiston professorit Stefanov ja Batschwarov (1988, s. 171) ovat käyttäneet Michael Cardew'n edellä mainittua Winchcomben verstaan lyijysulfidilasitetta (taulukko 6) yhtenä esimerkkinä lyijylasitteista lasitekirjaansa. Lasiteseoksessa mainitaan "paikallinen savi", jolla tarkoitetaan Winchcomben savea, on heidän tulkintansa mukaan korkeanpolton kaoliinia, joka nostaa lasiteseoksen sulamislämpötilaa jonkin verran vielä korkeammaksi kuin pallosavea käytettäessä, mikä oli yli 1000°C. Perinteinen lyijylasitetraditio säilyy pitkään Englannissa meidän päiviin asti, koska materiaalien välitykseen erikoistuneet yritykset jatkavat raakalyijylasitteiden valmistuksessa käytettyjen lyijy-yhdisteiden tuotetarjontaa. Englantilainen keramiikkaraaka-aineita välittävä Wenger Ltd mainitsee lyijysulfidin eli galenan saatavilla olevana raaka-aineena eri vuosina esiintyvissä tuoteluetteloissaan aina vuoteen 1973 asti. Tuoteselosteena raaka-aineen yhteydessä mainitaan, että lyijysulfidi on alkuperäisen keskiaikaisen lyijylasitteen raaka-aine. Sitä voidaan käyttää sellaisiin yksinkertaisiin savilasitteisiin, joissa on yksi osa lyijysulfidia ja kolme osaa englantilaista punasavea (vrt. taulukko 3). Poltettu lasite on usein mattapintainen tai opaali johtuen sulfuroitumisesta (Wenger Ltd 1973, s. 7). Parmeleen mukaan lyijysulfidia käytettiin myös Amerikassa ja muuallakin aina 1970-luvulle asti (Parmelee 1973, s. 48). Samanaikaisesti ovat lyijyraaka-ainevalmisteet, lyijysilikaatit, kehittyneet ja lasitekoostumuksen tavoitteet muuttuneet nykyaikaisempaan ja lyijyttömämpään suuntaan.

3.2.3 Suolan käytöstä lyijylasitteissa

Keramiikka oli pitkään keskiajalla lasittamatonta saksankielisissä maissa. Vanhimmat lyijylasitteet ovat 1300-luvulta. 1500-luvulla aloitetaan lyijylasitetettujen moniväristen keramiikkalaattojen valmistus kaakeliuuneja varten, mikä kehittää lasitetta. Reliefikuvioista moniväristä keramiikkaa valmistettiin Nürnbergissä ja Schlesiassa. Saksalaiset kehittivät Siegburgissa Rheininmaalla 1400- ja 1500-lukujen välisenä aikana myös suolalasitetekniikkaa kivitavarakeramiikalle omana keksintönä. Saksalaiset muuttivat vähitellen lyijylasitetta lisäämällä siihen suolaa. Aluksi lasitteessa käytettiin meri- tai vuorisuolaa vähäisiä määriä ja lopulta päädyttiin kokonaan uuteen lasittamistekniikkaan. Korkeanpolton suolalasitetekniikka perustuu natriumin höyrystymiseen polton aikana.

Saksassa oli oivallettu suolan höyrystyminen keramiikan polttoprosessissa samoihin aikoihin kuin muut testasivat edelleen lyijylasitteen raaka-ainevaihtoehtoja. Suolasta, natriumkloridista, erkaneva natriumoksidi muodostaa saven piidioksidin kanssa natriumsilikaattia keramiikkaesineen pintakeroksessa. Prosessin seurauksena poltetun savikerroksen pinta lasittuu. Saksassa valmistettiin sekä matalanpolton lyijylasitettua keramiikkaa että korkean lämpötilan vaativaa kivitavarakeramiikkaa. Korkeamman polttolämpötilan tekninen hallinta mahdollisti suolan käytön lasitteena. Lyijyä käytettiin myös joskus myöhemmin suolalasisetekniikan yhteydessä. Lisättiin yksi pintti lyijymönjää suolaan ja lasiteseoksesta tuli jonkinlainen lyijy- ja suolalasisitteen välimuoto (Shaw 1829, s. 110).

Etelä-Englannissa Surrey’n alueella valmistettiin vuosien 1625-30 välisenä aikana reiniläistä kivitavaraa muistuttavaa earthenware-keramiikkaa. Saksalaisen keramiikan jäljitelmät olivat ruskeita ns. “partaukko”-pulloja (saksalainen suolalasisitettu Bartmann, partakasvoinen miehenpää-koristeinen pullo), jotka oli lasitettu mangaanidioksidilla värjättyllä lyijylasitteella (British Museum 1999, MLA C. 23). Keramiikkaesineitä kutsuttiin 1690-luvulla nimillä “White Stone Ware” ja “Brown Stone Ware” (Fourest 1983, s. 18).

Suolalasisetekniikka siirtyi Hollannin kautta 1680-luvulla Englantiin, Lontoon seudulle, missä sitä käytettiin katolla keramiikkapiippujen lasitteena (Watts 1999). Hollannin kautta levinnyt keramiikkateknologia eteni Englannissa Staffordshiren keramiikkaverstaisiin asti. Siellä se tunnettiin saksalaisena kovaksi poltettuna keramiikkana, jota nimitettiin Steinzeug keramiikaksi¹⁰ (Rackham 1972, s. 5).

Saksalaisen vaikutuksen levitessä esiintyy suolan käyttöä lyijylasitteiden raaka-aineena jonkin verran 1700-luvulla. Taulukossa 7 on esimerkki polton jälkeen valkoiseksi muuttuvasta lyijytinalasitteesta, joka on tsekkiläisen Radan (1964, s. 52) mukaan peräisin Moraviasta 1700-luvulta.

Taulukko 7: Valkoinen lyijytinalasite, 940-960°C (Rada 1964, s. 52).

Raaka-aine	Paino-osa
Kvartsihiekkä	1
Vuorisuola	1
Lyijytina (tinatuhka)	4 (3 osaa lyijyä ja 1 osa tinaa poltetaan)

Lyijylasitteessa on raaka-aineena käytetty yksi osa vuorisuolaa. Raaka-aineet, 3 osaa lyijyä ja 1 osa tinaa, sekoitetaan keskenään ja poltetaan yhdisteeksi. Seos jauhetaan ja sekoitetaan muiden raaka-aineiden kanssa lasitteeksi. Suola eli natriumkloridi on käytetty seoksessa muiden sulatteiden lisänä. Lasitteen koostumus ja polttolämpötila viittaavat valkoisen fajanssikeramiikan valmistukseen. Huokoset fajanssituotteet olivat keltaharmaita poltettuna ja valkoinen tinalasite antoi vielä valkoisemman vaikutelman. Valkoinen posliini oli arvostettua ja Euroopassa 1700-luvulla pyrittiin sekä imitoimaan että löytämään kiinalaisen posliinin salat.

Caiger-Smith (1985, s. 202) on valinnut perinteisen ranskalaisen fajanssilasitteen esimerkiksi lasitteesta, joka soveltuu tyypilliselle huokoiselle ja kalkkipitoiselle fajanssisavelle. Lasite on mainittu ranskalaisessa “*Traité de Céramique*”-nimisessä julkaisussa Pariisissa vuonna 1934. Lasite on lysterilasite (taulukko 8), jossa on käytetty merisuolaa, jota hänen mukaansa monissa fajanssilasitteissa kokeiltiin.

Taulukko 8: Lyijy-tina lasite, 960°C, pelkistys 625°C
(Caiger-Smith 1985, s. 202)

Lyijymonoksidi (Litharge)	35
Hiekka (Kvartsi)	45
Merisuola	10
Tinaoksidi	6-12

3.2.4 Lyijylasitteen perinteestä Pohjoismaissa

Lasitteiden käyttö levisi Saksasta Tanskan kautta Norjaan ja Ruotsin kautta Suomeen. Siten lasiteperinne on lähes samanlaista kaikissa Pohjoismaissa. Rannikkojen väestö ja merenkulkijat vaihtoivat kuulumisia ja myös savenvalajamestareiden muuttaessa saventekotaito levisi eri paikkakunnalta toiselle. Mestarit olivat uskollisia ensimmäisinä opituille tiedoille ja he säilyttivät myös oppimansa työtavat. Lasiteraaka-aineiden jalostus ja lasitteiden valmistus tapahtui samalla tavalla Pohjoismaissa.

Gunilla Eriksson (1990) on toimittanut artikkeleita ruotsalaisesta savenvalajaperinteestä. Esimerkiksi ruotsalainen C. G. Lekholm kuvailee lyijyraaka-aineen valmistusta Elfstrandin verstaassa Sjöbossa Etelä-Ruotsissa. Hän mainitsee, että ennenkuin oli mahdollista ostaa mönjää maalikaupasta, valmistettiin lyijyoksidipulveria itse 1600-luvulta lähtien ja tapa otettiin käyttöön Suomessa sata vuotta myöhemmin. (Eriksson 1990, s. 29-30) Lasitteen valmistus aloitettiin keräämällä lyijyromua, joka sitten tuhkattiin rautapadassa. Rautapadan paikka oli tiilistä muuratun liedin päällä. Tuli pidettiin padan alla, kunnes pata oli hehkuvan kuuma. Sitten asetettiin pataan noin 30 kg lyijyromua, jota hämmennettiin niin kauan, että kaikki muuttui harmaata mutaa muistuttavaksi lyijytuhkaksi. Tätä jauhettiin ja siivilöitiin yhden päivän ajan. Lasiteseoksessa käytettiin aikaisemmin kvartsin tilalla hiekkakiveä ja myös se piti jauhaa jauhinkivien välissä hienoksi. Poltettuna lasitteen väri oli kellertävä. Koska hiekkakiven rautaoksidi reagoi lasitteessa lyijymonoksidin kanssa, värjäytyy lyijylasite kellertäväksi. Tämä näkyy hyvin valkoisen savilietteen eli engoben päällä.

Suomessa keramiikkaesineitä valmistivat aluksi kaakeliuunientekijät 1700-luvulla, jotka olivat käsityöläisiä. Käyttöesineiden valmistus kulkee lähes sata vuotta jäljessä Suomessa verrattuna ruotsalaisiin vastaaviin tuotteisiin. Käsityöläisperinne ja lasitteiden käsittelytaito siirtyy oman mestari-kisälli-oppipoika-hierarkian välityksellä.

Ruotsiin oli perustettu muutamia fajanssitehtaita mukaan lukien Rörstrand ja Marieberg. Nämä näyttivät tietä myös suomalaisille. Kansallismuseon tutkijan Heikki Hyvösen (1983, s. 110-26) selvityksien mukaan Suomeen syntyi useita pieniä keramiikkatehtaita. Ensimmäinen fajanssitehdas perustettiin Herttoniemen kartanon yhteyteen Helsingin pitäjään vuonna 1761. Gunnar Mårtenson (1958, s. 24) pohtii kirjassaan ”Gammal Finländsk Keramik” miten suomalaisen fajanssin valmistuksen aloitus oli perusteltua. Tehdasvalmisteisessa, muottityöskentelyyn perustuvassa keramiikkatuotannossa käytettiin lyijylasiteseoksia. British Museum’in tutkija I. C. Freestone (1999) esitti European Ceramic Societyn kongressissa pitämässään esitelmässä, että aluksi kaikkien keramiikkatehtaiden (mukaan lukien ensimmäiset posliinitehtaat) käyttämät lasitteet olivat aluksi lyijylasitteita. Myös 1873 perustetun Arabian tehtaan arkistoon sisältyvä aineisto osoittaa, että ensimmäisinä vuosikymmeninä käytetyt lasitteet sisälsivät lyijyoksidia (Arabian museon arkisto).

Lyijylasite oli kuitenkin käsityöläisillä matalasta polttolämpötilasta johtuen yksinkertaisempi seos kuin mitä tehtaiden käyttämät fajanssilasitteet olivat. Käsityöläiset omaksuivat lyijylasitteen valmistuksen lännestä ruotsinkielisen rannikon välityksellä, ja myöhemmin idästä Laatokan suunnalta ns. kyyröläläinen perinne. Suomalaiset savenvalajamestarit ovat kuljettaneet joko läntistä- tai itäistä perinnettä muuttaessaan paikkakunnalta toiselle. Savenvalajamestareille oli harvinaista, että he kirjoittivat lasitteita paperille. Tieto säilytettiin muistissa. Myöhempanä aikana on todettu usein, että savenvalajamestarit menivät hautaan lasitetietoinensa ennemmin kuin paljastivat pitkän kokemuksen aikana hankittuja ”salaisuuksia” utelaille. Kisällit saivat periä mestareittensa tietoa, jota he olivat oppineet kunnioittamaan. Poikkeuksena voidaan mainita esimerkki lyijylasitteista, jotka oletettavasti ovat suomalaisten merenkulkijoiden kuljettamaa tietoa. Vaasalainen kaakeliuunintekijä Johan Sjöblom¹¹ on kirjannut muistiin lasitteita vuonna 1831 ja hän oli naimisissa merimiehen tyttären kanssa. Tinalyijylasitteissa on käytetty saksalaiseen perinteeseen viitaten raaka-aineena lyijyoksidin lisäksi suolaa (taulukko 9). Lasitteista tietoja on välittänyt vaasalainen Runar Nieminen (1992), joka on kerännyt savenvalajaperinnettä koskevaa aineistoa.

Taulukko 9: Kolme valkoista lasitetta (Sjöblom 1831)

	Lasite 1	Lasite 2	Lasite 3
Raaka-aine	Mittayksikkö: Skålpund (suluissa kg)		
Lyijy*	20 (8,50)	12 (5,1)	10 (4,25)
Tina	5 (2,12)	4 (1,7)	7,5 (2,97)
Kvartsi	15 (6,37)	10 (4,25)	1 (0,42)
Suola	14 (5,95)	10 (4,25)	24 (10,20)

*Alkuperäisessä tekstissä bly

Lasitteissa (taulukko 9) on käytetty ajalle tyypillistä mittayksikköä skålpund. Suluissa mainitaan raaka-ainemäärä kiloina. On luultavaa, että lasiteseosten koostumukset kulkeutuivat mittoina tai osina. Esimerkiksi lasiteseos saattoi koostua seuraavista raaka-aineosista: savea 1 osa, hiekkaa 2 osa ja lyijymonoksidia 3 osaa. (Maynard 1980, s. 3)

Erikssonin mukaan mönjän käyttöön siirryttäessä, ostettiin sitä maalikauppiaalta. Mönjää jauhettiin hienoksi pulveriksi lyijymyllyssä. Mylly oli suuri puutynnyri, jossa oli sisällä rautavalssit ja pulverin valutusjärjestelmä. Myllyä pyöritettiin käsin. Jos oranssin väristä mönjää roiskui, sen tunnistaminen harmaassa savipajassa oli helppoa. Lasiteseos käsitti 25 kiloa mönjää, johon lisättiin 8 tai 9kg kvartsihiekkaa ja myöhemmin vielä yksi kilo ruisjauhoa. Ruisjauho muodosti liisterimäisen seoksen, jonka välityksellä saatiin lasite tarttumaan kuivan esineen pintaan. (Eriksson 1990, s. 29-30)

Taulukossa 10 on esimerkki kahdesta mönjälasitteesta, joissa on samat raaka-aineet mutta eri käyttömäärät. Määriä muuttamalla lasite on sovellettu kahteen eri polttolämpötilaan. Ensimmäisessä lasitteessa, jossa polttolämpötila on 920°C, on mönjää enemmän ja kaoliinia sekä kvartsia eli polttolämpötilaa nostavia raaka-aineita vähemmän kuin toisessa lasitteessa. Kaoliinin ja kvartsin lisääntyessä jälkimmäisessä lasitteessa, on sen polttolämpötilaksi esitetty 20°C korkeampaa lämpötilaa eli 940°C. (Stefanov ym 1988, s. 171)

Taulukko 10: Lyijylasite (Stefanov ym 1988, s. 171)

Lasite	1	2
Lämpötila	920 °C	940 °C
Raaka-aine	paino-%	paino-%
Mönjä	68,5	61,8
Kvartsi	23,6	27,7
Kaoliini	7,9	10,5

Suomessa mönjää on käytetty savenvalajien lasitteissa yleisesti, koska alhaisessa polttolämpötilassa pehmenevällä ja sulavalla mönjällä onnistuttiin helposti. Mönjälasiitteita käytettiin 1800-luvulta 1900-luvun puoliväliin asti ns. talonpoikaiskeramiikkaa valmistettaessa. Somerolla, Kultelan kylässä sijaitsevassa savenvalajamuseossa, on esillä vanhoja mönjällä peitettyjä esineitä 1950-luvulta (Horila 1981). Savenvalaja (kuva 7) Kalle Männistö (1899-1974) on jatkanut verstaassaan tammisaarelaista savenvalajamestarin Roos'in oppeja (Horila 1975)¹². Männistön verstaas on museoitu kokonaisuutena paikalle, jossa se on toiminut. Vieraillessani museossa, oli verstaas lähes ennallaan, niinkuin mestari olisi vain piipahtanut asioilleen. Ajan kulumisen huomasi keskeneräisistä esineistä, joista mönjälasite oli jäänyt museovieraiden käsiin ja kulunut osittain pois. Lasitesiivilyssä sekä lasittamiseen käytetyssä vadissa oli vielä jäljellä punaisen mönjän tähteitä. Tom Möller (1999, s. 86) manitsee kirjassaan Männistön lasitetusta ruukusta, että sitä on kieritetty lyijymönjälasiitteessa (... rullat i blymönj glasyr).

Kuva 7. Savenvalaja Kalle Männistö, Someron Kultelan viimeinen savenvalaja. Valok. Pertti Virtaranta 1969. Museovirasto.



3.2.5 Raku-menetelmän lyijylasite

Savenvalajien tuotteiden kysynnän heikentyminen merkitsi myös mönjän käytön vähentymistä lyijylasitteen raaka-aineena. Savenvalajien lyijylasitteen käytön loppuessa alkaa uusi lyijylasitteen käytön vaihe, kun studiokeramikot ja keramiikkataiteilijat ottivat mönjän käyttöön taidekeramiikan valmistukseen Raku-menetelmässä. Lyijyä sisältävät Rakulasitteet levisivät 1960- ja 1970-luvuilla. Matalan polttolämpötilan vaativa erikoispolttotekniikka, alkuperältään japanilainen Rakukeramiikka, levisi Eurooppaan ja myös Suomeen Amerikasta käsin.

Raku-polttomenetelmä on kehittynyt ja levinnyt useiden vuosikymmenien ajan 1900-luvun puolivälistä lähtien länsimaisen keramiikkataiteen spontaanina erikoistekniikkana. Se on luonut uuden käyttötarpeen nopeasti ja alhaisissa polttolämpötiloissa sulaville lyijylasitteille. Se on merkinnyt myös lyijylasitteiden uutta sovelluskohdetta koriste- ja taidekeramiikan valmistuksessa. Melko nopeasti siirryttiin Rakulyijylasitteissa pois mönjän käytöstä turvallisempaan pidetyn lyijyvalkoisen käyttöön. Taulukossa 11 esitetään japanilaisen Raku-mestarin Ogata Kenzan perinteisen Rakulasiteseoksen mukaan valmistettu lyijysilikaatti eli lyijysulate, jota käytetään raaka-aineena Rakulasitteessa 18 painoprosenttia.

Taulukko 11: Esimerkki Kenzan Rakulasitteesta ja siinä käytetystä sulatteesta (Rada 1964, s. 52)

Sulatteen koostumus* (100 %)	
Lyijyvalkoinen	50
Kvartsi	39
Kalsinoitu booraksi	11

*Sulate kuumennetaan sulaksi ja hienonnetaan. Jauhe lisätään Rakulasitteeseen.

Kenzan Rakulasite (100 %)

Edellä oleva sulataseos	18
Lyijyvalkoinen	61
Hiekkaa Boshun saarelta**	21

**Puhdistamaton jokihiekka

Perinteisiä vanhoja japanilaisia Rakulasitteita sovellettiin 1900-luvun alkupuolella englantilaisen Bernard Leachin toimesta. Leach kuuluu keramiikan myyttisiin vaikuttajiin ja hänen esittämiin tietoihin perustuen on 1800-luvulta olevassa Ogata Kenzan Rakulasitteessa käytetty lyijyvalkoista. Leach yksinkertaisti Kenzan lasitteen sellaiseksi seokseksi, jossa käytettiin kolmea raaka-ainetta, kuten taulukosta 12 ilmenee. (Rada 1964, s. 52)

Taulukko 12: Bernard Leach'n sovellus edellä olevasta Ogata Kenzan Rakulasitteesta (taulukko 11)

Raaka-aine	Paino-%
Lyijyvalkoinen	66
Kvartsi*	30
Kaoliini	4

* Puhdistamaton jokihiekka on korvattu kvartsilla

Koska Raku-keramiikan valmistuksessa lasitteen tulee sulaa mahdollisimman nopeasti ja hyvin alhaisessa polttolämpötilassa, saavutettiin mönjällä kaikkein helpoimmin lasitteen sulamisreaktio. Mönjää käytettiin aluksi vielä enemmän kuin myöhemmin lyijyvalkoista.

Tanskalainen keramiikkataiteilija Finn Lynggaard (1971, s. 42) suosittelee mönjälasitteen käyttöä teeseremonia-astian lasitteeksi kirjassaan Raku. Hänen mukaansa hyvin yksinkertainen Rakulasite voi koostua ainoastaan kahdesta raaka-aineesta, mönjästä ja savesta, joita käytetään yhtä paljon. Taulukossa 13 on esitetty Lynggaardin toinen Rakulasite, missä on sulatteita ja lasinmuodostavia aineita, mutta puuttuu kokonaan saviaines.

Taulukko 13: Esimerkki Rakulasitteesta Tanskassa (Lynggaard 1971, s. 42).

Mönjä	60%
Kvartsi	40%
Booraksi	10%

Lynggaard kirjoittaa mönjästä, että se on matalanlämpötilan ”tavallinen” raaka-aine mutta huomauttaa, että mönjä on myrkyllinen. Hänen mukaansa sitä ei pidä käyttää ammattimaisesti käyttöesineitä valmistettaessa eikä koulutuksessa. (Lynggaard 1971, s. 39 ja 79)

Vielä ensimmäisissä Rakupoltoissa Suomessa, Ateneumin pihalla, vuonna 1968 käytettiin mönjälasitteita (Vrt. 4.2.3). Mönjä kävi Rakulasitteissa harvinaiseksi, mutta Rakupolttoimenetelmä jäi pysyvästi taidekeramiikkaan kokeilevaksi valmistustekniikaksi, jossa lyijyraaka-aineita on sovellettu pisimpään modernin keramiikkataiteen valmistuksessa. Viime vuosikymmenien keramiikkataiteilijat ovat suosineet erityisesti matalanpolton lämpötilojen lyijylasitteita esteettisistä syistä. Niillä on saatu aikaan kaikkein värikkäimmät lasitepinnat. Kun mönjän saanti loppui, valittiin tilalle käytön kannalta parempana pidetty lyijyvalkoinen¹³. Opiskellessani 1960-luvulla keramiikan opetuksessa käytettiin jonkin aikaa rinnakkain sekä mönjää että lyijyvalkoista, jota pidettiin mönjää turvallisempaan. Lyijyvalkoisen käyttö väheni 1980-luvulla. Taulukossa 14 esitetty peruslyijylasite koostuu lyijyvalkoisesta, kvartsista ja kaoliinista. Kolmessa lasitteessa on käytetty samat raaka-aineet eri suhteissa. Raaka-aineiden suhteet vaihtelevat jonkin verran uunien koon ja niiden polttoajan mukaan. Lyijyvalkoisen käytöllä onnistuttiin lähes aina matalanpolton lämpötiloissa.

Taulukko 14: Lyijylasite-esimerkit lyijyvalkoisen käytöstä raaka-aineena (Stefanov ym. 1988, s. 171)

Lasite	1	2	3
Raaka-aine	Paino-%		
Lyijyvalkoinen	77,8	77,1	67,4
Kvartsi	14,4	19	19
Kaoliini	7,8	3,9	13,6

Keramiikan valmistuksessa ja opetuksessa lyijyvalkoista käytettiin lasiteraaka-aineena yleisesti 1970-luvun puoliväliin asti ja vasta 1980-luvulla totuttauduttiin vähitellen pois sen käytöstä. Savenvalajien käsityömaiset valmistustavat ovat sitoutuneet perinteen jatkuvuuteen ja savenvalajien uudempi sukupolvi on kehittänyt vanhoista valmistusmenetelmistä lyijylasitteineen myytin, jota on haluttu ylläpitää. Vanhaan teknologiaan sisältyvää lasitetietoa ei ole voitu hylätä vaan sitä on muutettu asteittain vähän kerralla. Muutos on ollut hidasta nykypäivään asti. Lyijyvalkoisen käyttö on loppunut kokonaan vasta 1990-luvulla.

Kaikesta huolimatta yhä edelleen jotkut keramiikkataiteilijat haikailevat raakalyijylasitteen helpon käytön ja sen värien loiston puolesta. Tradition säilyttämiseksi jotkut keramiikkataiteilijat haluaisivat yhä lasittaa raaka-lyijylasitteella vähätellen niiden aiheuttamaa haittaa verrattuna muihin teknisen kehityksen tuomiin ongelmiin. Nykyisin tiedetään, että myös lyijyvalkoinen liukenee hyvin eri happoliuoksiin esimerkiksi ruokahappoihin. Raakalyijylasitteiden käyttökielto ja tutkimustulokset lyijyn haitallisuudesta ovat levinneet Englannista käsin Eurooppaan, Amerikkaan ja Australiaan. Sitä vastoin lyijyvalmisteita, eli lyijysilikaatteja, pidetään melko liukenemattomina ja niitä käytetään yleisesti matalanpolton keramiikan valmistuksessa. (Nordyke 1984, s. 4-5)

3.3 LYIJYLASITTEEN OMINAISUUKSISTA

Lyijylasitteiden suosio johtuu sen monista samanaikaisesti vaikuttavista hyvistä ominaisuuksista. Lyijylasitteen ominaisuuksia ovat alhainen pintajännitys, hyvä tasaantumiskyky, alhainen viskositeetti, laaja lämmönkestoalue, suuri taitekerroin ja korkea kiilto sekä lohkeamisen sietokyky. Lisäksi lasitteilla, jotka sisältävät suuren määrän lyijyä, on erinomainen kyky värjäytyä värimetallioksidoilla. (Taylor ym. 1986, s. 37)

Lyijylasitteiden käyttö rajoittuu matalanlämpötilan keramiikan valmistukseen, koska lyijy höyrystyy lämpötilan noustessa yli 1170°C ja alkaa haihtua. Lyijyoksidin kaasuuntuminen polttoilmaan ja poistuminen lasitteesta alkaa jo 980°C :ssa ja lisääntyy lämpötilan kohotessa. Mitään lyijy-yhdisteitä ei ole tarkoituksenmukaista käyttää korkeanpolton lasitteissa. Lyijyn vaikutus heikkenee sen mukaan mitä korkeimmista lämpötiloista on kyse. Lyijyoksidin (PbO) sulamispiste on 876°C (Maynard 1980). Lyijyoksidin alhaisesta sulamispisteestä johtuen on lyijylasitteen yksi ominaisuus sen käyttö matalissa polttolämpötiloissa. Lyijylasitteen yleisin polttolämpötila kohdentuu matalanpolton alueelle. Lyijysilikaatteja käytetään nopeasti sulavina Rakulasitteina poltettaessa $900\text{--}980^{\circ}\text{C}$ lämpötiloissa. Poikkeuksellisen alhaisessa 900°C :n polttolämpötilassa sulavat oranssinkeltaiset lyijykromaattilasitteet ovat erikoistapauksia ja saattavat olla lyijyliukoisia. Lyijy alkaa haihtua yhdisteestä lämpötilan noustessa yli 1000°C , ja ylitettäessä 1168°C lämpötilan tapahtuu lyijyn täydellinen poistuminen lasitteesta, mikä jättää kuivan ja alipoltetun vaikutuksen lasitepintaan (Stefanov ym. 1988, s. 169). Edellä mainitusta syystä lyijy-yhdisteistä valmistettuja lyijylasitteita ei yleensä käytetä pääsulattajina korkeammissa lämpötiloissa kuin 1150°C . Lyijylasitteiden polttaminen tiettyjen lämpötilamarginaalien välillä on tärkeää. Lämpötilajaon mukaan puhutaan matalanpolton lyijylasitteesta, mikä on yleisempi kuin korkeanpolton lyijylasite.

Korkeanpolton teollisissa valmistusprosesseissa on taloustavaralasilasiteissa usein käytetty kuitenkin pieniä määriä lyijy-yhdisteitä. Lyijyä on käytetty vähäisiä määriä esimerkiksi korkeanpolton fajanssi- ja kivitavaralasilasiteissa, sekä luoposliinin tai maasälpäposliinin lasiteissa 1100°C polttolämpötiloissa. Vielä nykyisin lyijyä käytetään pieniä määriä taloustavaran suurteollisessa valmistuksessa virheiden eliminoimiseksi. Lyijy-yhdisteen käytöllä on merkitystä keramiikkateollisuudessa korkeatasoisen lasitepinnan muodostuksessa lisäten sen sulamista ja samalla hygieenisyyttä.

Lyijyoksidin varmistaa lasittamisesta johtuvien virheiden ja päällekkäisten kerrosten tasoittumisen. Lyijylasitteesta saa laadullisesti hyvää tulosta ja sitä on helppo käyttää. Lyijylasitteen alhaisesta viskositeetista johtuen se peittää poltossa pienet epätasaisuudet: huokokset ja pintaviat. Lasitteen eri päällekkäiset kerrokset tasaantuvat helposti polton aikana eikä lasittamisvirheitä näy, mikä on hyvä ominaisuus, jonka takia lyijy-yhdisteiden käyttöä on aikaisemmin suosittu myös korkeammissa polttolämpötiloissa kuin mikä on ollut tarpeellista. Lyijyoksidin lisää myös lasitteen elastisuutta sekä ehkäisee pinnan säröilyä. Lyijylasitteet kestävät säröilemättä eri polttolämpötilojen vaihteluita. Lyijylasite sulaa uunien polttolämpötilan vaihteluista huolimatta. Uunien ladonnoista johtuen voi ylä- ja alaosan polttolämpötila tai vastaavasti etu- ja takaosan polttolämpötila vaihdella esimerkiksi 15-40°C, mikä on useissa uunityyeissä tavanomainen sallittu vaihtelumarginaali. Mikäli polttouunien ladonnoissa tapahtuu huomattavia poikkeamia, on polttokäyrää ja huippulämpötilaa säädettävä, jotta lyijylasitteen viskositeetti pysyy haluttuna.

Lyijyoksidin käyttö lasitteessa vähentää säröilyä olosuhteissa, missä massan ja lasitteen lämpölaajeneminen ovat yhteensopimattomia. Eri täyttömäärät polttouuneja ladottaessa vaikuttavat lyijylasitteen viskositeetin muutokseen vähemmän kuin lyijyttömän lasitteen. Vähäinen lyijyoksidin lisäys lyijyttömään lasitteeseen muuttaa lasitteen viskositeettia ja ehkäisee säröilyä. Lyijylasitteella on alhainen lämpölaajenemiskerroin. Se merkitsee, että lasitteet, jotka sisältävät paljon lyijyä eivät säröile yhtä helposti kuin vastaavat lyijyttömät lasitteet. (Taylor ym. 1986, s. 37)

Poltettuina ja sulaneina lyijylasitteet ovat kiiltäviä ja erittäin läpikuultavia. Alkalioksideja korvattaessa lyijyoksidilla lisääntyy lasitteissa voimakkaasti valoa heijastava ominaisuus, valontaitto-kyky. Lyijylasite heijastaa paljon valoa, koska sillä on korkea heijastuskero.

Lyijyliukoisuus lasitteessa on riippuvainen lasitteen vahvuudesta saven päällä ja reaktiosta, joka aiheutuu lasitteen ja saven pintakerroksen välillä. Lyijylasitteen tarttuessa ohuena kerroksena saven pintakerrokseen, se voi muodostaa savessa olevan piidioksidin kanssa silikaattia. Tämä reaktio voi parantaa lyijyn liukenemattomuutta lyijylasitteesta. Tällaisella raja-alueella syntyvällä silikaatilla ja tartuntapinnan reaktiolla on merkitystä ohuiden lasiterroksien lyijyoksidin sitoutumisessa.

3.4 LYIJYRAAKA-AINEET

3.4.1 Lyijysulfidi

Yleisin lyijymineraali on lyijyhohde PbS, joka on yksi tärkeimmistä lyijyn raaka-aineista. Lyijyä esiintyy 0,0013 prosenttia maankuorella. Vähäisestä esiintymisestäään huolimatta lyijyä käytetään runsaasti, koska sitä on suhteellisen helppo eristää. Lyijy (Pb) kuuluu neljanteen pääryhmään alkuainetaulukossa yhdessä hiilen, piin, germaniumin ja tinan kanssa. Sekä tina että lyijy ovat luonteeltaan metallisia alkuaineita. Lyijy on pehmeää metallia.

Lyijyn kovuus Mohsin kovuusasteikon mukaan on noin 1,5 eli pehmeämpää kuin kipsi, mutta kovempaa kuin talkki. Lyijyn atomipaino on 207,19 ja sulamispiste 327°C sekä kiehumispiste 1620°C . Lyijyn hapetusasteet ovat +II ja +IV, joista hapetusluku +II on pysyvämpi kuin +IV. Lyijyn yleisin hapetusluku on +II. (Laitinen ym. 1991, s. 197 ja 212, Kivinen ym. 1988, s. 323, 325 ja 329)

Luonnossa esiintyvän lyijyhohteen (PbS) väri on lyijynharmaa ja metallikiiltainen. Mineraali lohkeilee kuution muotoisiksi kappaleiksi, ja se on helppo tunnistaa (Bergsøe 1963, s. 78). Lyijysulfidi sisältää 87 painoprosenttia lyijyä. Englantilaisista kaivoksista louhittiin lyijysulfidia kovina mustina kiteisinä kokkareina lasitepintojen kehittyessä ja yleistyessä 1500- ja 1600-luvuilla. Englantilaiset nimittivät lyijysulfidia galenaksi.

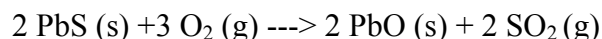
Lyijysulfidia käytettiin keramiikan valmistuksessa hienoksi jauhattuna lasite raaka-aineena. Lyijysulfidin käytöstä aiheutuneet rikkikaasut esiintyivät keskiaikaisen lasitepinnan haittana. Rikki aiheutti epätasaisen ja kuplaisen lasitepinnan, vaikka tavoitteena oli ehyt ja sileä pinta. Taylorin mukaan oli suhteellisen turvallista käyttää lasiteen raaka-aineena hienoksi jauhattua lyijysulfidia johtuen sen alhaisesta liukenevuudesta. Lyijysulfidia on käytetty matalanpolton lasitteissa eri suhteissa riippuen uunien polttolämpötilan korkeudesta. Polttolämpötilojen vaihtelualue on ollut $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ välillä. Tyypillisessä englantilaisessa matalanpolton lasitteessa on ollut lyijysulfidia kolme osaa ja yksi osa matalanpolton savea. Lyijysulfidia on käytetty lasiteen sulattajana aina keskiajalta nykypäivään asti. Englantilaisen Potterycraftin keramiikkatarvikkeiden tuoteluettelossa esiintyy galena saatavilla olevana raaka-aineena vielä 1990-luvun alussa. Nykyaikana lyijysulfidin käyttö on liittynyt ainoastaan savenvalajaperinteen ylläpitämiseen Englannissa (Taylor 1986, s. 38).

3.4.2 Lyijymonoksidi

Lyijyoksidi esiintyy kahtena eri oksidina. Toinen oksidi on väriltään keltainen lyijymonoksidi (PbO), joka on teollisuudessa käytetty raaka-aine lyijysilikaattituotteiden valmistuksessa. Lyijyoksideista tavallisempi on punainen lyijy oksidi (Pb_3O_4) eli mönjä, jota on käytetty raaka-lyijylasitteiden raaka-aineena vielä 1960-luvulla.

Lyijymoksidia (PbO) valmistetaan lyijyhohteesta (PbS) pasuttamalla. Reaktiossa lyijysulfidia ja happea kuumennetaan yhdessä $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa. Tuloksena saadaan lyijymoksidia ja rikkidioksidia. (Laitinen ym. 1991, s. 210)

Reaktiokaava:



Lyijymonoksidi on luonteeltaan amfoteerinen reagoiden sekä happamien että alkalisten liuosten kanssa. Luonteeltaan pysymätön lyijydioksidi PbO_2 hajoaa lämmitettäessä lyijymonoksidiksi ja hapeksi.

Lyijymonoksidi reagoi alkalisten liuosten kanssa ja muodostaa hydratoituneita plumbiitti(II)-ioneja. Lyijydioksidi muodostaa alkaliseen vesiliuokseen liuetessaan hydratoituneita plumbaatti-ioneja $\text{Pb}(\text{OH})_6^{2-}$. Hydratoituneet oksidit liukenevat happoihin muodostaen lyijy(IV)-ioneja Pb^{4+} vesiliuoksessa. (Kivinen ym. 1988, s. 329-30)

Teollisuudessa valmistetaan lyijymonoksidia suihkuttamalla lyijymetallia sulana ilmaan. Hehkuvaa lyijyä hapetettaessa ja nopeasti jäähdytettäessä muodostuu keltaisia kiteitä. Lyijymonoksidin pehmeneminen alkaa jo 300°C lämpötilassa. Lyijymonoksidi on sulamisalueella lämpötilojen 550°C ja 888°C välillä stabiili. Lyijymonoksidin hapettuessa sulamispisteessä ja annettaessa jäähtyä hitaasti muuttuu lyijymonoksidi punaiseksi lyijyoksidiksi (mönjä Pb_3O_4). Keltainen lyijymonoksidi (litharge PbO) muodostuu, kun jäähdytetään sulasta nopeasti. (Nordyke 1984, s. 1)

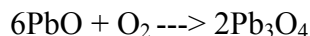
Lyijymonoksidista käytetään silikaattialalla nimitystä litharge englannin kielisissä teksteissä. Se on sataprosenttista PbO :ta ja yksinkertaisin lyijy-yhdiste. Lyijymonoksidi on hieman veteen liukeneva ja absorboi hiilidioksidia ilmasta ja siitä syystä varastoinnin täytyy tapahtua kuivassa paikassa suljetussa ilmatiiviissä pakkauksessa. Nordyken (1984, s. 1) mukaan lyijymonoksidilla ei ole sellaisenaan mitään käyttöä keramiikan valmistuksessa, mutta sillä on erittäin suuri merkitys silikaattien valmistusteollisuudessa. Kaupalliseen tuotantoon tarkoitettuihin lyijysilikaattivalmisteisiin sisältyvän lyijymonoksidin kemiallista puhtautta, tiheyttä ja hiukkaskokoa tarkkaillaan jatkuvasti. Hiukkaskoon tulee olla hyvin alhainen. Hiukkasten tulee olla pääsääntöisesti halkaisijaltaan pienempiä kuin $14\text{ }\mu\text{m}$. Lyijymonoksidia käytetään lyijysilikaattien valmistuksessa. Se on myös yleinen raaka-aine sekä lasiteollisuudessa että emalien ja eritarkoituksiin sovellettujen keramiikan koristevärien valmistuksessa.

Väripigmenteissä ja emaleissa lyijymonoksidi toimii ns. lisäaineena, joka edistää värihiukkasten kiinnittymistä lasitteeseen eri polttolämpötiloissa. Väripigmentteihin käytetyltä lyijymonoksidilta vaaditaan erittäin suurta kemiallista puhtautta, jotta värisävyt säilyvät puhtaina. Lyijymonoksidissa sallitaan epäpuhtautena 0,0005 painoprosenttia rautaoksidia, jonka esiintyminen näkyy polton jälkeen keltaisuutena. Keltaisuus haittaa lyijyraaka-aineen käyttöä sellaisessa tilanteessa, jossa vaaditaan täydellistä värittömyyttä. Lyijymonoksidista käytetään värin takia myös nimitystä keltainen lyijyoksidiksi. Se soveltuu eri lyijysulatteiden teolliseen valmistukseen paremmin kuin punainen lyijyoksidiksi. (Taylor ym. 1986, s. 38)

3.4.3 Mönjä

Mönjä on punaisen lyijyoksidin (Pb_3O_4) yleisempi nimi. Mönjässä (Pb_3O_4) lyijy esiintyy kahdella eri hapetusasteella. Mönjä voidaan esittää yhdistyneenä oksidina eli seosoksidina $2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$ (Laitinen ym. 1991, s. 212). Kaksi molekyyliä kahdenarvoista lyijyoksidia liittyy yhteen molekyyliin lyijydioksidia, jossa lyijy on neljänarvoinen. Keltainen lyijymonoksidi muuttuu punaisen väriseksi hapettumalla ja samalla sulasta tilasta hitaasti jäähtymällä. Mönjää voidaan valmistaa kuumentamalla ilmassa lyijymonoksidista 400°C :ssa (Kivinen ym. 1988, s. 329-30).

Reaktiokaava:



Nordyken mukaan mönjän teollisessa valmistuksessa lyijymonoksidi (litharge) kuumennetaan hitaasti lämpötilaan 482°C. Lyijymoksidin hiukkaset hapettuvat pinnalta hiukkaskeskiöön päin ja prosessin etenemisaika on riippuvainen siitä, mihin hiukkaskokoon lyijymonoksidi on jauhettu. Lyijymonoksidi muuttuu prosessin kestäessä koko ajan punaisemmaksi, kunnes lähes 75 painoprosenttia on muuttunut mönjäksi ja jäännös on lyijymonoksidia. Raakalyijy-yhdisteenä mönjä on ollut suosittua, koska se sisältää ylimääräistä happea, joka irtaana yhdisteestä, kun lämpötila nousee 550°C:seen. Mönjä muodostaa lyijylasivalmistuksessa tärkeän suojan pelkistymistä vastaan sulamisen alkuvaiheessa. (Nordyke 1984, s. 3)

Taylorin mukaan kaupalliseksi tuotteeksi kelpaavan mönjän on oltava korkealaatuista. Mönjän puhtauden on oltava noin 99,7 prosenttia ja lopun on oltava lyijydioksidia. Hiukkaskokoon on oltava hyvin pieni ja hiukkasten tulee olla veteen liukenemattomia. Mönjällä on pysyvä olomuoto varastoitaessa (Taylor ym. 1986, s. 37-8).

Mönjää on käytetty raakalyijylasitteiden valmistuksessa Suomessa aina 1960-luvulle asti. Se ilmenee Kansallismuseon tallentamasta dokumenttifilmistä, joka on nimeltään "Someron savea" ja siinä käsitellään Kultelan savenvalantaa (Kansallismuseo, Museovirasto 1962). Kyllikki Salmenhaara tutki mönjän soveltuvuutta punasaven päälle tarkoitetun lasitteen sulattavana raakaineena Taideteollisessa oppilaitoksessa 1960-luvulla (Salmenhaara 1968). Yhä edelleen mönjää käytetään italialaisessa keramiikkakoulutuksessa matalanpolton lyijylasitteelle ominaisten värisävyjen säilyttämiseksi. Esimerkiksi majolika- maalausten väreihin, joilla maalataan polttamattoman lyijytinalasitteen päälle, sekoitetaan 1990-luvulla mönjää Faenza Institutissa (De Simon 1997). Italialaisille keramiikkataiteilijoille suunnatussa kirjassa Nino Caruso (1995, s. 210) käyttää mönjää eri värimetallioksideista valmistetuissa väreissä, joilla säilytetään kansallista Piccolpasson ajoista asti säilynyttä traditiota. Englantilaisen keramiikkamateriaalien valmistajan, Cookson Ceramics & Antimony yhtiön edustajat Taylor ja Bull (1986, s. 37) painottavat 1980-luvulla, ettei mönjää enää pitäisi käyttää.

3.4.4 Lyijyvalkoinen

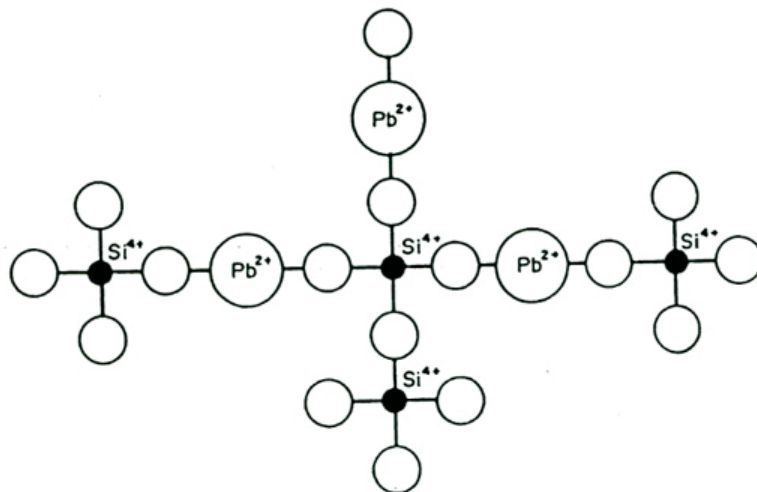
Lyijyvalkoinen on emäksisen lyijykarbonaatin [$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$] käytetympi nimi keramiikan lyijyraaka-aineena. Lyijyvalkoisessa on kaksi lyijykarbonaattimolekyyliä yhtä lyijyhydroksidimolekyyliä kohti. Ennen teollista valmistusta lyijyvalkoisen valmistus tapahtui tanskalaisen kemistin Paul Bergsøen (1963, s. 81) mukaan seuraavalla tavalla. Lyijylevyt kierrettiin rullille, joita seisotettiin suurissa astioissa. Astioiden pohjalla oli etikkaa ja niiden ympärille koottiin tiivis lantakerros, joka käymistilassa ollen piti astian lämpimänä ja samalla tuotti reaktioon tarvittavan hiilidioksidin.

Kun reaktio oli jatkunut parin kuukauden ajan, jäljelle jääneet lyijylevyt poistettiin, elleivät ne olleet kuluneet loppuun. Näin muodostunut lyijyvalkoinen koottiin ja puhdistettiin muista lyijysuoloista. Myös lyijyn ollessa sellaisenaan alttiina ilman vesihöyrylle ja hiilidioksidille syntyy lyijyvalkoista, mutta reaktio tapahtuu hitaasti.

Nordyken mukaan lyijyvalkoista valmistetaan kemiallisesti saostamalla lyijymonoksidimudasta, joka koostuu lyijymonoksidista ja hieman etikkahappoa sisältävästä vesiliuoksesta. Hiilidioksidikaasua johdetaan tietty määrä suljettuun astiaan, missä liete kehittyy. Prosessista syntyvä lyijytuote on epäpuhtauksista vapaata, valkoista ja täydellisesti jakaantunutta emäksistä lyijykarbonaattia. Hiukkaset ovat keskikooltaan hyvin pieniä. Keskikokoa olevat hiukkaset ovat halkaisijaltaan $0,35\ \mu\text{m}$. Lyijyvalkoisena värinsä mukaan tunnettu raaka-aine sekoittuu erittäin hyvin veteen. Emäksinen lyijykarbonaatti liukenee, kuten muutkin lyijyn oksidit, vatsahappoja vastaavaan suolahappoon¹⁴. (Maynard 1980, s. 29 ja Nordyke 1984, s. 4)

3.4.5 Lyijysilikaatit ja sulatteen

Lyijysilikaatit ovat lyijymonoksidin ja piidioksidin yhdisteitä, joita on yhteen sulatettu eri suhteissa. Lyijymonoksidi ja piidioksidi yhdessä muodostavat laajalla alueella binääristä lasia, jolle on ominaista alhainen sulaminen. Lyijy on silikaatin verkkorakenteen muokkaaja (modifioija), vaikka Taylorin (1986, s. 8) mukaan suuria lyijypitoisuuksia sisältävissä lasimassoissa lyijy voidaan ymmärtää verkkorakenteen osaksi.

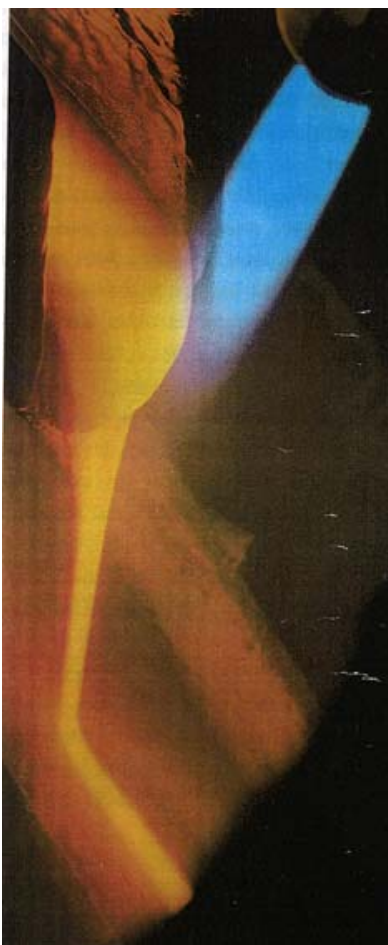


Kuva 8. Kaavamainen esitys lyijystä silikaattiverkkorakenteessa. (Taylor ym. 1986, s. 8)

Kuvassa 8 on esitetty lyijyatomien toimivan siltoina erillisten SiO_4 -tetraedrien välillä, jolloin Pb^{2+} -ionit käyttäytyvät linkkeinä kahden SiO_4 -tetraedrin välillä kiinnittyen tetraedrin kulmassa olevaan happimolekyyliin. Verkkorakenne on näin muodostuneena avoimempi kuin pelkästään yksittäisistä SiO_4 -tetraedreista muodostuneessa rakenteessa.

Edellä esitetyllä yksinkertaisella verkkostruktuurin kuvauksella voidaan visualisoida lyijylasin, lyijysilikaatin, ja lyijylasitteen fysikaaliset ominaisuudet. (Taylor 1986, s. 9)

Lyijysilikaattia valmistetaan lyijymonoksidista, jonka raaka-aineena on joko mönjä (Pb_3O_4) tai lyijysulfidi (PbS), ja lisäksi kvartsista (SiO_2) sekä kaoliinista ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Valmistusaineet sekoitetaan huolellisesti homogeeniseksi seokseksi keskenään. Seos sulatetaan hehkuvaksi ja juoksevaksi lasimassaksi polttolämpötilan vaihdellessa $980\text{--}1315^\circ\text{C}$ välillä. Sulaminen vaihtelee lyijysilikaatin koostumuksen mukaan. Vähemmän lyijyä sisältävät silikaatit vaativat korkeamman polttolämpötilan. Täydellisesti sulanut silikaattimassa juoksutetaan jäähdytysaltaaseen (kuva 9). Lasimainen silikaatti rikkoutuu prosessin aikana karkearakeiseksi rouheeksi, joka hienonnetaan kuulamylyssä jauheeksi. Kaupallisten lyijysilikaattituotteiden hiukkasten raekoko on 200 mesh.



Kuva 9. Oranssin väriseksi sulaneen sulatevalmisteen juoksuttaminen jäähdytysaltaaseen. Sininen liekki varmistaa lämpötilan pysyvyyttä (Pottery crafts Ltd tuoteluettelo 1982, s. 42).

Eri materiaalivalmistusta edustavien yhtiöiden edustajat, Taylor ja Bull Cookson Ceramics ja Antimoni yhtiöstä sekä Maynard Borax Holding yhtiöstä käsittelevät edellä kuvatulla tavalla silikaattien teollista valmistusta ja terminologiaa. Lyijysilikaatit ovat yhdisteitä, joita valmistetaan lyijyn liukenevuuden välttämiseksi lyijyraaka-aineesta. Lyijysilikaatit ovat lähes liukenemattomia happoihin ja niiden käyttö vähentää lasitteiden valmistajien terveysriskejä. Lyijysilikaatteja käytetään sekä lasin että keramiikan materiaalien valmistuksessa. (Maynard 1980, s. 29-35 ja s. 80-1, Nordyke 1984, s. 4-5, Taylor ym. 1989, s. 52-62 ja Hamer 1994, s. 9).

Lyijysilikaatteja käytetään keramiikkateollisuudessa

- Lasitteen raaka-aineena
- Sulattavana sidosaineena koristeluteknologiassa
- Liitosaineena keramiikassa, sekä metallin ja lasin yhdistämisessä.

Lyijysulatteet

Suomalaiseen käyttöön on otettu fritistä puhuttaessa termi *sulate* sen funktion mukaan. Silikaateista on käytetty aikaisemmin englanninkielisestä tuotetermistä “fritt” muunnettua muotoa *fritti*. valmistustavan mukaan. Fritti tulee sanan latinankielisestä merkityksestä paahtaa (roast, *frit* ranskaksi), mikä tässä tarkoittaa yhteen sulauttamista eli friteerausta. Englantilainen termi *frit* tai *fritt* on todennäköisesti johdettu ranskankielisestä sanasta. Termi *fritt* kirjoitetaan kahdella t:llä mantereen puolella ja yhdellä Englannissa (Hamer 1994, s. 9). Ruotsiksi termi on *fritta* (Lynggaard 1969, s. 96) ja saksaksi *Fritte* (Lehnhäuser 1985, s. 94 ja 211). Väripigmenttien yhteydessä käytetään sulatteesta termiä *flussi* (engl. *flux*), mikä tarkoittaa sulattavasti reagoivaa raaka-ainetta tai yhdistettä (Norton 1957, s. 50 ja 229 sekä Lehnhäuser 1966, s. 177-8). *Flussi* termiä käytetään keramiikan koristeväreistä puhuttaessa posliininmaalauksen yhteydessä ja väriseoksien sulavuutta muutettaessa koristeteknologian yhteydessä. Flussi on useimmiten lyijysilikaattivalmiste eli lyijysulate, koska lyijy-yhdiste ei muuta värisävyä kuten alkalisilikaatit. Boorisilikaatit eivät taas sekoitu yhtä hyvin kuin lyijysilikaatit. Pääli- (in-glaze colour) ja alilaseivärien (on-glaze colour) sulavuutta ja kiinnittyvyyttä lasitepintaan säädetään teollisissa koristelumenetelmissä lyijysilikaateilla. (Örtengren 1977, s. 27, ja Lehnhäuser 1985, s. 211)

Kaupalliset lyijysilikaattituotteet, joita käytetään keramiikassa lyijylasitteiden raaka-aineena, jaetaan kolmeen pääryhmään; lyijymonosilikaatit, lyijydeskvisilikaatit, lyijybisilikaatit. Lisäksi valmistetaan lyijygranulaatteja, joita käytetään lasiteollisuuden raaka-aineena. (Nordyke 1984, s. 3) Lyijysilikaattiyhdisteistä on useita toistensa kaltaisia kaupallisia valmisteita, jotka eroavat toisistaan lyijyraaka-aineen puhtauden, jauhatuksen ja silikaatin sulamislämpötilan perusteella. Lyijysulatteissa voi olla mukana myös muita oksideja esimerkiksi kalsium- (CaO) ja bariumoksidia (BaO) tai booritrioksidia (B₂O₃). Valmistusraaka-aineiden laatu ja hinta sekä valmistusprosessin monivaiheisuus ja huolellisuus vaikuttavat lopullisen sulatteen hintaan. Omana kokemuksena olen vuosien varrella havainnut, mitä matalampaan polttolämpötilaan lyijysulate soveltuu, sitä kalliimpaa tuote on johtuen valmistusmenetelmän vaatavuudesta.

Suomessa on eri lyijysulatteiden reaktioista keramiikan opetuksessa noin kolmenkymmenen vuoden kokemus. Se on eurooppalaisiin käyttötottumuksiin verrattuna erittäin lyhyt aika. Arabian tehtaan arkistosta ilmenee, että Arabian lasitteiden koostumuksessa on osa raaka-aineista lisätty silikaatteina, joiden valmistus on tapahtunut tehtaalta vuosien 1920 ja 1950 välisenä aikana. Teollisuudessa puhutaan “frittilasitteista”, joissa osa lasitteen raaka-aineista esikäsitellään kuumentamalla yhdeksi silikaatiksi. Lopullinen lasitekoostumus muodostuu valmistetusta lyijysilikaatista, kaoliinista ja kvartsista sekä sinkkioksidista tai muista raaka-aineista, joita on käytetty vähäisiä määriä. (Arabian museon arkisto, Slotte 1920-1964)¹⁵

Lyijymonosilikaatti (PbO·SiO₂)

Lyijymonosilikaatti (PbO · SiO₂) on yksinkertaisin lyijysilikaattiyhdiste. Siinä on yksi molekyyli lyijyoksidia yhtä piidioksidia kohden.

Kaupalliset lyijymonosilikaatit sisältävät rautaoksidia 0,005 % ja 0,015 % välillä. Rautaoksidi vaikuttaa lyijymonosilikaattia käytettäessä siten, että poltetu tulos on kellertävä valkoisen massan päällä. Lyijymonosilikaatin sulamisalue on 677 ja 732 °C:n välillä. Lyijymonosilikaattia käytetään granulaattina valmislyijylasitteiden tuotannossa ja lyijyborosilikaattien valmistuksessa sekä muissa lyijy-yhdisteiden käyttöä vaativissa raaka-aineteollisuuden tuotantoprosesseissa. Taylorin mukaan lyijymonosilikaatin käyttö eri valmistusmenetelmissä on lyijymonoksidia turvallisempaa, koska lyijy on sitoutunut silikaattiin ja irtoaa heikommin sulatusprosessin jälkeen (Taylor ym. 1986, s. 38).

Lyijylasitteen valmistuksessa käytetty lyijymonosilikaattisulate pehmenee alhaisessa lämpötilassa. Sulamisreaktio alkaa noin 450°C:ssa. Lasin muodostus alkaa noin 700°C lämpötilassa, ja sulaminen tapahtuu poltettaessa 765°C lämpötilaan (Singer ym. 1969, s. 212). Verrattaessa eri lyijysulatenäytteiden polttotuloksia keskenään, sulaa lyijymonosilikaatti kaikkein alhaisimmassa lämpötilassa, mikä näkyy näytteessä sulatteen leviämisenä ympäristöön. Vastaavaan lämpötilaan poltetut muut lyijysulatenäytteet kiehuivat ja jäähtyessään jäivät kuplaisina paikalleen. Heikoimmin reagoivat ne lyijysulatenäytteet, jotka soveltuvat lyijymonosilikaattia paremmin käytettäväksi korkeampaan polttolämpötilaan. Testi osoittaa lyijymonosilikaatin alhaista viskositeettia ja erinomaista pinnan kastamiskykyä matalassa polttolämpötilassa (Hortling 1992, s. 31).

Eräässä kaupallisessa lyijymonosilikaatissa oli analyysin mukaan lyijymonoksidia 78,8 painoprosenttia ja piidioksidia 21,2 painoprosenttia. Singer'in (ym. 1969, s. 212) mukaan yhdisteessä oli siten sitoutumatonta lyijymonoksidia (PbO) 22,8 painoprosenttia. Lyijysilikaatin kehittämisen alkuvaiheessa 1800-luvun lopulla lyijymonosilikaatista (PbO·SiO₂) todettiin, ettei yksi molekyyli piidioksidia kykene riittävästi sitomaan yhtä molekyyliä lyijyoksidia. Norton (1984, s. 3) mainitsee kaupallisen lyijymonosilikaattiyhdisteen (PbO·0,67SiO₂), mikä sisältää PbO 85 painoprosenttia ja SiO₂ 15 painoprosenttia. Se on lyijyortosilikaatin (2PbO·SiO₂) ja lyijymonosilikaatin (PbO·SiO₂) eutektinen seos. Tuote on hienoksi jauhettu ja voimakkaasti etikkahappoon liukeneva. Lyijyn heikosta sitoutumisesta huolimatta, kaupalliseksi tuotteeksi valmistettua lyijymonosilikaattia oli saatavilla keramiikan raaka-aineena materiaalien myyntiluetteloissa aina 1990-luvun alkuun asti. Esimerkiksi vasta vuonna 1992 ilmestyi ensimmäinen Pottery Crafts Ltd tuoteluettelo, josta oli poistettu lyijymonosilikaatti työterveyslainsäädännön uudistuksen yhteydessä Englannissa.

Lyijybisilikaatti (PbO·2SiO₂)

Monosilikaatin jälkeen lyijy-yhdisteitä kehitettiin edelleen 1900-luvun alkuvuosikymmeninä sekä englantilaisten että saksalaisten toimesta. Aluksi lyijymonosilikaattiin lisättiin yksi piidioksidi lyijyoksidin sitomiseksi ja tuotetta kutsuttiin bisilikaatiksi (PbO·2SiO₂). Lyijybisilikaatti sisältää 65 painoprosenttia lyijyoksidia ja 32,2 painoprosenttia piidioksidia. Taylorin (1986, s. 39) mukaan täydellisen sulamisprosessin tuloksena valmistusprosessissa lyijyoksidi on sitoutunut kahteen piidioksidin bisilikaattisulatteessa. Siitä syystä on turvallista käyttää bisilikaattisulatetta lasitteissa.

Saksalaiset selvittivät 1930-luvulla lyijyn liukenevuutta lyijysilikaattiyhdisteistä. Taulukosta 15 ilmenee liukenevan lyijyn määrä lyijysilikaattiyhdisteissä. Liukoisuus vähenee, kun piidioksidin määrä kasvaa. Alin liukenevuus on sellaisessa suhteessa, jossa on yhtä lyijyoksidia kohti 2,5 piidioksidia. Sulamisreaktioissa lyijyoksidi ja piidioksidi sulavat täysin silikaatiksi. Piidioksidi sitoo lyijymolekyylin itseensä. (Lehnhäuser 1966, s. 11)

Taulukossa 15 esitettyjen lyijyoksidin ja piidioksidin suhteiden lyijyliukoisuudesta voidaan nähdä, että SiO_2 :n lisääminen vähentää lyijyn liukenevuutta yhdisteistä. Kun piidioksidin moolimäärä yhtä PbO moolia kohti on 2,5, on liukoisuus minimissään. Piidioksidin määrän edelleen kasvaessa alkaa lyijyliukoisuus uudelleen lisääntyä. Yli optimin suhteen (1:2,5) kasvava piidioksidin määrä alkaa estää lyijysilikaatin sulamista ja lyijyoksidin sitoutumista piidioksidiin.

Taulukko 15: Lyijyn liukenevuus lyijysilikaatista
(Lehnhäuser 1966, s. 11)

$\text{PbO} \cdot n \cdot \text{SiO}_2$	Liukeneva lyijy (%)
$\text{PbO} \cdot 1,50 \text{ SiO}_2$	10,4
$\text{PbO} \cdot 1,75 \text{ SiO}_2$	6,7
$\text{PbO} \cdot 2,00 \text{ SiO}_2$	7,0
$\text{PbO} \cdot 2,25 \text{ SiO}_2$	3,3
$\text{PbO} \cdot 2,50 \text{ SiO}_2$	3,0
$\text{PbO} \cdot 2,75 \text{ SiO}_2$	3,3
$\text{PbO} \cdot 3,00 \text{ SiO}_2$	3,3
$\text{PbO} \cdot 3,25 \text{ SiO}_2$	5,1
$\text{PbO} \cdot 3,50 \text{ SiO}_2$	13,7
$\text{PbO} \cdot 3,75 \text{ SiO}_2$	25,8

Lyijysilikaatit pehmenevät 700°C polttolämpötila-alueella ja sulavat polttolämpötilojen 800°C ja 1050°C välillä riippuen piidioksidin määrästä. Lyijy alkaa höyrystyä 980°C lämpötilassa ja poistuu lyijysilikaattiyhdisteestä vähitellen lämpötilan edelleen kohotessa. (Singer ym. 1969, s. 212)

Esimerkkejä bisilikaattien tuotekehityksestä

Lyijybisilikaattiyhdisteistä on valmistettu erilaisia raaka-aineteollisuuden tuotteita. Bisilikaattiyhdisteeseen lisättiin alumiinioksidia lyijyoksidin sitomisen varmistukseksi. Alumiinioksidi lisää kemiallista kestävyyttä useita happoja vastaan mukaan luettuna ihmisen vatsahapot.

Esimerkki 1.

Amerikkalainen, lyijytuotteita valmistavan Hammond yhtiön johtaja Nordyke esittää teollisuusvalmisteen, bisilikaattisulatteen, jossa oksidit esiintyvät eutektisessä suhteessa $\text{PbO} \cdot 0,254 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,910 \text{ SiO}_2$. Sulatteen kemiallinen koostumus on PbO 61,35 painoprosenttia, Al_2O_3 7,12 painoprosenttia ja SiO_2 31,53 painoprosenttia. Esimerkin bisilikaattisulatteesta amerikkalaisten tutkijoiden Bennett'in ja Vaughan'in mukaan liukenee lyijyoksidia 0,39 % (Bennett ym. 1953 ja ILZRO 1971, s. 106).

Esimerkki 2.

Seuraavasta lyijybisilikaattisulatteesta Nordyke käyttää nimeä lyijyalumiinibisilikaatti (lead aluminum bisilicate), $\text{PbO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,95\text{SiO}_2$. Verrattuna esimerkissä 1 mainitun lyijybisilikaattisulatteen alumiinioksidin määrään (0,254), on alumiinioksidia huomattavasti vähennetty. Sulatteen kemiallinen koostumus on PbO 65 painoprosenttia, Al_2O_3 1 painoprosenttia ja SiO_2 34 painoprosenttia. Nordyken (1984, s. 3) mukaan esimerkin kaltaista bisilikaattia käytetään keramiikka- ja laattateollisuuden lasitteissa, joissa halutaan lyijysulatteiden reagoivan mahdollisimman alhaisissa polttolämpötiloissa nopeasti. Sulamisreaktioiden (fast firing glazes) tulee tapahtua lyhyemmässä polttoajassa kuin mitä tavallisesti keramiikan poltoissa käytetään. Alhainen alumiinioksidin määrä sulatteessa mahdollistaa sulamisen matalassa polttolämpötilassa.

Esimerkki 3.

Suomalaisessa koulutuksessa käytettiin jo 1970-luvulta lähtien englantilaisia sulatteita. Ensimmäinen koulutukseen valittu lyijysulate oli Wenger Ltd'in bisilikaattisulate, jonka tuotenumero oli 1452W, (Wenger Ltd tuoteluettelo 1972, s. 16). 1980-luvun alussa useita englantilaisia materiaalien välittäjiä liittyi yhteen ja uuden yrityksen nimeksi tuli Pottery crafts Ltd. Uusien yritysjärjestelyiden vuoksi Wenger'in sulatteet lopetettiin ja aluksi lyijysulatteiden tarjonta ja saanti vaihteli vuosittain. Siitä syystä oli hankalaa pitkäjänteisesti tutkia sulatteiden ominaisuuksia ja löytää suomalaiseen käytäntöön soveltuva lyijysulate. Pottery crafts Ltd'n tuoteluetteloissa 1980-luvulla mainitaan yksinkertainen bisilikaatin kaava $\text{PbO} \cdot 2,0\text{SiO}_2$, vaikka todennäköisesti sulatteen todelliset valmistussuhteet poikkeavat jonkin verran ilmoitetusta kaavasta. Vasta myöhemmin mainitaan alumiinioksidin lisäys lyijybisilikaattiyhdisteessä ja ilmoitetaan sen määrä. Pottery crafts Ltd'n tuotteeksi vakiintui lyijybisilikaatti P2950, ($\text{PbO} \cdot 0,086\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,86\text{SiO}_2$), jota on käytetty keramiikan materiaalien koulutuksessa Taideteollisessa korkeakoulussa vuodesta 1990 lähtien.

Taulukko 16: Eri lyijybisilikaattien kemiallinen analyysi ja sulatteesta liukeneva lyijyoksidin määrä.

Sulate Esimerkki	PbO %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	Lyijyoksidin liukenevuus %	
1.*	61,35	7,12	31,53	0,39	(Eutektinen seossuhde) ¹
2.	65	1	34	?	(Lyijyalumiinibisilikaatti) ²
3.*	64,7	1,97	33,2	0,95	
4.*	64,8	0,12	34,9	1,68	
5.*	64,9	1,17	33,8	1,86	
6.*	65,0	2,0	33,0	1,58	
7.**	64,97	2,55	32,48	-?	(P2950)
8.*	64,8	3,34	32,1	1,88	

*Esimerkit 1 (B-1), 3 (C-6), 4 (C-1), 5 (C-2), 6 (A) ja 8 (C-3); (Bennett 1953, ILZRO 1971, s. 106)

** (Pottery craft 1993-94, s. 11)

1. ($\text{PbO} \cdot 0,254\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,910\text{SiO}_2$) (Nordyke 1986, s. 3)

2. ($\text{PbO} \cdot 0,03\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,95\text{SiO}_2$) (Nordyke 1986, s. 3)

Pottery crafts Ltd'n tuoteluettelossa käyttöturvallisuustiedoissa ilmoitetaan lyijysulatteista, että Englannin lainsäädännön mukaan lyijysulatteesta saa liueta enintään 5 % PbO:ta. Tämän tutkimuksen kokeellisessa työssä on käytetty edellä mainittua lyijybisilikaattia P2950, jonka polttolämpötila-alue on 900-1100°C (Pottery crafts Ltd tuoteluettelo 1993-94, s. 11).

Taulukossa 16 on selvitetty lyijysulatteiden koostumus analyysinä ja oksidien määrät painoprosentteina. Eri lyijy-alumiini-piidioksidiyhdisteistä on tehty lyijyoksidin liukenevuusmittaus (ILZRO 1971, s. 106-7). Pottery crafts bisilikaattisulatteen P2950 liukoisuutta voidaan tarkastella vertailemalla sen kemiallista koostumusta muihin bisilikaatteihin taulukossa 16. Eri lyijybisilikaattiyhdisteiden liukoisuuden tuntien voidaan P2950 lyijybisilikaatista arvioida karkeasti sen liukoisuutta. Sen voi mahdollisesti sijoittaa taulukossa 16 mainittujen silikaattiyhdisteiden 7 ja 8 väliin. Silloin yhdisteen arvioitu liukoisuus sijoittuisi 1,58 ja 1,88 välille.

Taulukko 17: Esimerkkejä eri lyijybisilikaattisulatteista (Weiss 1991, s. 47)

Valmistaja, Tuotenumero	Sulatteen emp.kaava			Moolimassa
	PbO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
Degussa 90173	1	0,1	1,5	323
Ferro 113 501 000	1	0,05	2,10	354
Blythe (Jonhsson Mathey)	1	0,05	1,94	344,6

Taulukossa 17 on esitetty eri valmistajien bisilikaattituotteita, joissa alumiinioksidin määrä on pienempi kuin tässä tutkimuksessa käytetyssä bisilikaattisulatteessa P2950. Jos puhutaan lyijybisilikaatista yleiskäsitteenä, poikkeaa koostumus lyijyoksidin ja piidioksidin seossuhteissa (taulukko 17). Toisinpäin olevassa käytännössä myydään samaa sulatevalmistetta eri tukkukauppojen omilla numerosarjoilla merkittyinä tuotteina. Taulukossa 18 on esitetty kahden lyijysulatteen (Lead Bisilicate ja Lead Sesquisilicate) lyijybisilikaatin ja lyijyseskvisilikaatin eri tuotekoodit tukkuliikkeittäin.

Taulukko 18: Englantilaisia tukkuliikkeiden tuotekoodeja bisilikaatti- ja seskvisilikaattisulatteelle (Hamer 1994, s. 11).

Lyijysilikaatti	Tukkuliikkeet ja tuotekoodit				
	Pottery craft	Bath Potters	Clayman	Potclay	Reward/Clayglaze
Lyijybisilikaatti	P2950	L.Bisilicate	5681	P2261	R1014
Lyijyseskvisilikaatti	P2951	L.Sesquisil.	5682	P2262	R1124

Lyijyseskvisilikaatti (PbO·1,5SiO₂)

Lyijy-yhdisteistä seskvisilikaatti (Lead sesquisilicate) on saanut nimensä latinankielisestä merkityksestä puolitoista. Piidioksidin määrä on 1,5 eri lyijyseskvisilikaateissa. Taulukossa 19 on esitetty lyijyoksidin ja piidioksidin eutektisia suhteet ja niiden sulamislämpötilat. Eutektinen suhde PbO·1,574SiO₂ on piidioksidin määrältään suurin ja liukoisuuden kannalta parempi, koska lyijyoksidi sitoutuu silikaatiksi lämpötilassa 711°C (Weiss 1991, s. 48).

Taulukko 19: Lyijyoksidin ja piidioksidin suhteiden eutektia (Weiss 1991, s. 48).

PbO	SiO ₂	T/°C
1	0,337	704
1	0,684	706
1	1,574	711

Vanhoissa, 1970-luvun alussa ilmestyneissä Wenger Ltd'in tuoteluetteloissa esiintyy lyijyseskvisilikaatti (PbO·1,5SiO₂) lyijyoksidin ja piidioksidin suhteena 1:1,5. Lyijyseskvisilikaattisulatteen koostumukseen lisättiin 1970-luvun lopulla titaanidioksidia. Amerikkalainen tutkija Richard Eppler (1975, s. 106-9) esitti tutkimuksissaan 1970-luvun puolessa välissä, että titaanidioksidi vähentää lyijyliukoisuutta. Englannissa valmistetun lyijyseskvisilikaattisulatteen koostumus on ollut 1980-luvun alusta lähtien (PbO·0,125TiO₂·1,54SiO₂).

Sulatteen polttolämpötila-alueeksi suositellaan 880-1080°C. Titaanidioksidista johtuen sulate muodostaa helposti lasitteen pintaan pieniä kiteitä, jotka näkyvät lasitepinnassa epäsäännöllisinä pistemäisinä merkkeinä. Jos verrataan keskenään lyijymonosilikaatin, lyijybisilikaatin ja lyijyseskvisilikaatin samoissa poltto-olosuhteissa sulatettuja näytteitä, havaitaan, että seskvisilikaatti vaatii hieman korkeamman polttolämpötilan sulaakseen kuin lyijymonosilikaatti, mutta se sulaa matalammassa lämpötilassa kuin lyijybisilikaatti. Taulukon 18 mukaan lyijyseskvisilikaattia P2951 markkinoidaan usealla tuotekoodilla.

Muista lyijysulatteista

Lyijysulatteita on valmistettu hyvin erilaisin koostumuksin, jotka poikkeavat edellä mainituista sulatetyypeistä. Lyijyoksidin määrän vaihtelut ja osittainen korvaaminen muilla sulattavilla oksideilla edistää helposti lyijyn liukenevuutta. Amerikkalaisessa tutkimuksessa on verrattu keskenään kahta erilaista lyijysulatetta (taulukko 20), jotka on testattu normaalin lyijyliukoisuuden ASTM C738-81-testausmenetelmän mukaan (Annual Book of ASTM Standards 1994). Ensimmäinen sulate sisältää 60 %:a PbO:ta, jolloin sen liukoisuus on 1,16 ppm (part per million). Toinen lyijysulatel sisältää ainoastaan 10 painoprosenttia PbO:ta ja sen liukoisuus on 141 ppm, joka on moninkertaisesti lyijyliukoinen sulate. Sulatteen muut oksidit vaikuttavat aktiivisesti lyijyn liukenevuuteen. Jälkimmäinen sulate, joka sisältää vähemmän

lyijyoksidia, mutta on liukoisempi, sisältää boorioksidia, kalsiumoksidia ja piidioksidia, eikä yhtään alumiinioksidia. (Nordyke 1984, s. 99-101)

Taulukko 20: Kahden erityyppisen lyijysulatteen liukoisuus (Nordyke 1984, s. 100)

Sulate	Lyijysulatteen koostumus							Lyijyliukoisuus
	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	PbO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	(ppm)
A-	-	-	-	61,3	-	3,1	35,6	1,16
B-	5,3	9,0	6,3	6,5	20,3	-	52,7	141,00

Lyijyä korvaavien oksidien lisäykset lyijysilikaattiyhdisteisiin ovat vähentyneet kaupallisissa tuotteissa myyntiluetteloista. Erilaiset lyijysulatekokeilut ovat karsiutuneet huomattaessa, että lyijyoksidin korvaaminen jollakin sulattavasti vaikuttavalla oksidilla aiheuttaa päinvastaisen reaktion kuin mitä tavoiteltiin. Silikaattituotteet ovat palautuneet tuotekokeilujen jälkeen muotoon, joka muistuttaa eniten lyijybisilikaatin eutektista koostumusta.

3.5 LYIJYLIUKOISUUDEN TESTAUS LASITEPINNOISTA

Lyijylasitteesta irtoava lyijy tekee käyttöesineestä lyijyliukoisen eli myrkyllisen joutuessaan kosketuksiin vatsahappojen tai niitä vastaavien happojen kanssa. Lyijyliukoisuudella tarkoitetaan silikaatin verkkorakenteeseen kiinnittymättömän lyijyionin (Pb²⁺) irtoamista joko lasitepinnasta tai lyijysilikaattivalmisteesta ja liukenemista happoihin elintarvikkeissa.

Englantilainen Sir Thomas Thorpe kehitti 1890-luvun lopulla liukoisuuden teoreettinen tutkimusmenetelmän, vanhimman teorian, joka tunnetaan nimellä Thorpen suhdekaava (Thorpe's ratio). Sen avulla pyrittiin laskemaan lyijylasitteen liukoisuutta. Thorpe hyödynsi lyijyliukoisuuden tutkimuksissaan Segerin kaavaan perustuvaa ajattelua. Green'in mukaan lasitekoostumuksen numeerisen käsittelyn oli mahdollistanut saksalaisen Hermann Segerin (1839-94) kehittämä suhdekaava eli Segerin kaava vuonna 1886 (Green 1979, s. 72-5 ja Weiss 1991, s. 268). Segerin kaavan avulla pystyttiin lasiteseos hajottamaan raaka-aineiden oksidimäärien suhdekaavaksi eli empiiriseksi kaavaksi, kun tunnetaan yksittäisen raaka-aineen kemiallinen kaava. Segerin kaavaa nimitetään myös empiiriseksi kaavaksi tai pelkästään lyhyesti kaavaksi (formula) eri laskentaohjelmien yleistyessä.

Segerin laskukaava on sopimus, missä silikaatissa osallisina olevat oksidit järjestetään kolmeen eri ryhmään emäs-ryhmä (RO- tai R₂O-ryhmä), neutraali-ryhmä (R₂O₃-ryhmä) ja happo-ryhmä (RO₂-ryhmä). Suluissa on mainittu ryhmien nimet. R tarkoittaa metallia ja O happea. Kaikki sulamiseen osallistuvat oksidit kuuluvat RO-ryhmään. Ryhmän oksidien moolimäärien yhteenlaskettu loppusumma on päätöksen mukaan suhdeluku, joka arvotaan yksi (1). RO-ryhmää verrataan erikseen muiden oksidiryhmien moolimääriin. Seger laati kaavalle oman muodon¹⁶. Segerin kaavalla pystyttiin numeerisesti käsittelemään oksidien moolimäärien suhteita ja siten lyijyliukoisuuden tarkasteleminen lukujen avulla oli mahdollista.

Englantilaiset alkoivat tutkia lyijymonoksidin käyttöä taloustavaroissa ja keramiikkatehtaiden työntekijöiden terveyttä. Teollisuusprosesseissa käsiteltäessä suuria määriä lyijylasitettuja tuotteita työntekijät altistuivat lyijymonoksidipölylle (kuva 10). Keramiikkateollisuuden asettama lyijyliukoisuuden tutkimuskomitea julkaisi vuonna 1910 kolmiosaisen raportin, “Report of the Departmental Committee appointed to inquire into the Dangers Attendant on the use of Lead and the Danger or Injury to Health arising from Dust and Other Causes in the Manufacture of Earthenware and China”.



Kuva 10. Englantilaisen tehtaan työntekijöitä on muovaamassa ja lasittamassa keramiikkaa sarjatuotantona 1800-luvun lopulla Staffordshiressä. Postikorttikuvat Stoke-on-Trent, Englanti, 1992.

Tohtori Thomas Edvard Thorpe¹⁷ johti valtion laboratoriota ja selvitti lääkärinä toimivan tohtori Oliverin kanssa vuosien 1898-9 välisenä aikana lasittamista ja lasitekoostumusta aluksi Englannissa. Selvitystyö laajeni tutustumiskäynteihin eri tehtaissa Hollannissa, Belgiassa, Tanskassa, Ruotsissa ja Saksassa (vrt. Iris-yhtiön lyijytön lasite mainos vuonna 1897, kuva 12). Thorpen selvitykset koottiin kahdeksi raportiksi (1899 ja 1901), joissa käsiteltiin lyijypölystä ja muista lyijylasittamisen työvaiheista aiheutuvaa terveydellistä haittaa. Thorpen tiedoista ilmenee, että vuosina 1901-9 Englannissa laskettiin yhteensä 865 altistumistapausta lasitteiden käsittelyssä, koristelussa ja muissa työvaiheissa. Aikaisemmin, vuosien 1893-7 välisenä aikana, oli tehtaiden terveystarkastaja todennut sairastuneita miehiä 217 tapausta ja naisia 280. Lyijykomitea kuulusteli kaikkia keramiikan valmistuksesta vastuullisia henkilöitä ja tehtaiden johtajia, joiden alaisuudessa käytettiin lyijylasitteita. Tohtori J. W. Mellor¹⁸ antoi myös todistajalausunnon parlamentissa liukoisuuden haitoista, mikä on dokumentoitu laajaan kolmiosaiseen kuulusteluraporttiin, “Committee on Lead, Etc In Potteries”, joka ilmestyi vuonna 1910. Samaan teokseen on koottu Thorpen antamat selvitysraportit, “The Use of Lead in the Manufacture of Pottery” vuodelta 1899 ja “Report on the Work for the Government Laboratory on the Question of the Employment of Lead Compounds in Pottery” vuodelta 1901. Lyijylasitteiden terveydellisten haittojen käsittely valtakunnallisella tasolla kesti yli kymmenen vuotta Englannissa.

3.5.1 Thorpen ja Mellorin teorit

Professori Thorpe ja tohtori Oliver suosittelivat, että lyijyoksidin tulisi sulattaa kvartsin kanssa, ennen kuin se lisättiin lasitukseen. Thorpe havaitsi, että lyijyoksidin ja kvartsin sulattaminen eri suhteissa, vaikuttivat eri tavalla vatsahappoihin ja vereen ihmisessä. Hän totesi, että lyijysilikaatista, jossa on yhtä monta molekyyliä lyijyoksidia kuin piidioksidia (vrt. lyijymonosilikaatti), liukeni vielä huomattavasti lyijyä. Thorpen selvityksen mukaan liukoisuus väheni enemmän kuin puolet edellisestä, jos piidioksidin määrä kaksinkertaistettiin (vrt. lyijybisilikaatti). Mellorin (1935, s. 123) ja Thorpen lyijyliukoisuuden laskukaava esitetään alla.

Thorpen teorian laskukaava

$$\frac{\{(Emäksiset oksidit*) + (Alumiinioksidi**)\} \times 223}{(Piidioksidi***) \times 60} = 2,0$$

Mellorin teorian laskukaava

$$\frac{(Emäksiset oksidit *) + (Alumiinioksidi**)}{(Piidioksidi***)} = 0,5$$

* Emäksisten oksidien moolimäärät, RO-ryhmän moolimäärät

** Neutraalien oksidien moolimäärät, alumiinioksidin moolimäärä

*** Hapan oksidi, piidioksidin moolimäärä

Englannin merkittävimpiä keramiikan tutkijoita 1900-luvun alussa oli keramiikkamateriaaleja tutkiva kemisti, tohtori Mellor. Hän yksinkertaisti Thorpen laskukaavaa jättämällä pois kertoimen 223/60.

Mellorin teorian mukaan sulatteen liukoisuus on alhainen jos tulos on yhtä suuri tai pienempi kuin 0,5. (Mellor 1935, s. 125, ILZRO Manual 1971, s. 95, Salmenhaara 1975, s. 1-3 ja Lawrence ym. 1982, s. 253). Englannissa Podmoren tehtaalla¹⁹ jatkui lyijysulatteiden tutkimus ja lyijylasitteiden kehitystyö. Kaikki englantilaisen posliini- ja fajanssiteollisuuden lasitteet olivat lyijylasitteita tuotannon alkuvaiheessa (Freestone 1999, s. 11-7). Vuosisadan alussa Englannissa aloitetusta lyijy-yhdisteiden liukoisuuden selvitystyöstä kehittyi laaja kansainvälisen kiinnostuksen kohde. Werner Lehnhäuserin (1985, s. 374-5) mainitsemien lähteiden mukaan myös Saksassa tehtiin lyijyliukoisuutta selvittävää tutkimustyötä²⁰.

3.5.2 Epplerin teoria

Lyijyliukoisuustutkimus levisi Amerikkaan, missä Richard Eppler²¹ (1975) kehitti kolmannen liukoisuuden laskuteorian. Eppler edustaa tutkijana Pemco Products-yhtymää, joka valmistaa sulatteita ja väripigmenttejä. Eppler kehitti uuden teorian lyijyn liukoisuuden aiheuttavista oksideista. Teoria esitettiin syyskuussa vuonna 1974 American Ceramic Society kokouksessa, ja julkaistiin Ceramic Bulletin numerossa 5 vuonna 1975. Epplerin teorian mukaan lasitteen liukoisuuteen vaikuttaa liukoisuutta edistäviä oksideja ja sitä alentavia oksideja. Voitiin osoittaa, että piidioksidi, alumiinioksidi, zirkoniumdioksidi, titaanidioksidi ja tinaoksidi alentavat lasitteen lyijyliukoisuutta. Näitä oksideja Eppler kutsuu yhteisellä nimellä "hyvät" (good).

Lasitteessa liukoisuutta vähentävät oksidit ovat

"HYVÄT" = $2(\text{Al}_2\text{O}_3) + (\text{SiO}_2) + (\text{ZrO}_2) + (\text{TiO}_2) + (\text{SnO}_2)$

Samoin Eppler osoitti tutkimalla teollisuudessa käytettyjä matalanpolton lasitteita, että alkalit, maa-alkalit, boorioksidi, fluoridi, fosfaatti, sekä sinkki-, kadmium- ja lyijyoksidi lisäävät lasitteen lyijyliukoisuutta. Kaikki edellä mainitut toimivat lasitteen verkkorakenteen muokkaajien kanssa. Hän kutsuu näitä oksideja yhteisellä nimellä "huonot" (bad).

Lasitteessa liukoisuutta lisäävät oksidit ovat

"HUONOT" = $2\{(\text{Li}_2\text{O}) + (\text{Na}_2\text{O}) + (\text{K}_2\text{O}) + (\text{B}_2\text{O}_3) + (\text{P}_2\text{O}_5)\} + (\text{MgO}) + (\text{CaO}) + (\text{SrO}) + (\text{BaO}) + (\text{F}) + (\text{ZnO}) + (\text{CdO}) + (\text{PbO})$

Epplerin teorian mukaan lasitteen liukoisuutta osoittaa luku (Figure of Merit), mikä lasketaan lasitteen oksidien moolimäärien suhdeluvuista. Lasketaan yhteen kaikki "hyvät" ja erikseen yhteen kaikki "huonot". Liukoisuusteorian suhdeluku saadaan ottamalla neliöjuuri "huonoista", ja saadulla luvulla jaetaan "hyvät".

Epplerin liukoisuusteorian laskukaavan mukaan luku

$\frac{\text{"Hyvät"}}{\sqrt{\text{"Huonot"}}} = 2,05$ tarkoittaa ei-liukoinen

Epplerin teorian mukaan lyijyglasite ei ole liukoista, kun "hyvä-huono" -suhdeluku on 2,05 tai suurempi. Teoriaan liittyy lukuarvojen 2,05-1,80 välissä oleva epävarma liukoisuusalue. Sen mukaan lyijyglasite, jonka moolimäärien suhdeluku on pienempi kuin 1,8 on todennäköisesti lyijyliukoinen (Eppler 1975, Lawrence ym. 1982, s. 254 ja Nordyke 1984, s. 103-4).

3.5.3 Lyijyliukoisuuden testaus ja standardit

Amerikassa todettiin 1960-luvulla lyijymyrkytystapauksia, joiden katsottiin johtuvan käyttöastioiden epätydyttävistä lasitepoltoista. Silloin pidettiin myös ensimmäinen kansainvälinen kongressi, jossa käsiteltiin keramiikan ruoka-astioiden turvallisuutta. Hammond Lead Products yrityksen johtajana toiminut John S. Nordyke on seurannut lyijyn käyttöä ja lyijyliukoisuuteen liittyviä tutkimuksia. Hänen mukaansa lyijyglasiteita koskeva liukoisuustutkimus käynnistyi Amerikassa eri järjestöjen tutkimusyhteistyönä. Liukoisuutta koskevien testausmenetelmien kehittäminen ja standardien luominen sekä niiden hyväksyminen kestivät useita vuosia. (Nordyke 1984, s. 163)

ASTM Standardi

Amerikassa kaksi järjestöä: "The Lead Industries Association" ja "The United States Potters Association" edistivät toiminnallaan ruoka-astioiden lyijyliukoisuustutkimusta 1960-luvulla. Vähän myöhemmin perustettiin kansainvälinen yhdistys "The International Lead Zink Research Organization" (ILZRO). "The American Society for Testing and Materials" (ASTM) oli perustettu jo vuonna 1898. Sen ja muiden organisaatioiden välisen yhteistyön tuloksena kehitettiin vuonna 1964 ensimmäinen standardi (ASTM), jossa käsiteltiin tuotteesta liukenevaa lyijyä. (Nordyke 1984, s. 163-5)

Vuonna 1972 hyväksyttiin täydennys ASTM C738-72 standardiin, jossa määriteltiin myös testausmenetelmä, joka koski lyijyn ja kadmiumin liukoisuutta lasitetusta keramiikkapinnasta (ASTM s

Standards 1972, Part 13). Standardissa esitetyssä menetelmässä näytettä pidetään 24 tuntia 4 prosenttisessa etikkahappoliuoksessa huonelämpötilassa. Lyijyn liukenevuus määritetään liuoksesta atomiabsorptiospektrofotometrillä. Lyijyn sallittu liukenevuus näytteestä oli alkuperäisen päätöksen mukaan 7 ppm. Standardissa luotu testausmenetelmä on pysynyt samankaltaisena pienin tarkennuksin ja lisäyksin (Annual Book of ASTM Standards 1994, Vol. 15. 02). Esimerkiksi sallittu lyijyn liukenevuus määrä on alentunut jatkuvasti vuosien kuluessa. FDA (United States Food and Drug Administration) aloitti vuonna 1972 lyijyliukoisuuden seurannan keramiikkatuotteista. Samoihin aikoihin Kanadassa pidetyssä ILZRO'n kokouksessa esitettiin uusia tutkimuksia koskien käyttöastioiden lyijyliukoisuutta. Tulokset julkaistiin ensimmäisessä "Ceramic Foodware Safety"-konferenssissa marraskuussa vuonna 1974 Maailman terveysjärjestön (WHO) päämajassa Genevessä. Kokoukseen osallistui yli 150 tieteen alan edustajaa ympäri maailmaa.

Päätettiin, että lyijyliukoisuutta koskevat säädökset tulisi yhtenäistää kansainvälisesti, ja termiin ”keramiikka” sisällytetään kaikki keramiikkatuotteet, myös huokoinen fajanssi sekä lisäksi lasi ja opaailasituotteet (glass ceramics). (Nurdyke 1984, s. 164)

Vuonna 1976 WHO suositteli standardien lyijyliukoisuusrajojen tarkistamista. Määrättiin eri liukoisuusarvot erikokoisille ja muotoisille tuotteille. Lyijyn liuenut määrä ilmoitetaan ppm-yksikköinä (parts per million, miljoonasosa), mikä on yksi milligramma litraa kohti. Matalasta esineestä sai liueta 7ppm lyijyä, 5ppm sai liueta pienestä kulhomaisesta muodosta ja 2,5 ppm suuresta avoimesta astiasta (taulukko 21).

Taulukko 21: Lyijyn liukoisuuden raja-arvot (WHO 1976)

Keramiikkaesineen muoto	Sallittu lyijyn liukenevuus/yksikkö
Laakea astia	7 ppm
Pieni avoin astia	5 ppm
Suuri avoin astia	2,5 ppm

ASTM Standardi hyväksyttiin edelleen sisältyen useiden muiden maiden allekirjoittamaan International Standard Organization standardiin (ISO) vuonna 1979. International Standard’issa (ISO 6486/1-2-1981 E) luetellaan kuusitoista maata, joiden joukossa oli useita Euroopan maita mm. Englanti, Saksa ja Italia. Allekirjoittajamaiden joukosta puuttuivat esimerkiksi sellaiset matalanpolton tuotteita valmistavat maat kuten Ranska, Espanja ja Portugal. Suomi noudattaa myös ISO-standardia. Euroopan ulkopuolelta ISO-standardin hyväksyivät mm. Amerikka, Japani, Korea, Filippiinit, Thaimaa ja Etelä-Afrikka sekä lisäksi muutamia muita maita.

ISO Standardi

ISO (International Standard Organization) standardiin sisältyi WHO:n suosittelemat liukoisuusrajat. ISO Standardissa 6486/1-2-1981(E) ensimmäisessä osassa määriteltiin ruoka-astioiden lyijyliukoisuuden testausmenetelmä (Part I, Methods of Test). Sen mukaan sisältä lasitettu kulho täytetään reunoja myöten 4 prosenttisella etikkahappoliuoksella ja seisotetaan täysinäisenä 24 tuntia huoneen lämpötilassa. Etikkahappoliuoksesta mitataan liuenneen lyijyn määrä, jonka perusteella määritetään liukoisuus milligrammoina pinnan neliödesimetriä kohti. Toisessa osassa (Part II, Limits of Release for Ceramic Foodware in Contact with Food) määrätään sallitun liukoisuuden raja-arvot, standardissa on erimuotoisille ja kokoisille astioille määritelty sallitut liukoisuuden enimmäismäärät (taulukko 22).

Taulukko 22: ISO standardin 6486/-2-1981 mukaan lyijyn liukoisuuden enimmäismäärät.

Keramiikkaesineen muoto	Sallittu lyijyn liukenevuus/yksikkö
Laakea astia	1,7 mg/dm ²
Pieni avoin astia (1100 ml tai alle)	5,0 mg/l
Suuri avoin astia (1100 ml tai yli)	2,5 mg/l

Nordyken (1984, s. 169-78) mukaan liukenevan lyijymäärän pitoisuus ilmoitetaan amerikkalaisen käytännön mukaan ppm (eli mg/l) ja eurooppalaisittain milligrammoina neliödesimetriä kohti laakeasta astiasta tai milligrammoina litraa kohti kulhomaisesta muodosta.

ISO standardissa esitettyjä enimmäismääriä on haluttu vielä pienentää amerikkalaisessa lainsäädännössä. Amerikkalainen FDA (Food and Drug Administration) on esittänyt 1980-luvun lopulla suurelle avoimelle astiamuodolle (large holloware) uudeksi lyijyn sallituksi liukoisuusrajaaksi 0,1 mg/l voimassa olevan arvon ollessa 2,5 mg/l.

Taulukossa 23 on esitetty FDA:n suosittelemat uudet raja-arvot verrattuina vanhoihin. Tiukennettuja suositusarvoja on käytetty FDA:n vaatimuksesta vuodesta 1992 lähtien. Uusissa rajoituksissa on kupit ja mikit luokiteltu erikseen, kun aikaisemmin ne luettiin kuuluvaksi pieni astia-ryhmään, jonka liukoisuuden raja-arvo oli 5,0 ppm. Kupit ja mikit -ryhmässä on vielä alhaisempi lyijyliukoisuusarvo (0,5 ppm) kuin pieni astia-ryhmässä (2,0 ppm).

Taulukko 23: Amerikkalaisen FDA:n suosittelemat ruoka-astioiden lyijyliukoisuusarvot 1992 (Cubbon 1994, s. 240).

Esine	Lyijyliukoisuusarvot (µg/ml), ppm		
	Näytteiden määrä	Vanha arvo	Nykyinen arvo
Laakea vati	6	7,0	3,0
Pieni astia	1	5,0	2,0
Kupit ja mikit	1	(5,0)	0,5
Suuri laakea vati	1	2,5	1,0
Kaatimet	1	(2,5)	0,5
Astioiden määritykset:			
Laakea vati	<= 25 mm syvä		
Pieni astia	< 1,1 l tilavuus		
Suuri astia	> 1,1 l tilavuus		
Kaatimet	Suuret kaatimet kylmien juomien säilytystä varten. Kermakot sekä tee- että kahvikannut luetaan joko pieniksi tai suuriksi astioiksi riippuen koosta		

Kaliforniassa on määrätty kaikkein tiukimmat lyijyliukoisuusrajat, jotka koskevat ravintoloiden käyttöastioita²². Laakeasta vadista, esimerkiksi lautasesta, saa lyijyä lueta korkeintaan 0,226 ppm ja muista ruokailuastioista saa lueta korkeintaan 0,100 ppm. (Cubbon 1994, s. 240)

Lyijyliukoisuuden lainsäätö ja sen tiukentaminen ovat herättäneet keskustelua yhdessä ruokailutottumusten ja elinympäristön kehityksen kanssa. Amerikkalainen toimittaja Nancy Randall (1989, s. 17-9) epäilee, että laaditaan liian tiukat rajat lyijyliukoisuudelle ja samalla rajoitetaan keramiikan ja lasin valmistusta. Randall on huolestunut siitä, että tiukoilla rajoituksilla tukahdutetaan koko perinteisen matalanlämpötilan koristekeramiikan valmistus ja vienti. Hän ennustaa kansantalouden romahdusta väkierikkaissa maissa Ceramic Industry lehdessä

ilmestyneessä artikkelissa, jonka hän otsikoi dramaattisesti: ”Lyijy: keramiikkaesineiden joutsenlauluko”? Randall tuo esiin lyijyliukoisuuden seurannan ja siihen liittyvän lainsäädännön

tarkistuksia ja ongelmia. Hän kommentoi liukoisuuden rajojen tiukentamista globaalisenä ongelmana. Lyijylasitteiden käyttö ja lyijyliukoisuuden säädökset koskettavat valmistuksen lisäksi sekä markkinointia että vientiä yli maanosien rajojen. Randallin (1989, s. 18-19) mukaan on pyritty lyijyn käyttöä vähentämään säädöksiä tiukentamalla. On esitetty myös, että tavoitteena tulisi olla lasitteiden ja raaka-ainevalikoimien ympäristöystävällisen käytön jatkuva seuranta. Aikaisempien sukupolvien sisäistämä yleistieto lyijymyrkyllisyydestä yhdistetään ruoka-astioihin ja autojen polttoaineeseen. Yleisesti tiedetään vähemmän lyijyn esiintymisestä ihmisen jokapäiväisessä elinympäristössä luonnossa, ravinteissa ja pakkauksissa. Elimistöön lyijy taltioituu päivittäis- tai viikottais-annoksina saatuna ja vaikuttaa keskushermostoon, vereen, munuaisiin ja maksaan. Nykyään tiedetään aikaisempaa enemmän lyijyn vaikutuksesta lapsiin hyvinkin pieninä määrinä. Kansainvälisessä tutkimuksessa on mitattu pikkulasten veren lyijymääriä vastasyntyneistä 7-vuotiaisiin asti ja todettu, että äidin kautta voi lyijyä siirtyä myös sikiöiden vereen aiheuttaen hermostollisia ja keskittymishäiriöitä lapsen kehityksessä. (Randall 1989, s. 18-19)

Englantilaisen organisaation ”The Institute of Materials” kokoaman tieteellisen, teknologian ja keramiikkamateriaalien tutkimuksen mukaan lyijyn vaikutus on aikaisempaa luultua suurempi vastasyntyneisiin. Instituutin johtajana toiminut tohtori R. C. P. Cubbon (1994, s. 240-42) puoltaa amerikkalaisten lyijyliukoisuuden raja-arvojen tiukentamisvaatimuksia. Hänen mukaansa on syytä olla yleisesti huolestunut lyijyn käytöstä talous- ja kulutustavaroiden lasitepinnoissa sekä värillisen keramiikan koristekuvapinnoissa. Koska viime vuosien lääketieteelliset tutkimukset ovat osoittaneet, että myös hyvin alhaiset lyijymäärät ovat verenkierrossa terveydelle vaarallisia ja erityisesti vahingollisia lapsille. Cubbon’in mukaan on syytä yhä vielä puhua lyijyn haitallisuudesta keramiikan valmistuksessa, koska paljon julkisuudessa huomiota saaneissa tapauksissa useita aikuisia on sairastunut lyijymyrkytykseen italialaisista taideteollisuustuotteista. Näissä tuotteissa lyijypitoisuudet ylittivät amerikkalaisen FDA:n suosittamat raja-arvot (taulukko 23). Hänen mukaansa on syytä kyseenalaistaa kokonaan lyijyä sisältävien lasitteiden käyttö ruoka-astioiden lasitteena. (Cubbon 1994, s. 240-42)

Amerikkalaiset, eurooppalaiset ja japanilaiset ruoka-astioiden valmistajat järjestäytyivät liitoksi, jonka tavoitteena oli turvallinen keramiikka (”Coalition for Safe Ceramicware”). Heidän toimestaan selvitettiin aikaisempien ruokailutottumusten muutokset verrattuna nykyisiin ruokailu- ja juomatottumuksiin, sekä lisäksi tutkittiin astioiden käytön suhde tuotteen laatuun. Cubbon’in mukaan tuloksia tarkasteltaessa havaittiin, että amerikkalaisen FDA:n vaatimien lyijyliukoisuusrajojen muuttaminen oli tarpeellista ja niiden tiukentaminen vaikutti tarkoituksenmukaiselta kuluttajien suojaamiselta.

Aikaisemmin ei ole kaatimia luokiteltu eri ryhmään puhuttaessa säilytysastioista. Nykyisin kotitalouksissa säilytetään kaatimissa mehuja ja muita hapokkaita juomia enemmän kuin aikaisemmin. Taideteollisuustuotteina (craft potters) valmistetuissa kaatimissa on todettu sallitun liukoisuuden ylittäviä tapauksia. Raskaana olevia naisia kehoitetaan myös välttämään juomasta kahvia matalanpolton keramiikkamukeista ja kupeista (Cubbon 1994, s. 242).

Englantilainen standardi (British Standard) BS ja lainsäädäntö

Lyijyn enimmäismääristä tuotteissa ja materiaaleissa on säädetty erikseen englantilaisessa "Statutory Instrument" (SI) No 1241, joka on vuodelta 1975. Siinä käsitellään lasitetun keramiikkatuotteen turvallisuussäädökset ja siihen sisältyy myös Englannin lyijyliukoisuus standardi eli British Standard 4860, joka on samankaltainen kuin ISO Standard 6486. (Taylor 1986, s. 178-80)

Ruoan tai juoman kanssa kosketuksiin joutuvista lyijylasitetuotteiden pinnoista on säädetty testausmenetelmä ja raja-arvot lyijymäärille, jotka ilmoitetaan standardissa BS 4860 (taulukko 24). (Taylor 1986, s. 178-80) Standardin ensimmäisessä osassa käsitellään sallitut lyijyliukoisuuden raja-arvot ja toisessa osassa määritellään testausmenetelmä: Liukoisuus testataan 4 prosenttisella etikkahappoliuoksella, jolla täytetään avoin astia reunoja myöten. Vesi tasataan lasilevyllä. Näytettä seisoitetaan 24 tuntia pimeässä +19-24°C lämpötilassa (huoneen lämpötilassa) standardin mukaisesti. Keittoastioiden liukoisuudesta säädetään erikseen. Kannen kanssa kuumennetaan neljäprosenttisella etikkahapolla täytetty keittoastia 120°C lämpötilaan (+/-5°C), jossa sitä seisoitetaan 2 tuntia, ja lisätään etikkaliuosta ennen kuin annetaan seistä edelleen 22 tuntia. Etikkahappoliuokseen liuennut lyijyn määrä mitataan atomiabsorptiospektrofotometrillä.

Taulukko 24: Englantilaisen Standardin BS 4860 osassa I (SI 1241, 1975) ilmoitetut, lyijyn liukenevuusarvot (Taylor 1986, 178-80)

Keramiikkaesine	Sallittu lyijyn liukenevuus/yksikkö
Avoin astia (tilavuus 1100 ml tai yli)	2 mg/l
Avoin astia (tilavuus alle 1100 ml)	7 mg/l
Laakea astia	20 mg/l

British Standardia BS 4860 (1975) on tarkennettu vuonna 1984 Euroopan yhteisön direktiivin (European Community Council Directive) 84/500 mukaiseksi (taulukko 25), jonka asettamia lyijyliukoisuuden raja-arvoja noudatetaan. Englannissa käytetään British Standardia BS 5750 ja ISO 9000 standardia, jotka ovat molemmat vuodelta 1987. (Cubbon 1994, s. 242)

Taulukko 25: Euroopan yhteisön direktiivin 84/500 mukaiset lyijyliukoisuuden raja-arvot vuonna 1984 (Cubbon 1994, s. 241).

Ruokailuastia kategoriat	Lyijyliukoisuusarvot
Laakea vati, <= 25 mm syvä	0,8 mg/dm ²
Pienet astiat, jotka voi täyttää syvyys > 25 mm	4,0 mg/l
Keittoastiat ja säilytysastiat joiden tilavuus on >3l	1,5 mg/l

Keramiikan materiaaleista ja raaka-aineista ilmoitetaan Pottery Craft tuoteluetteloissa vuosina 1990-97. "Ministry of Education Administrative Memorandum No. 517, säädöksessä ilmoitettujen määräysten mukaan saa lyijyä sisältävistä valmisteista liueta lyijyä enintään 5 prosenttia. Keramiikkamateriaaleja välittävän yrityksen Potclays'in johtajana toimiva Harry Fraser (1998, s. 132-3) mainitsee kirjassaan, että englantilaisessa koulutuksessa ja jatko-opinnoissa käytetään töissä yhä vielä korkeita lyijypitoisuuksia sisältäviä raaka-lyijylasitteita tai muita lasitteita, jotka sisältävät suuria määriä liukenevaa lyijyä. Kaikkia koulutusyksiköjä on kehoitettu huomioimaan lainsäädäntöä ja noudattamaan sitä vastuuntuntoisesti. Lainsäädännössä määritellään kouluissa järjestetyissä keramiikkakursseissa raaka-aineiden ja materiaalien käyttö. Lyijyä sallitaan käyttää, mikäli lyijyn aiheuttamasta liukoisuusvaarasta on tiedotettu. Samoin lyijyä sisältävien raaka-aineiden käsittely- ja lasittamistilat sekä työvaatetus on tarkasti laissa määriteltä. Tehtaissa on erityissäädöksellä "The Pottery Health Special Regulations" kielletty vuodesta 1947 lähtien käyttämästä muita lasitteita kuin lyijyttömiä tai vähäliukoisia lyijylasitteita.

Cubbon'in mukaan Englanti on ottanut johtavan aseman kehitettäessä lasitteiden liukoisuutta koskevaa laatujärjestelmää Euroopassa. Stoke-on-Trent'issä on kehitetty keramiikkateollisuuden laatuluokitusjärjestelmä CICS (Ceramic Industry Certification Scheme Ltd), joka toimii yhdessä eurooppalaisen ja amerikkalaisen keramiikkateollisuuden kanssa. Ensimmäisen englantilaisen taloustavaroiden valmistuksen laatutodistuksen sai posliinitehdas Royal Dalton Stoke-on-Trentistä.

3.5.4 Liukoisuuden määrittäminen ja raja-arvot Suomessa

Suomessa lyijyliukoisuutta koskevaa lainsäädäntöä on kehitetty vähitellen. "Astioita on tutkittu vuodelta 1965 olevien määräysten mukaan. Lyijyä, sinkkiä ja kadmiumia saa yhteensä liueta enintään 0,6 milligrammaa kotitaloudessa käytetyn astian jokaista neliödesimetriä kohden" kertoo tarkastaja Aatos Länsisyrjä Kauppa- ja teollisuusministeriöstä (Helsingin Sanomat, 24. 2. 1972). Tarkastaja Länsisyrjän lausunnon kanssa samansuuntaista toteaa englantilainen Fraser (1998, s. 132-3) taidekeramiikan valmistajille suunnatussa teoksessaan, jonka ensimmäinen painos on vuodelta 1973 ja kirjan uusitussa painoksessa (1998) esiintyy sama liukoisuusraja-arvo, 0,6 milligrammaa. Fraser'in mukaan Suomessa suhtaudutaan kaikkein ankarimmin lyijyn, sinkin, kadmiumin ja antimonin, yhteiseen liukenevuuteen, joka saa olla enintään 0,6 milligrammaa neliödesimetriä kohti.

Suomi kuuluu International Standard Organization- testimenetelmien sopimusalueeseen. Elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvista yleisistä käyttö- ja kulutustarvikkeista siirtyvien metallien, lyijyn ja kadmiumin enimmäisraajat määritellään standardissa ISO 6486/1-2 esitetyllä menetelmällä, joka on vuodelta 1981. Testimenetelmän mukaan astioissa pidetään 4% etikkahappoliuosta huoneenlämpötilassa 24 tuntia. Liuksista mitataan metallipitoisuudet atomiabsorptiospektrofotometrillä.

Kauppa- ja Teollisuusministeriön (KTM) päätös 365/85 vuodelta 1985 on ECC:n direktiivin 84/500 mukainen, lyijynliukenevuusrajaksi pienistä kulhomuotoisista esineistä ilmoitetaan tällöin 4 milligramma litraa kohti (taulukko 25). KTM:n päätöksessä 365/85 elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvista keraamisista tarvikkeista sanotaan seuraavaa: "keraamisella tarvikkeella tarkoitetaan tarviketta, joka on tavallisesti valmistettu korkean savi- tai silikaattipitoisuuden omaavien epäorgaanisten aineiden seoksesta, johon on saatettu lisätä pieniä määriä orgaanisia aineita. Kyseiset tarvikkeet on ensin muotoiltu ja näin saatu muoto tehty pysyväksi polttamalla. Tarvikkeet voivat olla lasitettuja, emaloituja tai koristeltuja". Keraamisista tarvikkeista siirtyvän lyijyn määrien ei tule ylittää seuraavia rajoja:

Ryhmä 1: Tarvikkeet, joita ei voi täyttää nesteellä, sekä tarvikkeet, jotka voidaan täyttää nesteellä, mutta joiden sisäsyvyys mitattuna alhaisimmasta kohdasta yläreunan kautta kulkevaan tasoon, on enintään 25 mm: Pb 0,8 mg/dm².

Ryhmä 2: Kaikki muut tarvikkeet, jotka voidaan täyttää nesteellä: Pb 4,0 mg/l.

Ryhmä 3: Pakkaus- ja säilytysastiat, joiden tilavuus on suurempi kuin kolme litraa, sekä keittämiseen tarkoitettut tarvikkeet: Pb 1.5 mg/l.

Kauppa- ja teollisuusministeriö on tarkentanut määräykset EU-lainsäädännön mukaiseksi vuonna 1992. Viimeisen lyijyliukoisuuksia käsittelevän Elintarvikeviraston raportin, "Keraamiset astiat" 8/1998, mukaan noudatetaan KTM päätöksiä 267/1992 ja 268/1992. Raportissa 8/1998 esitetään tutkimustulos viimevuosina Suomessa myynnissä olevista koriste- ja käyttökeraamiikkatuotteista. Näytteet testataan edelleen ISO standardissa (ISO 6486/1-2) määritetyllä testausmenetelmällä. Tutkimusraportin 8/1998 mukaan näytteistä, joita ei voida täyttää nesteellä, tutkitaan liukoisuus upottamalla näyte tunnettuun määrään 4 %:sta etikkahappoliuosta. Näytteestä peitetään sopivalla suojakerroksella se pinnan osa-alue, joka ei ole tarkoitettu joutumaan kosketukseen elintarvikkeen kanssa. Tulokset ilmoitetaan milligrammaa neliödesimetriä kohti (vrt. taulukko 25: laakea vati 0,8 mg/dm²). KTM:n 267/1992 3§:n mukaan näistä esineistä siirtyvän lyijyn määrän ei tule ylittää raja-arvoa 0,8 mg/l. (Elintarvikeviraston raportti 8/1998) Suomessa tutkitaan myös ns. huuliraja juomiseen tarkoitetuista esineistä. Huulirajaksi on määritetty 2 cm:n korkuinen kaistale mukin ulkopintaa yläreunasta mitattuna. Testausmenetelmässä muki asetetaan ylösalaisin 4 %:een etikkahappoliuokseen siten, että vain ulkopinta tulee kosketuksiin etikkahapon kanssa. Muut osat suojataan. Näytteen koeaika on 24 tuntia, kuten muissakin testausmenetelmissä. Etikkahappoliuoksesta analysoidaan liuennut lyijymäärä, joka ilmoitetaan mg/dm² huulirajan pinta-alaa kohden. KTM:n päätöksen 268/1992 2§:n mukaan elintarvikkeen kanssa kosketukseen joutuvasta tarvikkeesta saa siirtyä pinnan neliödesimetriä kohti lyijyä enintään 0,5 mg. (Elintarvikeviraston raportti 8/1998)

3.5.5 Lyijyliukoisuuden seurannasta Suomessa

Suomessa toimi 1970-luvulla kymmenkunta savenvalajaa, jotka jatkoivat mestariltaan oppimaansa lasitteen valmistustapaa. Savenvalajien käyttämät lasitteet ovat olleet aina lyijylasitteita.

Ne ovat olleet aikoinaan niukkoja ja ohuita lasitekerroksia, siitä syystä vanhat tottumukset ovat olleet turvallisempia kuin nykyiset. Tämän päivän vaatimuksiin kuuluvat paksut ja kiiltävät lasitekerrokset. Kun lyijylasitteet sulivat erittäin ohuena kerroksena saven pinnassa, lyijyoksidimuodosti sidoksen piidioksidin kanssa saven rajapinnassa ja vähensi lyijyliukoisuutta käyttöastioissa (Hortling 1992). Koska Suomen savenvalajien työskentelytavat ovat suurelta osin ruotsalaisilta perittyjä, voidaan ehkä verrata keskenään suomalaisten ja ruotsalaisten savenvalajien elämäntapaa, jota Gunnar Lindqvist on kuvannut kirjassaan, "Krukor och fat - Svenkt krukmakeri under 400 år". Hän esittää, etteivät savenvalajat lyijyn käsittelystä huolimatta poikenneet terveydeltään muista käsityöläisistä. Heidän suvuissaan ilmeni kuitenkin pitkällä aikaperspektiivillä useammin sairaita jälkeläisiä verrattuna muiden käsityöalojen sukujen terveyteen. Sata vuotta sitten ajan tavan mukaan savenvalajamestarin leski nai usein nuoren kisällin, jotta verstaas säilyi suvussa. (Lindqvist 1981)

Käsittelen seuraavassa muutamien sanomalehtiartikkeleiden perusteella lyijyä terveydelle haitallisena ilmiönä. Päivälehdet tiedottavat lyijyn esiintymisestä ja haitallisuudesta nykyisin paljon laajemmin kuin esimerkiksi 1970-luvulla. Silloin keskityttiin vain lyijylasitteiden myrkyllisyydestien tuloksien julkistamiseen.

Helsingin Sanomien vuonna 1972 julkaiseman artikkelin otsikko on "Eräissä astioissa liikaa sinkkiä ja lyijyä". Se selventää terveystarkastajan esittämää vaatimusta siitä, että käyttöesineiden pohjaan on pantava pysyvä leima. Erityisesti määräys koski keramiikan valmistajia, joiden tuotteissa on todettu lyijyä yli sallitun määrän (Helsingin Sanomat 24. 2 1972).

"Eräistä suomalaisista ja ulkomaisista astioista liukenee liian suuria määriä lyijyä, sinkkiä ja kadmiumia. Viime vuoden lopussa Helsingissä tehtiin pistokoeluontoinen tutkimussarja, jossa havaittiin, että yli neljäsosa tutkituista esineistä ei täyttänyt vaatimuksia. Myrkyllisimpiä olivat eräät suomalaiset valmisteet. Astioita on tutkittu vuodelta 1965 olevien määräysten mukaan. Lyijyä, sinkkiä ja kadmiumia saa yhteensä liueta enintään 0.6 milligrammaa kotitaloudessa käytetyn astian jokaista neliödesimetriä kohden. Esim. kauppa- ja teollisuusministeriön Helsingin kaupungin terveydellisten tutkimusten laboratoriossa teettämässä tutkimuksessa joulun alla oli mukana 39 keramiikka- ja emaliastiaa. Joukossa oli kymmenen sellaista, joista lähti liikaa myrkyä, kertoo tarkastaja Aatos Länsisyrjä ministeriöstä. Vaarallisten joukossa oli suomalaisia saviastioita.

Kahdesta suomalaisesta astiasta liukenee huomattavasti enemmän lyijyä kuin muista, jopa monikymmenkertaisesti. Hylätyistä astioista lähti 11 milligrammaa, 72 milligrammaa ja 3,9 milligrammaa lyijyä neliödesimetriä kohden. Elintarvikkeiden kanssa kosketuksiin joutuvia astioita pyritään tarkkailemaan tiukasti. Ennakkotarkastuspakkoa ei ole, mutta maahantuojaan ollaan yhteydessä ja suomalaisten valmistajien oletetaan tuntevan lain määräykset. Kauppojen hyllyiltä otetaan esineitä pistokokeita varten, ja kiellettäviä esineitä löytyy kaupoista usein. Varsinkin joulun alla, kun paljon tavaraa tulee kauppoihin, kannattaa tutkimuksia tehdä. Kun vaarallinen astia löytyy, otetaan yhteyttä maahantuojaan tai valmistajaan ja määrätään esine poistettavaksi myynnistä kaikkialla Suomessa. Sairastumisia ei ole todettu. Kieltäminen on varotoimi sen varalta, että astiasta ajan mittaan keräytyisi myrkyä käyttäjään.

Saviastioita tekevät Suomessa pienyrittäjät, joita on Suomessa kolmisenkymmentä. Savenvalajia on lähinnä Länsi-Suomessa sekä Hämeenlinnan, Riihimäen ja Karhulan seuduilla. Viranomaisten on joskus vaikea jäljittää valmistajia astioiden perusteella, koska merkinnät niissä ovat epäselviä.

1960-luvun alussa ammatin harjoittaminen kiellettiin eräiltä savenvalajilta, kunnes he keksivät paremman lasitusmenetelmän. Savenvalajat tietävät myrkkymääräykset, joskin jotkut pitävät ministeriötä turhan tarkkana. Itse he eivät voi myrkkymääriä tutkia, mutta toteavat, ettei kukaan ole vielä sairastunut ja ettei kaikkia astioita pidä käyttää ruokailuun. Ministeriön määräyksestä he joutuvat merkitsemään lähtemättömällä maalilla sanan ”koriste-esine” jokaisen esineen pohjaan, joka on todettu valmistetuksi vaarallisella lasituksella.” (Helsingin Sanomat, 24. 2 1972)

Savenvalajan tuotteiden lyijyliukoisuuden kontrollointia ja elintarvikelainsäätöä tarkastellaan tässä työssä yhden esimerkin välityksellä. Ruotsalainen toimittaja Anja Notini keräsi tietoja keramiikan valmistuksesta kirjaansa varten. Hän haastatteli 43:a eurooppalaista, oman maansa perinteistä savenvalajatradiitiota noudattavaa mestaria 12:ta eri maasta. Suomalaisena edustajana oli savenvalaja Jorma Haapala (synt. 1935) Mellilästä, Forssan läheltä. Haapala kertoi Notinille terveystarkastajan käynnistä saviverstaallaan seuraavaa ”Vuonna 1976 tuli laki Suomeen, missä kiellettiin vanha lyijymäärä lasituksissa. ”Terveystarkastaja tuli - mutta hän sanoi, että tällainen lainsäädäntö on naurettavaa, koska sitä saa niin paljon lyijyä autojen pakokaasuista ja se on sallittua. Mutta, hänen oli pakko noudattaa lakia, ja me ratkaisimme tilanteen sopivalla tavalla. Päätimme, että kirjoittaisin EI RUOKAAN pohjaan - niin voin jatkaa kuten tavallisesti...” (Notini 1985, s. 44)



Kuva 11. Savenvalaja Jorma Haapala istuu potkudreijansa päällä verstaassaan Mellilässä vuonna 1988. Kuva Airi Hortling

Tapasin Jorma Haapalan Mellilässä verstaassaan 1980-luvun lopussa ja hän valmisti savenvalajien puurokulhoja yhä edelleen erikokoisina ja muita perinteisiä esinemuotoja (kuva 11). Yhä edelleen Haapalan työhuoneen pöydällä olevien saviruukkujen pohjiin oli selkeästi näkyen painettu leima ”ei ruokaan”. Savenvalajatradiition mukaisesti lasitettua ruokailuun tarkoitettua kulhoa ei edelleenkään saanut lyijyliukoisuuden takia käyttää ateriointiin. Eikä Haapala ollut halukas muuttamaan mestariltaan perimäänsä lasitteen traditiota ja raaka-aineseosta. Haapala oli vuosien varrella tottunut leimaamaan kiellolla astiansa pohjat. Savenvalajamestari ilmaisi tyytyväisyytensä ruukkuihinsa: ”Tuotteet menevät hetkessä kaupaksi markkinoilla pohjan leimasta huolimatta. Ostajia riittää niin paljon kuin vain ehtii valmistaa” (Haapala 1988)²³.

Lyijymyrkyllisyyteen suhtautuminen ja asian käsittely muuttui lehdistössä 1970-luvulla. Ammattilaiset alkoivat keskustella. Lyijymyrkyllisyys, sen toteaminen ja testaustulosten kommentointi ammattilaisten taholta olivat merkittäviä kannanottoja. Vastaavaa keramiikan lasitteiden myrkyllisyyttä koskevaa kirjoittelua ei ole ilmennyt enää myöhemmin. Median välittämää tietoa voidaan tulkita eri tavoin, joko kuluttajaa varoittavana ja tuotteen ominaisuuksista tiedottavana, tai epäilyjä synnyttävänä hälynä, sekä ammattiin koulutettujen ja kouluttamattomien välisenä kiistelynä. Suomalaisten valmistajien lyijylasitteiden lyijypitoisuuksia tutkittiin 1970-luvulla. Raja-arvojen ylityksiä ja lasitettujen esineiden myrkyllisyyttä kommentoitiin sanomalehdissä. Aikakauslehtien mielipidepalstoilla puolestaan julkaistiin valistusmielisiä kirjoituksia lyijylasitetuista keramiikkatuotteista. Aloittaessani vastavalmistuneena opettajana, luin etikkahapolla testaamisesta kotioiloissa, osatakseni vastata opiskelijoiden kysymyksiin.

Muutaman lehtiartikkelin kautta voidaan nähdä sen informaation sävy jolla tietoa lyijylasitetusta keramiikasta vuosilta 1976, 1977 ja 1978 annettiin. Artikkelit ovat säästyneet Kyllikki Salmenhaaran toimesta, joka toimi vuosien 1963-1981 välisenä aikana Taideteollisen oppilaitoksen, ja vuodesta 1973 lähtien korkeakoulun keramiikkaosaston yliopettajana ja taiteilijaprofessorina sekä alasta vastaavana asiantuntijana. (Salmenhaara 1983) Esimerkiksi Uudesta Suomesta löytyy 8. päivänä syyskuuta 1976 otsikko ”Uusi tullilaboratorio korjaa tilannetta - Elintarvikevalvontamme kärsii resurssipulasta”.

”Tullilaboratorion erään tärkeän tutkimuskohteen muodostavat keraamiset ruokailuastiat. Huonon lasituksen seurauksena astioiden koristekuviosta on todettu liukenevan myrkyllisiä raskasmetalleja, lähinnä lyijyä ja kadmiumia. Elintarvikeasetus määrittelee rajat niiden suurimmalle sallitulle liukoisuudelle. Vuosina 1974-75 tullilaboratoriossa tutkittiin 659 ruokailuastianäytettä. Niistä todettiin elintarvikeasetuksen vastaisiksi 17 prosenttia eli 114 näytettä. Hylättyjen astioiden hyllykössä tullilaboratorion tiloissa on esineitä sellaisistakin maista, joiden keraamisen teollisuuden pitäisi perinteisesti olla korkeatasoista.” (Uusi Suomi 8. 9. 1976)

Taideteollisessa oppilaitoksessa ja korkeakoulussa ammatillisen koulutuksen saaneet keraamikot sekä alan järjestö Teollisuustaitteen Liitto Ornamo ry lähtivät selvittämään lyijyliukoisuutta keraamisissa käyttöesineissä vuonna 1977. Ornamo teetti lasitetutkimuksen Valtion Teknillisen Tutkimuslaitoksen Elintarvikelaboratoriossa. Näyttää siltä, että tutkimuksessa mukana olleet 20 ammattilaista halusivat puhdistautua epäilyiltä ja leimautumiselta lyijyliukoisten tuotteiden valmistajiksi. ”Ornamon kaikki tutkitut keraamiset käyttöastiat täyttivät lyijyn suhteen elintarvikeasetuksen vaatimukset” (Kotiteollisuus 4/1977). Selvitystä huomioitiin lehdistössä ja sitä käsiteltiin kolmessa artikkelissa eri lehdissä. ”Studiokeramiikka on turvallista, Ornamo teetti tutkimuksen”, otsikoitiin Helsingin Sanomissa kesäkuun ensimmäisenä päivänä vuonna 1977 (lainaus tekstissä). Samaa tiedotetta käsiteltiin myös Uudessa Suomessa heinäkuun 3. päivänä sekä Kotiteollisuus lehden 4. numerossa.

”Valtion teknillisen tutkimuslaitoksen testit ovat varmistaneet, että ammattitaidolla tehty kotimainen studiokeramiikka on turvallista ja myrkytöntä käyttötavaraa. Keramiikan turvallisuustekijöistä ei tavallinen kuluttaja liene täysin perillä. Toinen hyväksyy ulkomaisen matkamuiston salaattiastiakseen sen enempää lyijypitoisuuksia miettimättä, kun taas toinen ei uskalla käyttää käsin tehtyä keramiikkaa ruoka-astiona lainkaan.”

“Tutkimukseen osallistui 20 taiteilijaa, jotka kaikki valmistavat studiokeramiikkaa. Tutkimustulokset osoittivat ammattitaitoisten keraamikkojen tuotteet täysin turvallisiksi. Suomalaiset keraamisia talousastioita koskevat turvallisuusnormit ovat erittäin ankarat, mutta kaikki näytteet läpäisivät tutkimuksen selvästi, toteaa Teollisuustaitteen Liitto Ornamo. Kotimaisen käyttökeramiikan laatutaso johtuu ammattijärjestön mielestä ennen kaikkea keramiikan tekijöiden perusteellisesta koulutuksesta Taideteollisessa korkeakoulussa. Korkeassa, 1200-1300 asteen, lämpötilassa poltettavan ns. kiveistavaran lasitus ei sisällä liukenevia myrkyllisiä aineita. Yhtä turvallinen lasitus saadaan punasavisille tuotteille noin tuhannen asteen lämpötilassa käyttämällä kemialliselta koostumukseltaan oikeata lasitetta. Tämän koulutetut keraamikot osaavat, Ornamo toteaa.” (Helsingin Sanomat 1. 6 1977)

Uusi Suomi julkaisee kirjoituksen Ornamon teettämästä tutkimuksesta otsikolla “Matkamuistokulhot jopa hengenvaarallisia”. Matkamuistona tuodun astian käyttäminen esimerkiksi salaattiasiana voi olla suorastaan hengenvaarallista, sillä astiasta saattaa liueta ns. raskasmetalleja, kadmiumia, lyijyä, ja antimonia, jotka voivat aiheuttaa vakavia myrkytystiloja varoittaa ylitarkastaja Pekka Lehto Elinkeinohallituksesta. - Kotimaista studiokeramiikkaa sen sijaan voi käyttää melko turvallisin mielin myös ruoka-astioina. Viime keväänä Teollisuustaitteenliitto Ornamon keramiikkataiteilijat tutkituttivat tuotteitaan VTT:llä.” (Uusi Suomi 3. 7 1977)

“Kotimaisen käyttökeramiikan laatutaso johtuu ennen kaikkea keramiikan tekijöiden perusteellisesta koulutuksesta. Myös käytetyt raaka-aineet on tarkoin tutkittu, lasitukset valmistettu täsmälleen kemiallisten kaavojen mukaisesti ja tuotteet on poltettu riittävän korkeassa lämpötilassa. Yhtä turvallinen kuin korkean lämpötilan lasitus saadaan punasavisille tuotteille varsin korkeassa noin 1000°C polttolämpötilassa käyttämällä kemialliselta koostumukseltaan oikeaa lasitetta. Tämän koulutetut keraamikot osaavat.”

“Myös kuluttajan itsensä on valvottava astioita. Astiaa ostettaessa tai sitä käytettäessä on syytä kiinnittää huomiota seuraaviin asioihin:

- Astiasta ei saa lähteä vierasta hajua tai makua elintarvikkeeseen.
- Siitä ei saa myöskään liueta väriä. Lasituksen tulee olla ehjä, se ei saa säröillä.
- Astiaa tai konetta saa käyttää ainoastaan sille tarkoitettuun tehtävään.

Mikäli suinkin on aihetta epäillä, että ruoka-astia ei täytä sille asetettuja vaatimuksia, se on parasta siirtää sovinnulla koriste-esineeksi tai ottaa yhteys paikalliseen elintarvike-valvonta viranomaiseen, jotta kotimaassa ostetuista astioista voidaan tarvittaessa suorittaa lisätutkimuksia.” (Uusi Suomi 3. 7 1977)

Ornamoon kuuluneiden ammattilaisten teettämän lyijytutkimuksen jälkeen seuraavana vuonna maaliskuussa kirjoittaa Helsingin Sanomat Elinkeinohallituksen keramiikkaesineiden myrkyllisyyttä koskevasta tutkimuksesta, joka oli tehty syyskaudella 1977. Lehdessä tiedotettiin, että Elinkeinohallitus oli julkaissut tutkimuksen suomalaisten valmistajien saviastioista. Tutkimus koostui 60 erilaisesta saviastianäytteestä 25 tekijältä. Näytteistä selvitettiin sinkki-, lyijy- ja kadmiumpitoisuudet. Julkaistussa tutkimuksessa ilmeni, että 13 valmistajan tuotteet eivät täyttäneet laatuvaatimuksia. Läänien elintarvikeviranomaiset ottivat yhteyttä valmistajiin ja sopivat heidän kanssaan, että heikkolaatuisiin, lyijyliukoisiin tuotteisiin lisättäisiin pysyvällä tavalla merkintä “koristekäyttöön”. Elinkeinotoimiston tutkimussuunnittelija Pirjo-Liisa Penttilä myöntää artikkelissa, että markkinoilla voi vielä liikkua astioita, joissa tätä merkintää ei ole.

Hän kehottaa huolestunutta Suomen Keraamikkojen järjestöä tekemään elinkeinohallitukselle esityksen vaatimuksistaan suomalaisten saviastioiden laadun parantamiseksi. Helsingin Sanomien artikkeli alkoi ”Suomen Keraamikat: Saviastioiden myrkyt tiukkaan valvontaan. Seitsemän savipajan järjestö, Suomen Keraamikat, vaatii lyijy-yhdisteiden käyttöä lasitteissa luvanvaraiseksi.” (Helsingin Sanomat 21.3 1978).

Keramiikan valmistus alkoi lisääntyä Suomessa 1970-luvun loppupuolella. Eri myyntipisteitä ilmaantui pääteiden varsiin ja yrityksiä perustivat sekä alalle koulutetut että keramiikan valmistuksen itseoppineet, esimerkiksi kaupallisen koulutuksen saaneet henkilöt. Keramiikan raaka-aineiden helpompi saatavuus maahantuontiyritysten toiminnan alkaessa edisti yrittäjien valmiuksia. Keramiikkatuotteiden laatukilpailussa käytettiin hyväksi lyijylasitteiden myrkyllisyyden problematiikkaa. Helsingin Sanomien kirjoituksessa korostettiin keraamikkojen ammattitaitoa ja lyijylasitteiden tiedonhallintaa. Seitsemän verstaan järjestö vaati raaka-aineiden saannin vaikeuttamista ja erityisesti lyijy-yhdisteiden luvanvaraista hankintaa. Artikkelissa Suomen Keraamikat ovat huolestuneita alati kasvavasta harrastajajoukosta, jonka saama suomenkielinen tieto on kovin vähäistä ja osin harhaanjohtavaa. Kysymys on pelkästään ammattitaidosta, todetaan artikkelissa. (Helsingin Sanomat 21. 3 1978)

”Kun ei ammattitaitoa saada vaatimusten tasolle, on materiaalin saantia vaikeutettava. Tietoa alalta on yllin kyllin. Vuosisadan vaihteesta saakka on ollut ostettavissa myös myrkyttämiä lasitevaihtoehtoja.” (Helsingin Sanomat 21. 3 1978)

Yllä olevaan opetusarkistosta löytyneeseen artikkeliin on tehty reunahuomautus Salmenhaaran käsialalla. Hän on vetänyt palstan reunaan viivan ja piirtänyt kysymysmerkin kohdalle ”suomenkielinen tieto on kovin vähäistä ja osin harhaanjohtavaa” (Helsingin Sanomat 21. 3 1978). Suomenkielellä kirjoitettua lyijylasitetietoutta oli julkaistu ja ollut saatavilla jo usean vuoden ajan Salmenhaaran kirjoittamassa oppikirjassa, joka oli ilmestynyt keväällä 1974.

Keramiikkatuotteiden lyijyliukoisuuden seuranta ei näytä kehittyneen Suomessa viranomaisten ylläpitämäksi systemaattiseksi tilastotiedon keruuksi. Syy lieenee siinä, että pientuotantotasolla lyijylasitteita käyttäviä keramiikan valmistajia on suhteellisen vähän, vain muutamia, verrattuna korkeanpolton kivitavaratuotteiden valmistajiin. Lyijyliukoisuuden tarkistus ei ole keramiikan valmistajiin kohdistettua jatkuvaa kontrollointia, vaan silloin tällöin tehtyjä pistokokeita. Myynnissä olevien lyijyliukoisten tuotteiden joutuminen viranomaisten lyijyttestaukseen vaikuttaa käytännössä sattumalta. Suomalaisten valmistajien keramiikkatuotteissa liiallisen lyijyn määrän toteaminen alkaa olla harvinaista. Todetun esiintymisen perusteella voidaan olettaa, että nykyisin Suomessa valmistajien valistuneisuus on kohtalaisen hyvä ja korkeanpolton keramiikkaesineitä valmistetaan määrällisesti enemmän kuin matalanpolton lyijypitoisia tuotteita.

Taideteollisen korkeakoulun koulutuskeskuksen ja Keramiikka- ja lasiteiden laitoksen järjestämällä koulutuspäivillä, vuonna 1992, piti Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen tutkija, Helena Liukkonen-Lilja esitelmän ”Raskasmetallien esiintymisestä ja testaamisesta”. Koulutuspäivän teema oli ”Terveydelle vaaralliset aineet keramiikassa”. VTT:n

elintarvikelaboratorion tutkimista näytteistä hän totesi keraamisten astioiden lyijyliukoisuudesta, että hylättyjen näytteiden määrä on asteittain vähentynyt verrattaessa edeltäneisiin vuosikymmeniin. Tutkituista näytteistä oli 1970-luvulla hylättyjä noin 30 %. Vuonna 1982 hylättiin noin 16 %, samana vuonna tutkituista matkamuistoista hylättiin 12-37 %. Ulkomaisista tuotteista hylättiin 18 % vuonna 1987. Kaikista vuoden aikana tutkituista näytteistä lyijyn enimmäismääräksi kohosi 1700 milligrammaa litraa kohti. Vuonna 1988 tutkituista hylättiin 5-10 %. (Liukkonen-Lilja 1992)

Tutkija Liukkonen-Liljan mukaan saviastioiden raskasmetallikartoitus tehtiin matalanpolton keramiikkavalmisteista kunnallisten laboratorioden toimesta koko Suomen osalta vuosina 1982-87. Tutkittuja näytteitä oli yhteensä 348 kappaletta, joista hylättyjä oli yhteensä 34 kappaletta 9,8 %. Taulukossa 26 ilmenee tutkittujen näytteiden määrä suhteessa hylättyjen määrään. Näytteiden luettelointi perustuu vanhaan läänijakoon.

Taulukko 26: Suomalaisen saviastioiden raskasmetallit vv.1982-1987 (VTT, Liukkonen-Lilja 1992)

Lääni	Tutkittu näyte kpl	Hylätty näyte kpl	Hylkäysmäärä %
Uudenmaan-	42	2	4,2
Turun ja Porin-	30	2	6,7
Hämeen-	84	9	10,7
Kymen-	30	6	20
Mikkelin-	17	0	0
Kuopion-	70	11	15,7
Pohjois-Karjalan-	28	2	7,1
Vaasan-	22	0	0
Keski-Suomen-	10	2	20
Oulun-	15	0	0
Yhteensä	348	34	9,8

Lainaan VTT:n tutkijan Liukkonen-Liljan omia sanoja: “En muista yhtään tapausta kuluneen 20 vuoden aikana, että valmistaja olisi itse tutkituttanut tuotteensa.” Hän toteaa edelleen: “Paikallisilta terveystarkastajilta saa tietoa lyijyliukoisuustutkimuksista. Kuitenkin ani harvoin otetaan yhteyttä ja pyydetään tutkimusta valmistajan taholta.” Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen elintarvikelaboratorion raskasmetallinäytteiden osa-alueelta on lyijyliukoisuuden määrittäminen lasitteista ollut viime vuosina vähäistä, toteaa tutkija Helena Liukkonen-Lilja (1998). Hän toteaa lisäksi, että lyijyttömään polttoaineeseen siirtyminen on vähentänyt raja-arvoja ylittävien näytteiden määriä. Keraamisten tuotteiden kohdalla hänen tietoonsa ei viime aikoina ole tullut ylittäviä tapauksia. (Liukkonen-Lilja 1998) Selvitin eri tutkimuslaitoksien asiantuntijoilta ja virkamiehiltä lyijyliukoisuuden esiintymistä suomalaisissa keramiikkatuotteissa keväällä vuonna 1998.

Tutkimustyöni aineiston keruun aikana oli tapahtunut EU:hun liittymisen aiheuttamia muutoksia. Eri tutkijoilta sain lyijylasitteen lyijyliukoisuuden tutkimuksen tärkeydestä myönteisiä ja

kannustavia kommentteja aiheen tärkeydestä, mutta meneillään olevista ajankohtaisista tutkimustapauksista sain vain varovaisia vastauksia.

EU:n rajojen sisälle tulleita keramiikkatuotteita voidaan tutkia joko kunnallisella sektorilla tai tullilaboratorion toimesta satunnaisesti, kertoo Tullilaboratorion jaostonjohtaja Partanen. Hänen vastuullaan on kulutustavaroiden osalta lyijyn, kadmiumin, nikkelin, ja kromin määritykset astioista (Partanen 1998 ja Tullilaboratorio 1997a). Tutkimuksissa raskasmetalliesiintymiä, kuten lyijyä ja kadmiumia, löytyy enenevinä määrinä. Sallitut raja-arvot ylittyvät yhä useammin keramiikan koristamisessa käytetyistä väreistä kuin varsinaisesti keramiikkatuotetta peittävästä lasitekerroksesta. Sesonkiluonteista halpamyyntikeramiikkaa tutkitaan pistokokein. Partasen mukaan Tullilaboratorion tutkittavina olleista näytteistä ilmenee, että viime vuosina on sekä lyijyä että muita raskasmetalleja ylittäviä arvoja noussut esiin vain tuotteista, jotka ovat tulleet myyntiin joko Suomen lähialueiden tuntumasta (Partanen 1998).

EU:n jäsenmaat veloitetaan tutkimaan EU:n rajan ylittävät keramiikkatuotteet, jolloin EU:n sisäpuolella pistokokeet ovat vain satunnaisia ja niitä tehdään kunkin maan Elintarvikeviraston ja Kuluttajaviraston toimesta. Tullilaboratorio on FINAS'in (Mittatekniikan keskus) akkreditoima testauslaboratorio, jonka pätevyysalue kattaa kulutustavaroiden testauksen osalta lyijyn, kadmiumin, nikkelin ja kromin määrityksen. (Tullilaboratorio 1997a ja 1998).

Yhä edelleen elintarvikeviraston ja kuntien toimesta tehdään Suomessa käsityömaisesti valmistetuista keramiikkatuotteista joitakin satunnaisia liukoisuuksien selvityksiä. Esimerkiksi Länsi-Suomen lääninhallituksesta ylitarkastaja Raimo Isakssonin (1998) toimesta selvitettiin yksittäisinä pistokokeina vuoden 1998 aikana läänin kunnista 21 näytettä ja 29 muuta näytettä, jotka olivat tuotu Suomeen joko EU:n alueelta tai muualta. Tutkimustulokset on julkaistu Elintarvikeviraston julkaisussa 8 vuonna 1998. Näytteistä selvitettiin lyijyn liukeneminen kauppa- ja teollisuusministeriön (KTM päätökset 267/1992 ja 268/1992) lainsäädännön mukaisella menetelmällä. Raportin mukaan näistä 50:stä näytteestä todetut lyijy- ja kadmiumpitoisuudet olivat joko alle havaintorajan tai pitoisuudet olivat hyvin pieniä. Kolmesta näytteestä löytyi huomautettavaa ja näistä kaksi huomautusta koski lyijyä. Yhdessä näytteessä lyijypitoisuus kohosi 6,5 milligrammaa litraa kohden, kun sallittu raja on 4,0 milligrammaa litraa kohti. Toinen lyijyä koskeva huomautus oli rajatapaus. Se oli elintarvikemääräysten mukainen, mutta ainoastaan lapsille tarkoitettuna se ei täyttänyt määräyksiä. Kaikista tutkituista näytteistä 11 tapauksessa todettiin esiintyvän lyijyä, mutta pitoisuus oli alle havaintorajan. (Elintarvikevirasto 8/1998)

3.6 LYIJY IHMISEN ELINYMPÄRISTÖSSÄ

Tällä vuosikymmenellä lyijyn vaikutus ihmisen elinympäristössä tiedostetaan laajemmin kuin aikoinaan savenvalajien lyijylasitteen aiheuttama liukoisuus. Lyijy kulkeutuu elimistöön pääasiassa hengitysteiden, mutta osittain myös ruoansulatusteiden kautta ja vähäisessä määrin ihon kautta. Höyryinä kaikki lyijy-yhdisteet imeytyvät helposti keuhkojen kautta vereen.

Elimistöön joutunut lyijy varastoituu etupäässä luihin, osa kiertää veressä ja poistuu munuaisten ja suoliston kautta. Luihin varastoitunut lyijy ei poistu normaalin kuonanerityksen myötä vuosienkaan kuluessa, ja se voi aiheuttaa myrkytysoireita, vaikka asianomainen ei olisi pitkään aikaan ollut lyijyn kanssa missään tekemisissä. (Noro 1964, s. 88-89).

Lyijyn haitta tiedostetaan nykyisin laajasti vaikuttavana, koska lyijy on mukana ihmisen elinympäristössä. Ravinteissa ja niiden pakkauksissa, sekä polttoaineissa se koskettaa sekä aikuista että lasta. Elimistöön päivittäin taltioituva lyijyn määrä kumuloituu ja vaikuttaa kokonaismääränä, jota voidaan haluttaessa seurata mittaamalla ihmisistä viikoittainen saanti. Lyijy vaikuttaa ihmiseen myrkyllisesti riippumatta siitä, miten lyijy joutuu kehoon, jossa aiheutuu myrkytys.

Elintarvikkeisiin lyijyä joutuu ilmasta, teollisuudesta ja liikenteestä. Ilmasta laskeutuva lyijy kerääntyy sieniin sekä eläinten että kalojen sisäelimiin. Helsingin Sanomat otsikoi alkuvuodesta 1998: "Helsingin sisälahtien kalat ja saaliit parantuneet".

"Kaupungin ympäristökeskus on tutkinut vuosina 1994-1996 pyydystettyjä kaloja. Ne napattiin Vanhankaupunginselältä, Laajalahdesta, Vartiokylänlahdesta. Yhteensä tutkittiin 30 kuhaa, ahventa ja haukea. Kalojen lyijyn, kadmiumin, elohopean ja PCB- pitoisuudet tutkittiin. Löydetty pitoisuudet eivät yleensä ylitä ohjearvoja" (Helsingin Sanomat 2. 2 1998).

Suomessa Asetuksessa 393/87, Elintarvikkeiden vieraista aineista, määritellään tavallisimpien raskasmetallien enimmäismäärät, jotka ovat sallittuja elintarvikkeissa. Elintarvikelainsäädännön mukaisesti seurataan lyijyn saantia ravinnosta eri maissa. Tavallisimpien raskasmetallien: elohopea, kadmium, kupari, lyijy, tina, sallitut enimmäismäärät on määritetty elintarvikekohtaisesti. Elohopeaa esiintyy kaloissa, äyriäisissä ja simpukoissa. Kuparia on hedelmissä, vihanneksissa ja ruokaöljyssä. Tinaa joutuu elintarvikkeisiin peltipakkauksista. (Liukkonen-Lilja 1992)

"Viime vuosina on tapahtunut ilahduttavaa kehitystä. Lyijyn vaikutus tunnetaan hyvin biologisesti vaikuttavana tapahtumana. Lyijyn haittavaikutuksia käsittelevistä tutkimusjulkaisuista on pikemminkin runsaudenpula kuin päinvastoin" toteaa lyijyn aiheuttamia pitkäaikaisvaikutteisia sairauksia tutkiva erikoislääkäri Vesa Riihimäki Työterveyslaitokselta. Lyijyn kumuloitumista ihmisissä seurataan verestä, ja riippumatta siitä, miten ihminen saa lyijymäärän, vaikuttaa se ihmisen kehoon. Vaikutus on sama, olipa kyseessä keramiikkaesineen pinnasta saatu lyijy tai bensiniistä vapautuva lyijytetraetyyli. (Riihimäki 1998)

Käytännön tasolla ihmisen ympäristössä esiintyvä lyijy vaikuttaa elimistöön ja taltioituu päivittäis- tai viikoittaisannoksina. Tätä arvioidaan viikoittaisena keräytymänä ihmisessä, jossa se on pitkäaikaisvaikutteinen. Lyijyn saantia ravinnosta mitataan WHO:n (World Health Organization) alaisen FAO:n (Food and Agricultural Organization of United Nations) asiantuntijakomitean antaman suositusarvon mukaan.

Viikoittaisannos, (Provisional Tolerable Weekly Intake) on 0,05 mg ruumiinpainokiloa kohden. Lyijyn saannin enimmäisraja-arvona 60 kg:n painoiselle aikuiselle pidetään 3 mg eli 3000 mikrogrammaa (μg) viikon pituisen jakson aikana. Päivän saanti on 0,43 mg eli 430 μg . Vastaavasti lyijyn saannin enimmäisarvo on 1 mg 20 kg:n painoiselle lapselle viikon aikana ja päivässä 0,14 mg (140 μg).

Suomessa elintarvikkeiden lyijypitoisuuksia seurataan Elintarvikeviraston toimesta ja tutkitaan mm. Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen laboratoriossa. Lyijyn saantia ravinnosta maittain on selvitetty 1980-luvulla. Selvityksen tuloksena lyijyä saa ravinnossa 60-kiloinen aikuinen päivässä Suomessa 42 μg , Ruotsissa 27-36 μg , Sveitsissä 25 μg , Saksassa 60 μg ja Belgiassa 96 μg . Luvut ovat suhteessa valtioiden teollistumisasteeseen. Elintarvikkeista vihannekset, hedelmät ja juomat saavat sisältää lyijyä enimmäismäärän 0,3 milligrammaa litraa kohti, sekä peltipäälyksiin pakatut säilykkeet 1,0 milligrammaa litraa kohti. (Liukkonen-Lilja 1992) Tullilaboratorio tutkii jatkuvasti elintarvikkeiden eri pitoisuuksia ja palauttaa vuosittain vihanneksia, hedelmiä, marjoja jne. liian suurien jäämien takia. Palautuksen syynä on harvemmin ollut lyijy, ilmenee tullilaboratorion viime vuosien vuosikertomuksista.

Ihmiselle vaarallinen ja ympäristöä uhkaava lyijyn myrkyllisyys yhdistetään usein julkisessa keskustelussa vanhoihin savenvalajien puurokulhoihin ja lyijypitoiseen polttoaineeseen. Muihin raskasmetalleihin suhtaudutaan julkisuudessa neutraalimmin kuin lyijyyn. Sen vaarallisuuden informointi ymmärretään. Lyijyn myrkyllisyyden käsittely näyttää saavan mediassa julkisuutta. Informoinnin ohella saatetaan otsikoinnilla haluta vaikuttaa suuren yleisön herättämiseksi joitakin muita hankkeita kohtaan. Lyijy on yhä sana, johon välittömästi reagoidaan ja joka ei jätä neutraaliksi. Lyijyn tuoma uhka on siirtynyt kuluttajatasolta etäämmälle ja laajempaan yhteiskunnalliseen kontekstiin. Ongelmaa käsitellään kokonaisvaltaisempana yhteiskunnan vastuuongelmana kuin yksittäisen keramiikkatarvikkeen lasitepinnan aiheuttamana kuluttajaongelmana. Asian käsittelytapaan on saattanut vaikuttaa yleisesti lisääntyneen ympäristötiedotuksen laajeneminen ja osallisuus EU:ssa. Ympäristössä esiintyy jatkuvasti lyijyä pieninä määrinä. Lyijymääriä mitattaessa on pystytty osoittamaan, että usean vuoden aikana on tapahtunut kehitystä lyijyn vähentymiseen päin. Lainsäädäntöä kiristämällä on pitoisuuksia saatu vähentämään. Myös asenteet ovat muuttuneet. Median suhtautuminen lyijymyrkyllisyyteen ja ympäristöongelmiin on tiedottavaa eikä ei provosoivaa. Lyijyhaitasta puhutaan julkisuudessa yleensä avoimemmin kuin ennen.

Lyijyä joutui 1980-luvulla ympäristöön liikenteen polttoaineista ja siirryttäessä asteittain lyijyttömään bensiiniin on lyijymäärien todettu alentuneen 1990-luvulla. Helsingin Sanomat kirjoitti Metlan tekemästä metsäsammalten raskasmetallitutkimuksesta Kotimaa-osastossa marraskuussa 1996: "Raskasmetallien laskeuma vähentynyt merkittävästi".

"Raskasmetallien leviäminen ympäristöön on vähentynyt merkittävästi vuosina 1985-1995. Myrkyllisimpien raskasmetallien, kuten lyijyn määrä on vähentynyt 60 prosenttia ja kadmiumin 51 prosenttia. Metsäntutkimuslaitos (Metla) selvitti raskasmetallilaskeumaa metsäsammalista eri puolille Suomea perustetuilta 3009 koealalta. Yksittäisiä sammalnäytteitä käsiteltiin puoli miljoonaa. Tutkimus liittyy lähes koko Euroopan kattavaan raskasmetallitutkimukseen. Sammal on hyvä saastemittari, koska se ottaa ravintonsa sadevedestä.

Suomen tutkimus on jatkoa 1985 tehdylle selvitykselle, jossa mitattiin vuosikymmenen alun raskasmetallilaskeumaa. Etenkin lyijyn määrän pienentyminen yllätti tutkijat. Etelärannikko on ollut Suomen lyijypitoisin vyöhyke. Lyijyn määrää luonnossa on vähentänyt muun muassa lyijyttömään polttoaineeseen siirtyminen. Oulun Aluetyöterveyslaitoksen johtajan Lauri Pyyn mukaan ympäristösaasteet aiheuttavat vuosittain 250 syöpätapausta, mikä on 1,5 prosenttia kaikista uusista syövistä Suomessa.” (Helsingin Sanomat 15. 11 1996)

Lyijy-yhdisteiden käsittelyyn kiinnitetään suurta huomiota. Liikenteen lisäksi metalliteollisuus, sulattamot ja akkuteollisuus ovat vakavasti otettava ympäristöhaitta. Nykyisin tarkkaillaan polttokaasujen laskeutumista ja mitataan ympäristöpäästöjä sekä niiden levinneisyyttä. Helsingin Sanomien Ulkomaat osastossa otsikoitiin Puolasta vuonna 1996: “Lapset kärsivät lyijystä ja rikistä Katowicen teollisuuskaupungissa”

“Katowicen teollisuuskaupungin laidalla. Perheellä on onnea: isä ei jäänyt työttömäksi, kun tehtaan vanhentunut lyijysulattamo suljettiin. Tehtaan varjo on kuitenkin synkkä. “lapset kyllä tuntevat sen, että sulatto on vieressä - kaikilla on lyijysairaus”, kertoo äiti Sylvia Bergiel. Myrkyllisiä metallihiukkasia on päästetty tiheästi asutun alueen ilmaan vuosikymmenten ajan ihmisten terveydestä piittaamatta.

Lapset ovat nielleet lyijyä pölyn seassa ulkona leikkiessään. Todennäköisesti he ovat saaneet sitä saastuneessa maassa viljellyistä kasviksista, mahdollisesti myös vedestä. Läheinen Sosnowiecin työ- ja ympäristöterveysinstituutti on tutkinut 7000 lyijylle altistunutta 3-5 vuotiaista lasta. Lyijyn aiheuttamat häiriöt näkyvät alle 5-vuotiailla keskittymisvaikeuksina ja tavassa, jolla he tutustuvat ympäristöönsä. Kouluikäisillä suurten pitoisuuksien tiedetään aiheuttavan oppimisvaikeuksia. Tutkimuksessa selvisi, että alueella asuu kolmesta kuuteen tuhatta lasta, joiden veren lyijypitoisuus ylittää riskirajana pidetyn 150 mikrogrammaa litrassa.” (Helsingin Sanomat 28. 10 1996)

Amerikkalainen Randall (1989, s. 17) toteaa, että lyijyllä on vielä enemmän vaikutusta lasten kehitykseen kuin aikuisten. Verinäytteestä voidaan mitata elimistön lyijymäärä. Suurilla lyijypitoisuuksilla on haitallinen vaikutus aikuisen hermostoon, verenmuodostukseen. Lapsilla lyijy vaikuttaa hermostolliseen ja kognitiiviseen kehitykseen syntymähetkestä 7-vuotiaaseen asti. Englantilaisen Cubbonin (1994) mukaan viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että äidin kehon välittämänä jo sikiö saa lyijyä.

Hufvudstadsbladet tiedotti hyvistä saavutetuista tuloksista Helsingistä lehdessään 8. 8 1997: “Helsingfors-barn uppvisar rekordlåga blyhalter.”

“Lapset, nykyisin suljetusta Hanna Rothmanin Sturenkadulla sijainneesta lastenpäiväkodista, menevät maailmanhistoriaan. Syy siihen on lasten verestä mitatut alentuneet lyijypitoisuudet.

Helsingin ympäristökeskus on mitannut Hanna Rothmanin päiväkodin lasten lyijyarvoja marraskuussa vuosina 1983, 1988 ja 1996. Päiväkotijäseniä vilkkaasti liikennöidyn Sturenkadun varrella. Lyijypitoisuudet alenivat 1983 mitatuista veren lyijypitoisuuksista 48 mikrogrammaa litraa kohden. Vuonna 1988 oli korkein mitattu pitoisuus 30 mikrogrammaa litraa kohden ja 1996 pitoisuus aleni 26 mikrogrammaan korkeimman arvon ollessa 37 mikrogrammaa. Ei ole näyttöä, että pitoisuudet alle 100 mikrogrammaa litraa kohden olisivat terveydelle haitallisia.

1980-luvulla havaittiin, että alhaiset lyijypitoisuudet vahingoittavat keskushermostoa ja aiheuttavat heikentynyttä oppimiskykyä ja huonompaa keskittymiskykyä, alempaa älykkyyttä ja hermostuneisuutta. Haitat esiintyvät, jos lyijypitoisuus nousee yli 100 mikrogrammaa litraa kohden. Tutkimuksen kohteena olleet lapset olivat erityisesti alttiita bensiinin lyijypäästöille.”

Helsingin kaupungin ympäristöhygieniajohtajan Antti Pönkän mukaan vuodesta 1996 on bensiini ollut lyijyvapaata ja lyijypäästöt Helsingin ilmassa ovat alentuneet. Vuonna 1980 lyijypäästöt olivat 80 tonnia vuodessa, nyt päästöt ovat alentuneet yhteen tonniin vuodessa. Töölössä mitattiin 1984 1,04 mikrogrammaa lyijyä kuutiometriä kohden ja vuonna 1996 oli vastaava luku 0,008 mikrogrammaa kuutiometriä kohden. (Hufvudstadsbladet 8. 8 1997)

Ympäristön lyijypäästöt, joita aiheuttavat esimerkiksi autojen polttoainekaasut, voidaan tulevaisuudessa lainsäädäntöä kiristämällä eliminoida kokonaan pois. Helsingin Sanomissa raotettiin tulevaisuusvisiota Tällä viikolla palstalla: “Lyijytetyn bensiinin myynti voisi loppua vuonna 2000”.

“Vuonna 2000 suomalaiset huristelisivat lyijytöntä bensiiniä syöville autoilla, jos EU:n päättäjät pääsevät sopimukseen autoilun päästöjen vähentämisestä. EU-maiden ympäristöministerit käsittelevät lyijytetyn bensiinin myyntikieltoa. Esityksen mukaan lyijytetty bensiini pitäisi kieltää vuodesta 2000 lähtien, mutta jäsenmaat voisivat saada hakemuksesta lisäaikaa korkeintaan vuoteen 2005 saakka. Suomi kannattaa myyntikieltoa. EU:n parlamentti vaatii tiukempia toimia, joten kiista menee sovitteluun.” (Helsingin Sanomat 16. 6 1997)

Rakennetun ympäristön suunnitelmien muuttuessa teollisuuden jätteet ja maansiirtotyöt aiheuttavat jatkuvaa kontrollointia ja vaikuttavat tilapäisesti muun ympäristön lyijypitoisuuksien muuttumiseen herkästi. Päivälehden otsikko tiedottaa pääkaupungin keskustasta: “Elielin aukiolta kaivetaan saastunutta maata”.

Helsingin postitalon ja rautatieaseman väliseltä alueelta kaivetaan arviolta 23 000 kuutiometriä saastuneita maamassoja, jotka kuljetetaan pois kompostoitavaksi tai muuten käsiteltäväksi. Nykyisen postitalon paikalla on aikaisemmin sijainnut kaasulaitos, jonka jätteitä on runsaasti ympäröivässä maaperässä (...on ollut kaasulaitoksen lisäksi myös muuta teollisuutta, josta raskasmetallit ovat peräisin). Sieltä on löytynyt polyaromaattisia hiilivetyjä, kuparia ja lyijyä. Uudenmaan ympäristökeskus on määritellyt ympäristöluvan ehdoissa miten maaperän puhdistus pitää tehdä. Kuparia ja lyijyä sisältävät maamassat viedään Vuosaaren välivarastoon ja betonoidaan myöhemmin. (Helsingin Sanomat 19. 2 1998)

Edellisen alueen läheisyydessä sijaitsevasta maaperästä kirjoitetaan otsikolla: “Sanomatalon tontin lyijypitoinen maa varastoidaan Hyvinkäälle”. “Lyijyn saastuttamaa maata Sanoma Osakeyhtiön uuden toimitalon tontilta varastoidaan Hyvinkäälle. Sanomatalon tontilta poistetaan saastunutta maata noin 1000 kuutiometriä. Sen lyijypitoisuus on 350-2400 milligrammaa kilossa. Käsitteilytapa olisi betonointi”. (Helsingin Sanomat 23. 4 1997)

4 LYIJYLASITTEIDEN KÄYTTÖ OPETUKSESSA SUOMESSA

Aikaisemmat keramiikan opetukseen liittyvät matalanpolton lasitteet ja niiden empiirinen tutkimus ovat tärkeitä taustatekijöitä ja luovat liittymäkohdan tässä työssä kehitettävälle

lyijylasitteelle. Eri opetuskausina yleisesti vaikuttaneet lasitteiden käyttö- ja suunnittelumotiivit ovat muokanneet lyijylasitteen kehitystä Suomessa. Pääpaino on sillä lyijylasitteiden tutkimusaineistolla, joka liittyy Kyllikki Salmenhaaran opetusarkistoon (1983). Tarkastelen esimerkkeinä Salmenhaaran matalanpolton lyijylasitteiden tutkimusaineistosta niitä lyijylasitteita, joita on ollut käytössä opiskeluaikanani.

Koulutuksessa matalanpolton kotimaisella savella on muodostunut erityinen myyttinen asema, johtuen sen monipuolisesta käytöstä. Punasavi on säilyttänyt paikkansa suomalaisena savena opetukseen liittyvistä muoti-ilmiöistä, arvoista ja tavoitteiden muuttamisesta huolimatta. Kuitenkin koulutuksessa punasaven ja lyijylasitteiden käyttöön näyttää vaikuttaneen eri aikakausina enemmän taloudelliset valinnat kuin esteettiset pyrkimykset tai punasaven käytön eettiset arvot. Matalanpolton saven valinta lyijylasitteineen on ollut myös erityisesti opetuskäytäntöön sidottu traditio, koska aina 1980-luvulle asti on keramiikan polttouuneissa ollut yleisin polttolämpötila 1000°C. Polttolämpötilan ekologisuus on vaikuttanut myös lyijylasitteen opetuskäytäntöihin.

Tietoisuus lasitteissa käytettyjen lyijy-yhdisteiden myrkyllisyydestä on ollut koulutuksessa alusta asti, mutta käytännön opetuksessa ei ole ollut muita vaihtoehtoja. Vasta 1990-luvulla opetuskäytäntöä on radikaalisti muutettu ja harjoitustöissä on vähitellen siirrytty korkeanpolton massoihin. Punasavesta saatu hyöty on sovellettu korkeanpolton lasitteisiin ja suomalaisesta punasavesta saatu hyöty on säilynyt. Lyijy-yhdisteiden käyttötarve lasitteissa on siten kymmenen vuoden aikana myös jatkuvasti vähentynyt.

4.1 HUOMIOITA LYIJYLASITTEEN OPETUKSESTA 1902-1963

Suomalaisen keramiikan koulutuksen aloitti syntyperältään englantilainen taiteilija Alfred William Finch. Hän oli toiminut keramiikkataiteilijana Belgiassa ennen Suomeen tuloa. Finch'iä kutsuttiin Suomeen vastaamaan keramiikkatuotannosta Iris-yrityksessä Porvoossa. Toiminta kesti vuosien 1902 ja 1907 välisen ajan. Finch toimi sekä muotoilijana, koristesuunnittelijana että teknisenä johtajana. Viiden vuoden kuluttua tuotanto kuitenkin päätettiin lopettaa. Vuoden 1901 aikana käydyn kirjeenvaihdon aikana Suomen Taideteollisuusyhdistys pyysi Finch'iä opetustehtävään Taideteolliseen keskuskouluun ja Finch antoi suostumuksensa joulukuussa vuonna 1901. Opetustyö voitiin aloittaa kevätlukukaudella 1902. Finch'istä tuli Ateneumiin ensimmäinen taiteelliseen koulutukseen tähtäävän keramiikkakurssin opettaja. (Lindström 1991, s. 220 ja Supinen 1993) Finch toimi keramiikan opettajana vuosina 1902-1930 ja loi taiteilijana näkemyksen saven käsittelystä. Samalla kun hän toimi opettajana hän myös toimi keramiikkataiteilijana valmistaen omia töitä Ateneumissa. Tältä ajalta on säilynyt muistikirjat, jotka sisältävät piirroksia keramiikkaesineiden muodoista ja tietoja lasitenäytteiden tutkimuksesta. Opettajana hän piirsi ja kirjasi taiteellisen työnsä lasitetutkimukset samankaltaisesti kuin Iris-tuotannon aikaiset engobe-tutkimukset (Finch 1897). Finchin dokumentointitavassa voidaan nähdä yhtäläisyyksiä Piccolpasson 1500-luvulla kirjoittaman keramiikan teknologian käsikirjoituksen kanssa. Finch luo suomalaiseen keramiikan koulutukseen empiirisen tutkimuksen mallin, jota ovat jatkaneet eri opettajat hänen jälkeensä. Finch dokumentoi ja arvioi töittensä poltettuja tuloksia systemaattisesti. (Finch 1897 ja 1927).

Finchin muistiinpanot käsittävät kolme työvihkoa. Ensimmäinen työvihko "Observation Céramiques Poterier", sisältää muistiinpanoja raaka-aineista. Ennen Suomeen tuloa kirjoitetuista muistiinpanoista päätellen hän on käynyt jonkin keramiikkatehtaan materiaalien asiantuntijan luona tutustumassa raaka-aineiden ominaisuuksiin. Muistiinpanoista puuttuu vuosiluku. Toinen työvihko "Notes Céramiques, Borgå Octobre 1897", alkaa Iris-yhtiön tuotannon värillisten engobien suunnittelulla. Tutkimussuunnitelma käsittää joukon engobeseoksia, jotka on tarkoitettu käytettäväksi punasavipinnalle, ja joka lasitetaan läpikuultavalla matalanpolton lasitteella. Muistikirjassa on merkitty runsaasti eurooppalaisia keramiikkavärien ja lasitteiden valmistajia, joilta Finch tilasi valmiit lasitteet. Aikakauteen nähden hänellä oli hämmästyttävän ajankohtainen tieto kansainvälisesti eri keramiikan valmistuksen tavoitteista ja tietoisuus materiaalien hankintapaikoista (Finch 1897) Samaan työvihkoon sisältyvät muistiinpanot myös Ateneumin opetuskauden aloitusvaiheesta. Kolmas työvihko alkaa vuonna 1927 ja päättyy hänen opettajakautensa viimeisenä lukukautena, keväällä vuonna 1930. Muistiinpanoihin sisältyy lasitteiden kokeellinen tutkimusaineisto kommentteineen, ja niistä on luettavissa lasitepoltojen tavoitteet ja saavutukset. Perehdyttyäni tarkemmin Taideteollisuusmuseon kokoelmissa säilytettyihin Finchin keramiikkaesineisiin ja yhdistäessäni niiden antaman informaation Finchin työvihkoista saatuun ilmeni, että Finch analysoi jatkuvasti useiden lasiteseoskerroksien yhteensulautumista. Finch erikoistui keramiikkataiteilijana matalanpolton lämpötiloissa sulaviin seoksiin, jotka olivat eri valmislasitteista muodostuvia paksuja kerroksia. Hänen lasitepintojaan ja niiden värejä lähemmin tarkasteltaessa voidaan olettaa, että hän vältti lyijylasitteita ja käytti vihreän ja turkoosin värisiä boori- ja sinkkioksidipitoisia lasitteita.

Kolmannen työkirjan mukaan Finch tunsu lyijylasitteen haitallisuuden ja pyrki valitsemaan lyijyttömiä lasitteita. Finchin lasitepintojen tutkimus perustui nähdäkseni eri pintastruktuurien ja väriefektien tutkimukseen, joita ei lyijylasitteella saatu. Voidaan olettaa, että hän paneutui boori- ja sinkkioksidin eutektian tutkimiseen erityisesti matalanpolton lämpötiloissa. Finchin lasitteet reagoivat poltettaessa lämpötilavaihteluihin valumalla ja kiteytymällä, mikä ei ole ominaista lyijylasitteelle. Finchin lasitetutkimusta rajoitti uuniteknikka ja alhainen polttolämpötila. Hänen poltto mahdollisuuksiensa takia olisi lyijylasite soveltunut erinomaisesti hänen käyttöönsä. Häntä kiinnosti kuitenkin enemmän vihreäsävyisten pintastruktuurien tutkimus, joka oli vallalla Ranskassa ja Englannissa. Finch poltti työnsä Ateneum-rakennuksessa sijainneessa puilla lämmitettävässä uunissa, joka oli tyypiltään ns. ylävetouuni. Tällaisessa uunityypissä lämpö ei kierrä uunikammiossa, eikä saavuteta kovin helposti korkeanpolton vaatimia lämpötiloja. Siten Finchin oli lähes mahdotonta saada korkeanpolton lasitteita sulamaan. (Finch 1927)

Ateneumin taidemuseossa pidettiin Finchin elämäntyötä esittelevä näyttely 2. 10-1 12 1991. Näyttelyluettelosta ilmenee, että Finch oli yhteydessä laajaan kansainväliseen keramiikkataiteilijoiden ryhmään sekä kirjeitse että matkustellen (Lindström 1991, s. 232). Finchiä arvostettiin kansainvälisessä keramiikka-alan yhteisössä tunnontarkkana henkilönä, joka halusi ottaa asioista selvää. Finch tunsu myös jo 1800-luvun lopulla Iris-yhtiön keramiikkatuotantoa valmistaessaan lyijyliukoisuuden haitallisuuden lyijylasitteissa, mikä ilmenee Hufvudstadsbladetissa olleesta mainoksesta vuodelta 1897 (Supinen 1993, s. 38) (kuva 12). Siinä mainitaan La Bâte'n lyijytön lasite, jota käytettiin Iris-keramiikan valmistuksessa.

Ilmeisesti Finch tiesi Englannissa Thorpen aloittamasta lyijylasitteiden liukoisuustutkimuksista ja pystyi valinnallaan vaikuttamaan omalta osaltaan lyijyttömän lasitteen käyttöön.



Kuva12. Iris-keramiikan myyntikokoelmaa mainostetaan sanomalehdessä vuonna 1898.

”Tehtaamme ensimmäiset, taiteilija A.W. Finchin johdolla valmistetut savituotteet ovat näytteillä ja myynnissä tiistaista helmikuun 8 päivästä alkaen Helsingissä Läntisellä Heikinkadulla no 18 sijaitsevassa myyntihuoneistossamme”.

”HUOM! Kaikkien talouteen tarkoitettujen savitavaroittemme lasitukset on tehty La Bâten tunnetulla ja ehdottoman lyijyvapaalla valmistusmenetelmällä”. (Hufvudstadsbladet 8.2 1898) (Supinen 1993, s. 37-38)

Luultavasti Finch sai tiedon lyijyn haitoista Englannista, koska Stoke-on-Trentistä Mellor oli ollut yhteydessä Finchiin, mikä ilmenee hänen elämäntyötään käsittelevästä julkaisusta ja Finsk Tidskriftissä olleesta artikkelista (Lindström 1991, s. 232 ja Hagelstam 1924, s. 366-72). Myös Hamerin mukaan (1986, s. 213) J. W. Mellor²⁴ oli yhteydessä mantereella oleviin keramiikkatuotteiden valmistajiin ja tiedotti lyijy-yhdisteiden haitoista. Mellor piti itseään keramiikan materiaalien tutkijana keraamikkona eli ceramist²⁵. Wentzel Hagelstam (1924, s. 366-72) tuo esiin Finsk Tidskrift'in artikkelissaan, miten uskomaton etu suomalaisilla taiteilijoilla on ollut, kun he ovat saaneet pitää keskuudessaan Finchin. Hän mainitsee mm. houkuttelevat tarjoukset, joita Finch sai vuosisadan alussa sekä taideteollisesta koulusta Krefeldistä että tunnetulta keraamikolta (keramiker) Dr. Mellorilta Stoke-on-Trent'istä. Mellor oli kiinnostunut 1900-luvun ensimmäisinä vuosina pedagogiikasta, jolla voisi edistää ammattialan tietämystä. Mellor'in esittämä kutsu Finchille Stoke-on-Trent'iin²⁶ työskentelemään kanssaan, nostaa Finchin lasitteiden empiirisenä tutkijana kansainväliselle tasolle. Hagelstam ylistää tohtori Melloria kuuluisana specialistina, keraamikkona, joka tuntee ”Sang-de-boeuf”-lasitteen²⁷. Finchiin yhteydessä ollut Mellor tuns pelkistyksessä vihreästä punaiseksi muuttuvan ns. häränverilasitteen. On mahdollista että vihreillä lasitekokeiluillaan Finch tavoitteli tätä tiettyä lasitetta, jonka toteutti omissa töissään vasta myöhemmin hänen oppilaansa Elsa Elenius.

On todennäköistä, että Finchin opetuskaudella käytettiin myös lyijylasitteita oppilastöissä. Voidaan olettaa että, lyijyraaka-aineiden, lyijyvalkoisen ja mönjän hankinta Suomesta opetusta varten, oli huomattavasti edullisempaa kuin tilata lyijytöntä valmislasitetta ulkomailta. Finch tunsu vain joidenkin yksittäisten raaka-aineiden vaikutuksen lasitteiden koostumuksessa.

Kiinnostus raaka-aineiden vaikutukseen ja korkeanpolton lämpötiloihin lisääntyi vuonna 1930, kun Finchin jälkeen vastaavaksi opettajaksi valittiin hänen oppilaansa Elsa Elenius. Vanhoista oppilastöistä päätellen opettajavaihdos merkitsi siirtymistä korkeamman lämpötilan lasitteiden tutkimukseen. Kuitenkin perusopetuksen harjoitustöissä on myös säilynyt matalanpolton lyijylasite, mikä myös ilmenee Eleniuksen ajan oppilastöistä (von Fieandt 1997). Elenius toimi opetustyössä ja keramiikkataiteilijana vuosina 1930-1963. Elsa Elenius²⁸ oli Kyllikki Salmenhaaran opettaja.

Vuosien 1941 ja 1942 väliseltä ajalta on säilynyt muutamia Salmenhaaran opiskelijana valmistamia lasitenäytteitä (Salmenhaara 1983). Kolmesta eri lasitteesta on tehty raaka-ainemerkintöjä näytteisiin. Fajanssimassasta päätellen lasitteiden polttolämpötila on noin 1000-1100°C välillä. Yhden näytteen taakse on Salmenhaaran käsialalla kirjoitettu koelasiteseos kilogrammoissa. Tämän lasitteen raaka-ainemäärät olen laskenut painoprosenteiksi. Salmenhaaran koelasite 4 on näytteenä merkitty numerolla 21 (taulukko 27). Lasite on sininen. Se sisältää yksi painoprosentti kobolttioksidia ja sen pinta on himmeä ja laikukas.

Taulukko 27: Sininen koelasite 4 (Salmenhaara 1941)

Raaka-aine	kg	%
Minium*	6,00	63
Valk.savea	0,40	6
Siliciumia**	2,224	24
Boraxia	0,500	6
Kobolttia	0,094	1

* Mönjä (engl.)

**Kvartsi (engl.)

Koelasiteseoksessa 4 (taulukko 27) tarkoittaa englanninkielinen lyijyraaka-aineen nimi “minium” mönjää ja “silicium” kvartsia. Lasiteseos on todennäköisesti jostakin englanninkielisestä teoksesta, eikä perustu Finch’in opetukseen, joka ei käyttänyt raaka-aineista koostuvia lasitteita, vaan valmislasitteiden seoksia.

Salmenhaara kertoi opettajana, että hänen ollessaan opiskelija ilmoitettiin lasitteiden raaka-aineet grammamäärinä, mikä vaikeutti hänen mielestään raaka-aineiden keskinäisten suhteiden ymmärtämistä ja lisäksi suuria määriä oli vaikea punnita tarkasti. Salmenhaara vaati opettajana lasiteseoksien ilmoittamista painoprosenteina²⁹ ja niiden ymmärtämistä empiirisen kaavan muodossa.

Eleniuksen aikana opiskelijoiden harjoitustehtävissä käytettiin sekä matalanpolton punasavea ja lyijylasitetta että korkean polttolämpötilan vaativaa vaaleaa savea ja kivitavaralasilteitä. Eleniuksen taiteellisen työskentelyn tavoitteet keskittyivät korkeanpolton kivitavaralämpötilaan kehitettyjen lasitteiden soveltamiseen. Ymmärryksen mukaan Elenius tunsi eri raaka-aineiden keskinäisen vaikutuksen. Hän jatkoi Finchin aloittamaa lasitteiden tutkimusmallia ja sovelsi tulokset omaan taiteelliseen työhönsä. Eleniuksen aikana lasitetutkimus oli raaka-aineiden, mutta ei niiden oksidien vaikutuksen empiiristä tutkimusta. Opettajana ollessaan Salmenhaara muisteli Eleniuksen tapaa tutkia lasitteita kuvaillen sitä ”sen aikakauden tavaksi”. Oletan, että Elenius selvitti itselleen eri raaka-aineiden vaikutuksen lasitekoostumuksessa pyrkiessään taiteellisten lasitepintojensa tavoitteisiin ja onnistuen niissä. Mutta raaka-aineita koskevan tiedon käsitteleminen ja eri oksidien reaktioiden vaikutukset toisiinsa ei ollut ehkä keramiikkataiteeseen tähtäävässä opetustyössä ”aikakauden tavan mukaista” kuten Salmenhaara asian ilmaisee. Luultavasti opetuksessa ollut puute ja uteliaisuus motivoivat Kyllikki Salmenhaaran keramiikan materiaalien empiiriseksi tutkijaksi ja selvittämään raaka-aineiden seossuhteita lasitteissa ja massoissa.

4.2 LYIJYLASITTEEN TUTKIMUS OPETUKSESSA 1963-1981

Kyllikki Salmenhaara korosti heti opetustyönsä alkuvaiheessa raaka-ainevalintoja perustuen niiden kemialliseen koostumukseen. Hän muutti aikaisempaa opetuskäytäntöä, siten että kaikilla opiskelijoilla oli samat raaka-aineet ja oppimismahdollisuudet. Salmenhaara hankki yhteiseksi harjoitustyösaveksi halpaa suomalaista punasavea ja kotimaisia lasiteraaka-aineita. Salmenhaaran opiskellessa oli tapana että, opiskelijat itse kustansivat kaikki materiaalit, jotka hankittiin pääosin Arabian tehtaalta³⁰. Hän keskittyi kotimaisten raaka-aineiden hyödyntämiseen perustuvan opetusideologiaansa, korostaen raaka-ainetietoutta osana keramiikka-alan teknologiaa, jonka tuli näkyä myös taiteellisessa ilmaisussa. Helena Leppänen (1998) on käsitellyt Salmenhaaran aikakauden opetusta laajemmin liseniaatintyössä, joka on otsikoitu ”Keraamikko ristiaallokossa”.

Kyllikki Salmenhaara opetti lasiteseokset kemiallisina moolisuhdekaavoina eli empiirisinä kaavoina. Tavoitteena oli oksidimäärien eutektisen yhteisvaikutuksen ymmärtäminen lasitteissa ja massoissa. Tämän taidon hallinta merkitsi Salmenhaaran mukaan ”vapautta”, eli kykyä vaikuttaa raaka-aineiden tuntemuksella koko esinemuotoilun estetiikkaan³¹. Salmenhaaran opetuskaudella lyijylasitteella oli erityinen merkitys, koska käytettiin matalapolttoista savea. Vaikka lyijylasitetta käytettiin opetuksessa aikaisemminkin, ei ole tietoa, yhtä systemaattisesta lasitteiden perustutkimuksesta kuin Salmenhaaran aikana tehtiin. Aikaisempien opettajien tavoitteet olivat mitä luultavimmin päinvastaisia. Finch pyrki kokonaan lyijyttömiin lasiteseoksiin ja Elenius puolestaan korkeanpolton lämpötiloihin. Salmenhaara suunnitteli opetuskautensa alussa sarjan lyijylasitteita. Tarkastelen muutamia esimerkkejä lasitteista 1960- ja 1970-luvuilta.

4.2.1 Lyijylasite koulutuksessa

Ensimmäinen lyijylasite oli nimetty A1, ja se oli useiden vuosikurssien koulutuksessa keskeinen lasite. Se oli pitkään ainoa lasite ja se säilytti asemansa ja kelpoisuutensa 1980-luvun alkuun asti. Salmenhaara käytti oppikirjassaan A1-lasitetta esimerkkinä lasitteen muuntamisesta oppikirjassaan (Salmenhaara 1974, s. 49 ja s. 88-9). A1-lasitteen liittyvän opetuksen tavoitteena oli saada opiskelijat kiinnostumaan lasitteista ja ymmärtämään raaka-aineiden oksidien eutektiaa ja moolisuhdekaavan (empiirisen kaavan) merkitystä. A1-lyijylasitteesta kehittyi vaikuttavampi kuin muista lyijylasitteista (kuva 13). A1-lasite säilytti roolinsa liki 30 vuotta keramiikan teoriaopetuksen ensimmäisenä opetettavana lasitteena 1960-luvun puolivälistä 1990-luvun alkuvuosiin asti³².



Kuva 13. Vati on punasavesta dreijattu opiskeluajan harjoitustyö ja lasitettu A1-lasitteen avulla vuonna 1966 Taideteollisessa oppilaitoksessa. Airi Hortling

Lasitus A1 sulaa läpikuultavaksi ja kiiltäväksi poltettaessa 980-1000°C:ssa (Sk.06a-05a). Ohuena lasitekerroksena se soveltuu suomalaiselle matalapolttoiselle punasavelle ja mukautuu saven polttokutistuman vaihteluihin. A1-lasitteen pääasiallisena sulattajana käytettiin emäksistä lyijykarbonaattia, eli lyijyvalkoista. Muut raaka-aineet ovat kalimaasälpä, liitu, sinkkioksidi ja kaoliini. Raaka-aineita ei spesifioitu tarkemmin tuotteen analyysin mukaan, vaan ne käsiteltiin (teoreettisina) kemiallisina yhdisteinä, jotka edustivat raaka-ainetta. Opiskelijoiden keskuudessa lyijyn vaarallisuudesta ja sen liiasta esiintymisestä oltiin kyllä huolestuneita, mutta varsinaisena keramiikka-alan ongelmana sitä ei pidetty. Kyllikki Salmenhaara (1974, s. 72-73) mainitsee oppikirjassa, että käyttöesineelasioissa ei saa olla lyijyä yli 60 painoprosenttia. Salmenhaara

(1970) toteaa opetusmonisteessa, että A1-lasite on myrkyllinen, eikä sitä pitäisi käyttää ruoka-astioihin. Myrkyllisyys-sanaa käytettiin opetuksessa ja sillä tarkoitettiin lyijyn liukenemishaittaa eli lyijyliukoisuutta. (Salmenhaara 1983, s. 49)

Opetuksen taustalla vaikutti Arabian tehtaan perintönä saksankielinen keramiikkatietous. Saksalaisia julkaisuja ilmestyi 1930-luvulla, joissa aiheena oli lyijyliukoisuus ja myrkyllisyys. Keramische Rundschau julkaisi numerossaan 44 vuonna 1936 artikkelin “Bleilässigkeitsuntersuchungen” ja edelleen julkaistiin vuonna 1939 numerossa 47 Harkortin kirjoittama artikkeli “Bleifeste Fritteglasuren”. Kirjoittaessaan lasitteiden myrkyllisyydestä professori Werner Lehnhäuser (1985, s. 291-295) mainitsee edellä mainitut sekä Häfner ja Pawlettan lyijyliukoisuustutkimuksen vuodelta 1953. Salmenhaaran omaan kirjastoon kuuluivat mm. sellaiset saksalaiset silikaattialan julkaisut kuten: “Das keramische Laboratorium” (Lipinski 1955) ja “Praktisches Rechnen für den Keramiker” (Lehnhäuser 1954).

4.2.2 Lyijylasitteiden perustutkimuksesta

Opetusarkiston mukaan sekä lyijyvalkoista että mönjää käytettiin lasitetutkimuksessa 1960-luvun lopulla. Tästä tutkimusaineistosta Kyllikki Salmenhaara valikoi oppikirjaansa varten useita lasite-esimerkkejä. Mönjän saatavuus tyrehtyi vähitellen 1970-luvun alussa ja lyijylasitteiden raaka-aineena jatkui lyijyvalkoisen käyttö. Lyijysulatteen käyttöä ei tutkittu empiirisesti soveltaen polttokokein, vaan niistä opittiin teoriassa silikaattikemian laskutehtävissä. Salmenhaaran opetuskaudella kehitettiin runsaasti eri massoja ja lasitteita sekä sovellettiin niitä pientuotannon tarpeisiin. Suomalaisten savien tutkimuksessaan Salmenhaara laati lasite- ja massareseptit taulukoiksi. Tämä aineisto oli oppimateriaalina käytössä vuosien 1968-1989 välisenä aikana. Salmenhaaran (1968) tutkimus “Savet ja lasitukset” oli perustutkimusta, mihin sisältyi mm. punasavimassojen ja lyijylasitekoostumuksien vertailevaa tutkimusaineistoa.

Taulukko 28: VL- ja M-lasitesarjasta esimerkkejä lyijyvalkoisen ja mönjän käytöstä matalanpolton lasiteissa polttolämpötilassa 1000 °C (Salmenhaara 1974, s. 88).

Lasite VL-sarja (Lasite M-sarja)	34	37	40	42	47	51	52	55
Valkoinen lyijy* (Mönjä)	55	55	50	50	45	40	40	35
Kvartsi	25	20	25	20	20	25	20	25
Kaoliini	5	5	5	10	10	5	10	10
Kalimaasälpä	15	15	15	15	15	25	15	20
Liitu	-	4	5	5	5	-	15	5
Sinkkioksidi	-	1	-	-	5	5	-	5

* Lyijyvalkoinen, Salmenhaara 1974, s. 88

Tutkimuksen lyijylasiteissa vertaillaan mönjän ja lyijyvalkoisen käytöstä johtuvia eroja. Salmenhaara poimi tutkimuksesta esimerkkejä oppikirjaansa (1974) kirjoittaessaan lyijyvalkoisen käytöstä. Lasitesarja nimettiin VL valkoisen lyijyn mukaan. Valkoinen lyijy³³ on käännös white lead- sanasta. Vastaavat lasitenäytteet valmistettiin myös käyttämällä mönjää ja sitä lasitesarjaa kutsuttiin M-sarjaksi.

Salmenhaaran tutkimuksessa lyijylasiteseoksien suhteet ovat samankaltaiset eri VL- ja M-lasitesarjoissa. Eri sarjojen lasitteet poikkeavat koostumukseltaan toisistaan vain lyijyraaka-aineen, lyijyvalkoisen tai mönjän vaihtuessa (taulukko 28). Lasiteseoksien muut raaka-aineet ovat kvartsi, kaoliini, kalimaasälpä, liitu ja sinkkioksidi (Salmenhaara 1968). Taulukossa 28 on esimerkkejä VL- lasitesarjan lasitteista polttolämmölle 980-1000°C. Lasitteissa on käytetty raaka-aineena lyijyvalkoista 55-35 painoprosenttia. “Valkoisen lyijyn määrä näissä lasituksissa ei ylitä kiellettyä määrää, mutta jos haluaa voi sen asemasta käyttää sulatteita” sanotaan taulukon yläpuolella olevassa tekstissä (Salmenhaara 1974, s. 88). Kirjassaan aikaisemmin hän kirjoittaa: “Varsinkaan käyttöesineissä ei lyijyä saa olla yli 60 %. Olisikin aina suositeltavinta käyttää lyijy sulatteen muodossa” (Salmenhaara 1974, s. 49). Lyijyvalkoista käytettiin matalanpolton lasitteissa raaka-aineena keramiikan koulutuksessa aina 1980-luvun alkuvuosiin asti, jolloin raakalyijyn saanti vaikeutui.

Salmenhaaran (1968) lyijylasiteseoksia käsittelevässä perustutkimuksessa on mönjää sisältäviä lasitteita testattu yhteensä 90 näytettä ja sama määrä lyijyvalkoisella. Mönjää sisältävät 60 lasiteseosta on nimetty lasitenimillä M1-M61. Niistä on valikoitu muutamia esimerkkejä, joita esitetään taulukoissa 29-31. Niissä on käytetty mönjän ohella muita tavanomaisia keramiikan raaka-aineita. Seuraavissa 30 näytteessä, jotka on nimetty M61-90, on mönjän ohella lasitteissa testattu kahta harvinaisempaa raaka-ainetta piimaata ja punasavea Raisiosta. Piimaalla on korvattu kvartsi ja Raision punasavella on korvattu kaoliini. Lasitteissa M61-90 on 80-35 painoprosenttia mönjää. Useat tutkimuksen lasiteseokset sisältävät enemmän kuin 65 painoprosenttia mönjää. Salmenhaaran (1968) lyijylasitetutkimuksessa on esitetty useita sellaisia lasiteseoksia, joiden hän arvioi paremmin soveltuvan sulatteiksi (ts. yhteen sulatettavaksi yhdisteeksi) kuin keramiikan lasittamiseen tarkoitetuksi pinnoitteeksi. Salmenhaara poimii erilleen ne lasiteseokset, jotka sisältävät mönjää 80-65 painoprosenttia ja varoittaa näistä lasitteista, kirjoittaen tutkimuksessaan näin: “Mönjän määrä on niin korkea, ettei sitä saa käyttää raakana, vaan sulatteen muodossa tuodaan lasitukseen”. Liian korkea mönjän määrä sisältyy seuraaviin mönjäsarjan lasitteisiin, jotka on numeroitu M1-4 (taulukko 29). Lasitteissa M11-14 (taulukko 30) on mönjän ja kvartsin lisäksi käytetty kaoliinia. Edellisten lisäksi Salmenhaara varoittaa vielä neljästä tutkimuksen lasitteista M21-24, joissa on käytetty mönjää 80-65 painoprosenttia. Edellisiin näyteryhmiin verrattuna lasitteet sisältävät kvartsin ja kaoliinin lisäksi myös maasälpää 5 painoprosenttia. (Salmenhaara 1968)

Taulukko 29: Lasitteet M1-4. Esimerkki lasitteista, joissa mönjää on liian paljon. Polttolämpötila 1000°C (Salmenhaara 1968).

Lasite-	M1	M2	M3	M4
Raaka-aine	Paino-%			
Mönjä/ Valk. lyijy*	80	75	70	65
Kvartsi	20	25	30	35

*Lyijyvalkoinen

Taulukko 30: Lasitteet M11-14. Esimerkki lasitteista, joissa mönjää on liian paljon. Polttolämpötila 1000°C (Salmenhaara 1968).

Lasite	M11	M12	M13	M14
Raaka-aine	Paino-%			
Mönjä/ Valk. lyijy*	80	75	70	65
Kvartsi	15	20	25	30
Kaoliini	5	5	5	5

* Lyijyvalkoinen

Salmenhaara testasi mönjän käyttäytymistä lasiteseoksissa, hän ei kuitenkaan suosittele niitä käyttöesineiden lasitteiksi. Salmenhaara testasi lyijyvalkoista vastaavissa seossuhteissa kuin mönjääkin, jotka on esitetty taulukoissa 29, 30 ja 31. Tutkimuksessa hän on käyttänyt muotoa valkoinen lyijy (white lead). Lasitteiden tutkimustuloksissa on kommentoitu poltettujen näytteiden sulamista ja ulkonäköä eri matalanpolton massaseoksien päällä. Tutkimuksessa ei ole pohdittu eri oksidiseoksien keskinäisiä vaikutuksia myrkyllisyyteen ja lyijyn liukenevuuteen tai sen sitoutumiseen.

Salmenhaaran lyijylasitteiden tutkimus oli ns. perustutkimusta, jossa selvitettiin raaka-aineiden soveltuvuutta eri seossuhteissa matalanpolton lämpötila-alueelle, keskilämpötilan ollessa 1000°C. Hän kuitenkin kelpuutti lähempään tarkasteluun joitakin lasiteseoksia (taulukko 31) ja valikoi niistä myöhemmin joitakin lasiteseoksia kirjaansa (1974).

Taulukko 31: Matalanpolton M-sarjan lasitteissa M34, 37, 40, 42, 47, 51, 52 ja 55 esimerkkejä poimittu mönjän käytöstä. Tutkimus "Savet ja lasitukset", polttolämpötila 1000°C. (Salmenhaara 1968)

M-sarja	34	37	40	42	47	51	52	55
Mönjä/ Valk. lyijy*	55	55	50	50	45	40	40	35
Kvartsi	25	20	25	20	20	25	20	25
Kaoliini	5	5	5	10	10	5	10	10
Maasälpä	15	15	15	15	15	25	15	20
Liitu	-	4	5	5	5	-	15	5
Sinkkioksidi	-	1	-	-	5	5	-	5

*Lyijyvalkoinen

Salmenhaaran tutkimuksesta valittiin muutamia mönjälasitteita, mikä oli aivan erityinen poikkeustilanne mönjälasitteiden käytössä koulutuksessa. Ateneumin pihalla vuonna 1968 testattiin ensimmäistä kertaa Suomessa Raku- polttomenetelmää (kuva 14). Samana vuonna Salmenhaara päätyi suosittelemaan Raku- lasitteissa käytettäväksi lyijy-, boori- tai alkalisulatteita (vrt. Lynggaard). Opetukseen oli ensimmäistä kertaa syntynyt tarve hankkia sulatteita. Ehkä siihen oli johtanut lyijylasitteiden perustutkimuksesta saatu kokemus ja lisäksi koulutuksessa oli Raku- menetelmä synnyttänyt tarpeen kehittää edelleen A1:en käyttötottumusta.

Vuodesta 1970 lähtien Salmenhaara (1974, s. 88) sovelsi lyijy-, boori ja alkali sulatteita Raku-lasitteissa, joita hän myös julkaisi kirjassaan.



Kuva 14.
Mönjälasitteella lasitetut Raku- esineet odottavat polttoa. Työkuva opiskeluajaltani. Vuonna 1968 poltettiin ensimmäinen Raku-poltto Suomessa. Airi Hortling 1968.

4.2.3 Lyijysulатteen käyttö opetuksessa

Ensimmäiset silikaattiyhdisteet eli sulatteet otettiin keramiikkaosastolla käyttöön raaka-aineena aivan 1970-luvun ensimmäisinä vuosina. Paljon aikaisemmin oli jo ammattiteorian opetuksen yhteydessä annettu lyijysulatteita koskevaa tietoa, joka ilmeisesti pohjautui tietoon Arabian tehtaan lasitteisiin, joissa käytettiin tehtaalla valmistettuja omia sulatteita. Ilmeisesti sulatteiden puuttuminen voidaan selittää määrärahojen niukkuudella ja Salmenhaaran tarkkaan harkitulla suunnitelmalla koskien opetusohjelman kehittämistä ja ammatillisen tiedon vaiheittaista etenemistä.

Salmenhaara oli tietoinen Ruotsissa ja Tanskassa saatavilla olevista lyijymonosilikaateista jo 1960-luvulla, mutta hän ei hankkinut niitä opetukseen. Lyijysulatteista ja raakalyijylasitteesta A1:stä käytiin aika ajoin kiivastakin keskustelua opettajan ja opiskelijoiden välillä. Opettajan vastuu raaka-aineista esti monosilikaatin hankinnan osastolle. Ensimmäiset sulatteet opetusta varten hankittiin vuonna 1971 suoraan Englannista, Wenger'iltä. Samaan aikaan hankittiin korkeanpolton (1300°C) sähköuuni, mikä mahdollisti lasitteiden uuden värimaailman ja tähän tarvittiin alkali- ja boorisulatteita. Valitut Wenger'in sulatteet soveltuivat koostumukseltaan paremmin kivitavaran (1200-1300°C) polttolämpötiloihin kuin mataliin polttolämpötiloihin (taulukko 32). Salmenhaara palasi Arabian aikaisiin lasitetutkimuksiinsa soveltaen opetukseen taiteellisessa työssään kehittämäänsä kivitavaralasilatteita. Wenger'in lyijysulатteen sovellukset matalanpolton lasitteissa kiinnostivat vain vähän, koska tarjolla oli uusia värejä ja korkean polttolämpötilan haasteet.

Taulukko 32: Wenger- lyijysulatteen empiirinen kaava, 1451W.
Sulamisalue: 950-1150°C (Wenger Ltd 1972)

RO/R ₂ O		R ₂ O ₃	RO ₂
PbO	0,926		
K ₂ O	0,037	Al ₂ O ₃ 0,37	SiO ₂ 1,092
Na ₂ O	0,037		B ₂ O ₃ 0,074

Wenger Ltd'n tuoteluettelon (1972, s. 16) mukaan kaikkien muiden lyijysulatteiden lyijyliukoisuus on alle sallitun rajan, 5 %, paitsi lyijymonosilikaatin. Salmenhaaran opetusmonisteista (1974) löytyy laskuharjoitus, jossa mainitaan Wenger'in monosilikaatti 1453W. Maahantuojan mukaan lyijyliukoisuudesta johtuen lyijymonosilikaattia oli kielletty käyttää yksinään ja sitä suositeltiin sekoitettavaksi Wengerin alkalisulatteen kanssa. Keramiikan opetuksessa käytettiin Wenger'in lyijysulatetta 1451W aina sulatteen valmistuksen loppumiseen asti 1980-luvun loppuun. Opetuksessa kokeiltiin 1970-luvun loppupuolella Wenger'in lyijysulatteiden lisäksi toisen englantilaisen valmistajan Podmoren tuotteita. Osaston opetusarkistoon on säilynyt Salmenhaaran käsialalla kommentoituja lyijylasitteiden liukoisuuslaskelmia. Laskuissa on käytetty Thorpen- laskentakaavaa, joka on peräisin 1800-luvun lopulta. Viimeiset Salmenhaaran lyijyliukoisuutta arvioivat muistiinpanot on tehty tammikuussa 1981. (Salmenhaaran opetusarkisto 1983)

4.3 LYIJYLASITTEEN KEHITTÄMINEN OPETUSTA VARTEN 1980- JA 1990-LUVULLA

Lyijylasitteen tutkimus opetusta varten oli hyvin vähäistä 1980-luvulla. Edelleen käytettiin A1-lasitetta, jossa sovellettiin eri lyijy-yhdisteitä. Tavoitteena oli jatkaa A1-lasitteen käyttöä. Vasta 1990-luvulla hylättiin opetuksessa lyijyliukoisuuteen perustuen A1-lasite. Lyijylasite on sitoutunut opetustraditioon ja sen käyttö on ollut tärkeää sidos opetuksen kehityksen eri vaiheissa. Erityisesti 1960-luvulla Salmenhaaran kehittämää A1-lyijylasitteen koostumusta on ollut eri syistä vaikea muuttaa tai luopua sen käytöstä kokonaan. Kartoittaessani Salmenhaaran opetusarkistosta lyijylasitteen opetuksessa tapahtuneita muutoksia ja niihin vaikuttaneita tekijöitä havaitsin, että matalanpolton lasitus suunnittelun periaatteet olivat säilyneet hänen aikanaan ja hänen jälkeensä lähes muuttumattomina keramiikan opetusohjelmassa viimeisten 25 vuoden aikana.

Vuosikymmenestä toiseen on ylläpidetty opetukseen sisältynyttä lasitetietoa samanlaisena ja luotu A1-lyijylasitteesta myytti, mihin on liittynyt myös muuta opetusta koskevia sisällöllisiä arvoja ja merkityksiä (kuva 15). Opetuksen arvojen kehitystä on pohdittu laajemmin Helena Leppäsen (1998) tutkimuksessa "Keraamikko ristiaallokossa, keraamikon arvot ja identiteetti taideteollisessa opetuksessa 1964-1994".

Lyijylasitetta tarvittiin ja tutkittiin vähän 1980-luvulla. Silloin oli teknisesti enemmän valmiuksia ja materiaalia siirtyä korkeammanpolton sarjatuotannon opetukseen ja sitä toteutettiin käytännön opetustyössä. 1970-luvulla alkanutta korkeanpolton lasitteiden ja massojen tutkimusta ja osaamista sovellettiin käytäntöön, mitä käsittelivät useimmat opinnäytetyöt. Korkeampaan polttolämpötilaan siirtymisestä huolimatta A1-lyijylasitteen asema säilyi ensimmäisen vuosikurssin matalan polttolämpötilan harjoitustöissä pakollisena aina 1980-luvun loppuun asti. Ensimmäisen vuosikurssin aikana punasavi oli savi, jonka välityksellä opetettiin teknologia, mutta siirrettiin myös suomalaisen saven ja matalanpolton A1-lyijylasitetraditio. Koska taustalla vaikutti jatkuvasti A1-lasite, ja sen mukaan haluttiin säilyttää A1-lasitteen raaka-aineet käyttömäärineen, uusien lyijysulatteiden käyttöönotossa epäonnistuttiin vähäisissä muutosyrityksissä.

Kuva 15. Taideteollisen oppilaitoksen keramiikkaosaston laboratoriossa lasitehylly, jossa säilytettiin värimetallioksidoilla värjättyjä A1-lyijylasitteen muunnoksia. Jokainen opiskelija valmisti harjoitustyönä lasitenäytteet. Kuva vuodelta 1972



Matalanpolton lasitteiden perustutkimus ja eri sulatteiden soveltava tutkimus oli laimeaa, koska opetustavoitteiden mukaan pyrittiin opettamaan mineraalien eikä silikaattivalmisteiden käyttöä raaka-aineena, joiden tarkkaa analyysiä ei tunnettu. Opetuksessa käytössä olevien raaka-aineiden valintoihin vaikutti sellainen asenne, että jos raaka-aineena käytetyn valmisteen kemiallista koostumusta ei saatu valmistajalta, sitä ei voitu käyttää lainkaan. Raaka-aineteollisuuden taholta katsottiin taas päinvastoin lasitteiden ja sulatteiden kemiallisen koostumuksen tuntemus merkitykselliseksi tiedoksi taiteilijan ja suunnittelijan muodonantotyössä. Melko ehdoton opetuksen asenne ja keramiikan valmismateriaaleja tuottavan teollisuuden kitsas tiedonanto vaikuttivat yhdessä siihen, ettei lyijy-, boori- tai alkalisulatteita hankittu ja sovellettu matalanpolton raaka-aineina.

Oletan, että edellä esitetyistä syistä, eri sulatteiden käyttömahdollisuuksien tutkimusta koskien lyijysulatteiden käyttöä tapahtui vain vähän 1980-luvun opetuksessa. Kiinnostus suuntautui pääasiassa korkeanpolton lämpötiloissa tapahtuviin reaktioihin.

Usean vuoden ajan olen opetustyössäni arvioinut vuosikursseittain opiskelijoiden suhdetta lasiteraaka-aineisiin. Raaka-ainevalinnat korostuivat kunakin opetusjaksona siten, että niiden tuli olla suhteessa ympäröivän yhteiskunnan muutoksiin ja hetkellisiin ilmiöihin.

Keramiikan opetukseen vaikutti lyhytsyklinen ulkoa opittu muoti, eikä enää perinteinen opetussisältö kelvannut. Esimerkiksi lyijyttömän polttoaineen yleistyessä 1990-luvun alussa opiskelijat keskustelivat eri raaka-aineiden ja materiaalien käytön etiikasta, ekologisuudesta ja funktiosta enemmän kuin edeltäneinä vuosina. Useat opiskelijat torjuivat lyijylasitteen hiljaisesti polttamalla työnsä ilman lasitetta. Heidän mukaansa oli esteettisempi ja terveellisempi vaihtoehto polttaa kaasulla tai mustasavustaa pinta oljilla, jolloin saavutettiin luonnonläheisempi ja myrkyttömämpi pintakäsittely.

Opetusvuosieni kokemus myyttisestä A1-lasitteesta, sekä punasaven käytön, suomalaisen perinteen, siirtymisestä edelleen johtivat lyijylasitteen selvitystyöhön 1990-luvulla. Vähäliukoisien lyijylasitteen kehittäminen ja lyijylasitteen liukoisuuden tutkiminen merkitsivät tärkeää tutkimuskohdetta. Aikaisemmissa lyijylasitteita koskevissa tutkimuksissa (Hortling 1989, 1992, ja 1994) tarkastelin ja selvitin lyijyliukoisuuteen vaikuttavia tekijöitä 1960- ja 1980-luvun opetusmateriaaliin kuuluneista lyijylasitteista. Näytekulhot valmistettiin punasavesta ja lasitettiin testausmenetelmää varten. Näytteet poltettiin kahdessa eri lämpötilassa, jotta voitiin tutkia lasitteiden liukoisuuden muutoksia lämpötilan vaihdellessa polttouunin eri kohdissa. Keramiikkapoltot ovat usein jonkin verran epätasaisia ja vaihtelut johtuvat yleensä esineiden määrästä ja ladonnasta sekä massan varaamasta lämmöstä. Näytteet poltettiin kahdessa eri polttolämpötilassa 960 °C ja 1000 °C.

Näytteistä testattiin VTT:llä Iso-standardin mukaisella testausmenetelmällä. Suomessa näytteestä saa liuetta lyijyä 4,00 mg/l KTM:n päätöksen (1992) mukaan, joka on tarkistettu EEC:n käytännön mukaiseksi. Myös liukoisuus voidaan ilmoittaa milligrammaa pinnan neliödesimetriä kohti, jolloin sallittu lyijyn enimmäismäärä on 0,5 mg/dm².

Koska lyijylasite A1:stä oli opetusarkiston (Salmenhaara 1983) mukaan vaihtelevaa tietoa sen lyijyliukoisuudesta, selvitettiin A1-lasitteen liukoisuus. Taulukossa 33 on esitetty A1-lyijylasite, minkä Kyllikki Salmenhaara kehitti opetuksensa alkuvaiheessa vuonna 1964. A1-lasitteen merkitys korostui vielä enemmän, kun Salmenhaara käytti lasitetta empiirisen kaavan laskentamallina kirjassaan (Salmenhara 1973, s. 50). A1-lasitteessa on käytetty sulattajana lyijyvalkoista sekä silikaatin muodostajina kvartssia, kalimaasälpää ja kaoliinia. Lasitteen kiiltoa ja kovuutta muokkaavat liitu sekä sinkkioksidi.

Taulukko 33: A1-lyijylasite (Salmenhaara 1983, s. 72)

Raaka-aine	paino-%
Lyijyvalkoinen	60
Kalimaasälpä	18
Liitu	4
Sinkkioksidi	1
Kaoliini	1
Kvartsi	16
	100

A1-lasitteen empiirinen kaava (Salmenhaara 1983, s. 72)

0,101 K₂O
 0,126 CaO 0,114 Al₂O₃ 1,473 SiO₂
 0,735 PbO
 0,038 ZnO

Taulukosta 34 ilmenee A1-lasitteen liukoisuuden alentuminen, kun lämpötila kohoaa 40°C polttolämpötilasta 960°C. Polttolämpötilassa 960°C on liukoisuus 35 milligrammaa litraa kohden ja korkeammassa polttolämpötilassa liukoisuus pienenee ollen 12,6 milligrammaa litraa kohden. Molemmassa A1-lasitteen näytteissä ylittyy sallittu liukoisuusraja. Joten A1-lasite on lyijyliukoinen, kun käytetään lyijyvalkoista sulattavana lyijy-yhdisteenä. Taulukossa 34 on esitetty liukoisuuden muutokset eri lämpötiloissa.

Taulukko 34: A1-lyijylasitteen liukoisuustulokset kahdessa polttolämpötilassa (Himberg ym. 1990)

A1-lasitenäyte	I	II
Polttolämpötila	960°C	1000°C
Lasitteesta liukenee lyijyä mg/l	35,0*	12,6*

*Suomessa sallittu on 4,00 mg/l, KTM päätös 1992.

Toisessa vaiheessa korvattiin lyijyvalkoinen Pottery Craft'in seskvisilikaattisulatteella P2951 (PbO·0,125TiO₂·1,54SiO₂), joka sisälsi lyijyoksidin lisäksi piidioksidia ja titaanidioksidia. Laskettiin A1-lyijylasitteen raaka-aineiden uudet määrät, kun lyijyoksidin määrä lasitteessa säilytettiin vakiona. Lyijyvalkoisen määrä nousi 60 painoprosentista 71 painoprosenttiin lyijyseskvisilikaattia. Koska piidioksidia sisältyi lyijyseskvisilikaattiin, aleni tarvittava puhtaan kvartsin määrä 5 painoprosenttiin. Titaanidioksidia tuli sulatteen myötä pieni määrä lasitteen koostumukseen.

Taulukko 35: Lyijylasite A1, jossa lyijyvalkoinen on korvattu lyijyseskvisilikaatilla P2951* (Hortling 1992).

Raaka-aine	paino-%
Lyijyseskvisilikaatti P2951	71
Kalimaasälpä	17
Liitu	5
Sinkkioksidi	1
Kaoliini	1
Kvartsi	5
*Pottery Craft s Ltd	yht. 100

Taulukko 36: A1-lyijylasitteen liukoisuustulokset, jos lyijyvalkoinen korvataan lyijyseskvisilikaatilla P2951 kahdessa polttolämpötilassa (Himberg ym. 1990 VTT)

A1-lasite (P2951 näytteessä)	I	II
Polttolämpötila	960 °C	1000 °C
Lasitteesta liukee lyijyä mg/l	0,61*	0,51*

*Lasitteen lyijyliukoisuus alittaa sallitun liukoisuusrajan 4 mg/l.

Taulukosta 36 nähdään lyijyseskvisilikaattisulatteen P2951 vaikutus lyijyliukoisuuteen A1-lasitteessa. Verrattuna A1-lasitteen liukoisuuteen (taulukko 34), jos käytetään lyijyvalkoista, on lyijyseskvisulatteen käytöllä suuri liukoisuutta alentava vaikutus (taulukko 36). Koe osoitti, että jos korvataan raakalyijylasitteessa lyijy-yhdiste silikaatiksi valmistetulla raaka-aineella, vähenee lyijyliukoisuus. Opetukseen oli hankittu uutena raaka-aineena lyijymonosilikaatti, jota oli tarkoitus käyttää lyijylasitteissa 1980-luvun lopulla. Tutkimuksessa "Lyijymonosilikaatista johtuva lyijyliukoisuus" (Hortling 1992) selvitettiin, että lyijymonosilikaatti on kaikkein yksinkertaisin lyijy-yhdiste, jossa lyijy ei kykene riittävästi sitoutumaan piidioksidiin (vrt. Thorpe 1899). Täten sen käytön aiheuttama liukoisuus on lähes vastaavaa kuin raakalyijylasitteen. Lyijymonosilikaatista aiheutuvaa liukoisuutta tutkittaessa käytettiin lyijy-yhdisteenä pelkästään monosilikaattia, kuten esimerkissä A41-lasite. Lyijyn käytön vähentämistä tutkittiin korvaamalla boorisulatteella osa lyijymonosilikaatin määrästä. AB30-lasite on esimerkki kahden erityyppisen sulatteen yhdistämisestä. (Hortling 1992)

Taulukko 37: Lyijylasite A41 (Hortling 1992)

Raaka-aine	paino-%
Lyijymonosilikaatti F3527*	55
Kalimaasälpä	22
Liitu	4
Sinkkioksidi	1
Kaoliini	6
Kvartsi	12
*Ferro 1988	Yht. 100

A41-lyijyylasitteessa (taulukko 37) käytettiin lyijymonosilikaattisulatetta ja noudatettiin opetustradition mukaisesti vielä A1-lyijyylasitteen kanssa samoja raaka-aineita, mutta eri määriä. Taulukossa 38 on esitetty monosilikaatista aiheutuva lyijyliukoisuus lasitteessa A41, jossa sitä käytettiin 55 painoprosenttia. Jos verrataan A1-lyijyylasitteeseen (taulukot 35 ja 36), jossa käytettiin lyijyseskvisilikaattia 71 painoprosenttia, nousee A41-lasitteen lyijyliukoisuus suuremmaksi kuin käytettiin lyijymonosilikaattia vähemmän kuin lyijyseskvisilikaattia. Molempien lasitteiden muut raaka-aineet ovat samoja, vaikka määrasuhteet poikkeavat jonkin verran.

Taulukko 38: Liukoisuustulos A41-lyijyylasitteesta kahdessa polttolämpötilassa (Himberg ym. 1990)

Näyte A41-lasite (lyijymonosilikaatti F3527)	I	II
Polttolämpötila	960°C	1000°C
Lasitteesta liukenee lyijyä mg/l	1,09*	0,82*

* Lasitteen lyijyliukoisuus alittaa sallitun liukoisuusrajan 4 mg/l.

Seuraavaksi näytteissä selvitettiin lyijymonosilikaattisulatteesta aiheutuvaa liukoisuutta, kun osa sulatteiden tarpeesta korvattiin Pottery Craft'in boorisulatteella P2953. (Hortling 1992) Taulukossa 39 on AB30-lasitteen raaka-aineseos, missä edelleen toteutetaan A1-lasitteen mukaista raaka-ainevalikoimaa.

Taulukko 39: AB30-lasite (Hortling 1992)

Boorisulate ¹	15
Lyijymonosilikaatti ²	40
Kalimaasälpä ³	22
Liitu ⁴	4
Sinkkioksidi ⁵	1
Kvartsi ³	12
Kaoliini ⁶	6

1) P2953, Pottery Crafts Ltd 1992, Englanti

2) F3527Ferro 1988, Hollanti

3) Maasälpä FFF, ja kvartsi FFQ, Kemiö, Suomi

4) Rollovit, Kalkefax, Tanska 1992

5) Kuusakoski Oy, Espoo

6) Standard porcelain ECC, Englanti

AB30-lasitteen empiirinen kaava on laskettu Insight laskentaohjelmalla (Hortling 1992).

0,081 K₂O

0,137 Na₂O

0,265 CaO 0,314 Al₂O₃ 2,575 SiO₂

0,474 PbO 0,185 B₂O₃

0,041 ZnO

Taulukko 40: Liukoisuustulos AB30-lasitteesta kahdessa polttolämpötilassa (Himberg ym. 1990)

Näyte lasite AB30 (lyijymonosilikaatti)	I	II
Polttolämpötila	960°C	1000°C
Lasitteesta liukenee lyijyä	0,83 mg/l *	0,65 mg/l *

* Lasitteen lyijyliukoisuus alittaa Suomessa sallitun liukoisuusrajan 4 mg/l.

Verrattuna A1-lasitteen empiiriseen kaavaan sisältää AB30-lasite enemmän alumiinioksidia ja piidioksidia. Polttolämpötilaa kohotettaessa 40°C seurauksena oli, että AB30-lasitteen liukoisuus pieneni 0,83 mg/l 0,65 mg/l. Tämä osoittaa, että korkeammassa polttolämpötilassa lyijy sitoutuu enemmän tarjolla olevaan alumiinioksidiin ja piidioksidiin. Lasitteen liukoisuus jää alle 4,0 mg/l, joka on sallittu enimmäisraja 84/500/ECC:n direktiivin mukaisesti kulhomuotoisessa esineessä. Taulukossa 41 on verrattu keskenään edellä käsiteltyjä lyijylasiteseoksia, ja niiden liukoisuuksia, kun lasitteissa on käytetty eri lyijyraaka-aineita sulatteina. A1-lasite on kaksi kertaa. Ensimmäisessä tapauksessa on käytetty sulatteena lyijyvalkoista, ja toisessa lyijyseskvisilikaattisulatetta. Lasitteissa A41 ja AB30 on käytetty lyijymonosilikaattisulatetta. Laboratoriotuloksien perusteella kaikissa lasitteissa lyijyoksidin liukenevuus vähenee poltettaessa 40°C korkeammassa lämpötilassa. Voidaan todeta, että lyijyliukoisuuteen vaikuttavat lyijylasitteessa käytetyn lyijyraaka-aineen koostumus sekä PbO:n, Al₂O₃:n ja SiO₂:n keskinäiset suhteet.

Lasitteiden A1 (lyijyvalk./lyijyseskvisilik.) ja A41 sekä AB30 lyijyoksidimäärien mahdollisimman oikea suhde alumiinioksidiin ja piidioksidiin ovat liukoisuuden kannalta oleellisia, jotta ne kykenevät riittävästi sitomaan lyijyä lasitteessa. Myös alumiinioksidilla ja piidioksidilla tulee olla sellainen suhde keskenään, ettei toinen estä sulamista valitussa lämpötilassa. Al₂O₃:n ja SiO₂:n eutektisen suhteen tulisi olla mahdollisimman oikeassa suhteessa valittuun polttolämpötilaan (noin 1000-1040°C).

Taulukko 41: Eri lyijylasitteiden lyijy-, alumiinioksidin ja piidioksidin määrät painoprosentteina ja liukoisuus mg/l.

Lasite	A1 (Lyijyvalk.)	A1 (Lyijyseskvisilik.)	A41 (Lyijymonos.)	AB30 (Lyijymonos.+ Booris.)
Oksidi paino-%				
PbO	28,00	22,00	18,91	31,14
Al ₂ O ₃	4,41	3,51	6,11	9,44
SiO ₂	56,94	62,20	66,00	45,45
yht	89,35	88,09	91,08	86,03
Liukoisuus (1000°C) Pb mg/l	12,60	0,51	0,82	0,65

Vähäliukoista lyijylasitetta lähdettiin tässä työssä kehittämään, kun lähtökohtana oli edellä mainittujen tulosten parhaaksi lasiteseokseksi havaittu AB30-lasite. Lasiteseoksen heikkoutena pidettiin, että siinä on käytetty lyijymonosilikaattia yhdessä boorisulatteen kanssa, joka esitutkimuksen mukaan voi lisätä lyijyliukoisuutta.

5 VÄHÄLIUKOISEN LYIJYLASITTEEN KEHITTÄMINEN

Aikaisemmissa tutkimuksissa (Hortling 1989 ja 1992) vähennettiin lyijysulatteen käyttöä ja tarvittavaa määrää korvattiin boorisulatteella. Tuloksista pääteltiin, että boorisulatteen käyttö yhdessä lyijysulatteen kanssa lisäsi lasitteen lyijyliukoisuutta. Tutkimuksissa käytettiin lyijymonosilikaattia, jonka liukoisuus muuttui polttolämpötilan vaihdellessa. Pääteltiin, että lyijysulate- ja boorisulate yhdessä tekivät lyijylasitteen käytön epävarmaksi, siitä syystä tähän työhön valittiin lasitteen sulateraaka-aineeksi yksinään lyijysulate.

Vähäliukoisuuden lisäksi lyijylasitteelta vaadittiin, että sen tulisi soveltua pinnoitteeksi suomalaiselle matalanpolton punasavelle. Lyijylasitteen raaka-aineiden valintaan vaikutti niiden hankinnan helppous alan yrityksistä. Lasitteiden käytön tulisi soveltua keramiikan valmistukseen ja opetukseen sellaisissa olosuhteissa, joissa keramiikkaa valmistetaan joko käsityömaisesti tai piensarjatuotantomenetelmillä.

Keramiikkaa valmistettaessa yksittäiskappaleina tai piensarjoina hankitaan raaka-aineita yleensä vain vähän varastoon. Lasiteseoksen punnitusvaiheessa joudutaan usein tilanteeseen, missä käytännöllisyyssyistä korvataan lasiteraaka-aineita saatavilla olevilla muilla valmisteilla. Ani harvoin lasitteen punnitustilanteessa keramiikkaverstaassa lasketaan lasitteen raaka-aineiden oksidien moolimäärät. Yleensä korvataan puuttuva aine tilanteeseen sopivimmalla raaka-aineella.

Työhön valittiin siitä syystä kaksi koostumukseltaan erilaista lyijysulatetta, lyijybisisilikaatti ja lyijyseskvisilikaatti, joita käytetään samat määrät lasiteseoksessa. Selvitetään, mitä vaikutuksia on lyijysulatteiden vaihdolla lyijylasitteen liukoisuuteen. Lisäksi selvitetään tapahtuuko liukoisuuden muutoksia lyijylasitteen pinnassa, jos lasitteen alla on engobe, joka sisältää joko lyijy- tai boorisulatetta.

5.1 LYIJYLASITENÄYTTEIDEN VALMISTUS

5.1.1 Vähäliukoiset lyijylasitteet ja raaka-aineet

Vähäliukoisien lyijylasitteen kehittämisen lähtökohdaksi otettiin AB-lasite, jonka seossuhteet ilmenevät taulukosta 39. Seuraaviin lasitteisiin lisättiin sekä lyijysulatteen että kalimaasälvän määriä ja vastaavasti vähennettiin kaoliinin ja kvartsin määriä. Muutoksilla selvitettiin lyijyoksidin, alumiinioksidin ja piidioksidin yhteisvaikutteista sulamista ja lyijyn sitoutumista silikaattiin.

Koelasitteita suunniteltiin kaksi sarjaa, jotka poikkesivat toisistaan ainoastaan lyijysulatteen vaihdolla. Vähäliukoiseksi suunniteltujen lasiteseoksien raaka-ainemäärät on esitetty taulukossa 42. Lasitteet merkittiin A-kirjaimella Taideteollisen korkeakoulun keramiikan opetuskäytännön mukaisesti tarkoittaen matalanpolton lyijylasitetta. Lasitteissa A33, A34 ja A35 käytettiin lyijybisilikaattisulatetta P2950 ja lyijysekvisilikaattisulatetta P2951 käytettiin lasitteissa A331 A341 ja A351, jotka merkittiin numerolla yksi (1) erotukseksi lyijybisilikaattia sisältävistä lasitteista.

Taulukko 42: Lyijylasiteseokset A33, A34 ja A35 sisältävät lyijybisilikaattia ja lyijylasitteet A331, A341 ja A351 sisältävät lyijysekvisilikaattia (Hortling 1994).

Raaka-aine (Tuotenimet)	A33	A34	A35	A331	A341	A351
Lyijysulate (Lead Bisilicate P2950) ¹	67	70	74	-	-	-
Lyijysulate (Lead Silicate P2951) ¹	-	-	-	67	70	74
Kalimaasälpä (Maasälpä FFF) ²	17	20	20	17	20	20
Liitu (Rollovit) ³	5	4	4	5	4	4
Sinkkioksidi ⁴	1	2	2	1	2	2
Kaoliini (Standard Porcelain) ⁵	3	2	-	3	2	-
Kvartsi (Kvartsi FFQ) ²	7	2	-	7	2	-

1) Pottery Craft, Englanti

2) SP-Minerals, Kemiö, Suomi

3) Kalkefax, Tanska

4) Kuusakoski Oy, Suomi

5) ECC, Englanti

Lyijylasitteiden empiiriset kaavat esitetään taulukossa 43. Sulatteiden erilaisuus näkyy empiirisessä kaavassa titaanioksidin määränä, joka puuttuu bisilikaatista. Kaikissa bisilikaattia sisältävissä lasitteissa on PbO määrä (moolisuhdeluvut 0,679, 0,672 ja 0,685) korkeampi kuin lyijysekvisilikaattia käytettäessä (moolisuhdeluvut 0,636, 0,630 ja 0,631). Lyijysekvisilikaattia käytettäessä lasitteissa on vähemmän alumiinioksidia ja piidioksidia kuin bisilikaattia käytettäessä. Taulukossa 43 on lasitteiden empiirisistä kaavoista jätetty Maasälpä FFF:n tuoma rautaoksidi (Fe_2O_3) huomioimatta. Sen moolisuhdeluku on luokkaa 0,001.

Taulukko 43: Lyijybisilikaattia sisältävien lasitteiden A33, A34 ja A35 sekä lyijysekvisilikaattia sisältävien lasitteiden A331, A341 ja A351 empiiriset kaavat taulukko muodossa. Polttolämpötila 1020-40°C

	PbO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
A33	0,679	0,051	0,045	0,181	0,043	0,201	2,426	-
A331	0,636	0,045	0,040	0,160	0,038	0,126	2,011	0,079
A34	0,672	0,056	0,050	0,140	0,081	0,198	2,164	-
A341	0,630	0,050	0,045	0,124	0,072	0,125	1,781	0,079
A35	0,685	0,053	0,049	0,135	0,078	0,171	1,999	-
A351	0,631	0,049	0,045	0,124	0,072	0,104	1,639	0,079

Lasitteiden empiiriset kaavat taulukossa 43 on laskettu Insight- laskentaohjelmalla, jossa on käytetty seuraavana esitettyjen raaka-aineiden analyysitietoja. Raaka-aineiden valintaperusteena

oli niiden jatkuva saatavuus Suomessa sekä tuotevalmisteiden laadun tarkkailu sekä kokemus koostumuksen pysyvyydestä lähes samankaltaisina vuodesta toiseen.

Lyijysulatteet

Lyijysulatteiden valinnassa päädyttiin Pottery Craft'in toimittamiin sulatevalmisteisiin, koska niillä on jatkuva laadun tarkkailu keramiikkamateriaaleja toimittavan tukkuliikkeen puolesta Stoke-on-Trentissä, Englannissa. Pottery Craft'in lyijybisilikaatin tuotenumero on P2950 ja lyijyseskvisilikaatin P2951. Kummankin sulatteen empiirinen kaava on julkaistu samanlaisena usean vuoden ajan Pottery Craft'in tuoteluettelossa. Lyijysulatteiden empiiriset kaavat ja polttoalue on esitetty taulukossa 44. Samoja bisilikaatti- ja seskvisilikaattivalmisteita myydään eri tukkuliikkeiden välittämänä myös muilla tuotenimillä (vrt. taulukko 18).

Taulukko 44: Lyijysulatteiden P2950 ja P2051 empiiriset kaavat (Pottery Craft 1993)

Sulate	Emp.kaava	Polttoalue
Lyijybisilikaatti P2950 (Lead Bisilicate P2950)	$\text{PbO} \cdot 0,086\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,86\text{SiO}_2$	900-1100°C
Lyijyseskvisilikaatti P2951 (Lead Sesquisilicate P2951)	$\text{PbO} \cdot 0,125\text{TiO}_2 \cdot 1,54\text{SiO}_2$	880-1080°C

Valitut lyijysulatteet ovat vähäliukoisia lyijy-yhdisteitä, koska englantilaisen lainsäädännön (Ministry of Education Administrative Memorandum No. 517) mukaan lyijyä ei saa liueta sulatteesta enempää kuin 5 prosenttia (Pottery Craft tuoteluettelot 1989-97 ja Fraser 1998, s. 132).

Kalimaasälpä ja kvartsi

Lyijylasitteissa käytettiin suomalaista Maasälpää FFF (Finnish Flotation Feldspar) ja kvartsia, joita tuotetaan Kemiössä. Kalimaasälpä erotetaan kvartsista. Taulukossa 45 on kalimaasälvän teoreettista kaavaa verrattu Maasälpä FFF:ään, joka lisäksi sisältää natriumoksidia, kalsiumoksidia ja rautaoksidia, joka antaa vaalean punertavan sävyn raaka-aineelle.

Taulukko 45: Maasälvän FFF ja teoreettisen kalimaasälvän analyysit (1993)

Oksidi	Maasälpä FFF paino-%	Teoreettinen kalimaasälpä paino-%
SiO_2	68,4	64,75
Al_2O_3	18,2	18,30
Fe_2O_3	0,2	-
CaO	0,7	-
K_2O	7,8	16,90
Na_2O	4,7	-

Kalimaasälvän ja kvartsin jauhatuskarkeuden on oltava vähintään 200 mesh, jotta ne sulavat lasitteessa.

Kvartsia tuotetaan Kemiössä kalimaasälvän rinnakkaistuotteena. Kvartsi FFQ (Finnish Flotation Quartz) on lähes puhdasta piidioksidia (SiO_2), joka ilmenee taulukossa 46 esitetystä kemiallisesta analyysistä.

Taulukko 46: Kvartsi FFQ, kemiallinen analyysi (1993)

Oksidi	paino-%/ min /max vaihtelualue		
SiO_2	98,50	-	99,00
K_2O	0,15	-	0,25
Na_2O	0,12	-	0,20
Al_2O_3	0,50	-	0,80
Fe_2O_3		max.	0,035
CaO	0,02	-	0,04

Kvartsin jauhatuskarkeus voi olla matalanpolton lasitteissa jopa 300 mesh.

Kaoliini

Matalanpolton lyijylasitteessa savea käytetään alumiinioksidin ja piidioksidin lähtöaineena. Saviaine parantaa myös lasitteen pintaan kiinnittymistä. Korkean polttolämpötilan vaativa kaoliini lisää lasitteen polttolämpötilaa ja sitä voidaan käyttää ainoastaan vähäisiä määriä matalanpolton lasitteessa.

Taulukko 47: Standard porcelain- kaoliinin kemiallinen analyysi ja mineraalikoostumus (ECC, 1993)

Oksidi	paino-%
SiO_2	48
Al_2O_3	37
Fe_2O_3	0,68
TiO_2	0,02
CaO	0,07
MgO	0,30
K_2O	1,65
Na_2O	0,10
Polttohäviö	12,5
Mineraalikoostumus	paino-%
Kaoliniitti	84
Kiille	13
Kalimaasälpä	1
Muita mineraaleja	2

Sinkkioksidi

Lasitteisiin valittu sinkkioksidi (ZnO) on suomalainen Kuusakoski Oy:n tuote. Tutkimuksen lasitteissa käytetään yhdestä kahteen painoprosenttia sinkkioksidia, koska se edistää lyijylasitteen sulamista ja samalla lisää pinnan kiiltoa. Viime aikoina on haluttu luopua kokonaan sinkkioksidin käytöstä lasitteen raaka-aineena johtuen sen aiheuttamasta ympäristöhaitasta. Kuitenkin sitä käytetään yhä pieniä määriä lasitteissa sen hyvien eutektisten ominaisuuksien takia.

Liitu

Kalsiumkarbonaatti (CaCO_3) on tanskalainen valmiste. Kööpenhaminalaisen Kalkefax- yrityksen tuote, Rollovit, on pulverimuodossa olevaa liitua, mitä välittää Maalarimestarien Oy. Suomessa on useita kalkkimineraalikaivoksia, mutta keramiikan raaka-aineeksi soveltuvaa raaka-ainetta ei ole saatavilla. Suuri osa kalsiumkarbonaattimineraaleista lietetään paperiteollisuutta varten tai hyödynnetään karkearakeisena rakennuskalkkina tai pitkäaikaisvaikutteisina lannoiterakeina.

5.1.2 Kaupallisten lyijylasitteiden valinta

Tutkimukseen valittiin kaksi Suomessa myynnissä olevaa vähäliukoista englantilaista lyijylasitetta, jotka ovat Pottery Craft- tuoteluettelossa (1993) tuotenumerot P2001 ja P2002, mutta niitä välitetään eri tuotekoodeilla myös muiden tukkuliikkeiden kautta. Pottery Craftin valmislasitteista on annettu tuoteluetteloissa (1993-1997) seuraavat tiedot:

- Lasite P2001 on läpikuultava, ja sillä on alhainen liukoisuus. Se soveltuu käyttöön polttolämpötilojen 850-960°C välisellä alueella. Se sopii käytettäväksi Raku- lasitteena.
- Lasite P2002 on läpikuultava, ja sillä on alhainen liukoisuus. Se soveltuu käyttöön polttolämpötilojen 960-1020°C välisellä alueella. Lasite on erittäin kiiltävä ja sopii käytettäväksi valkoisen ja punaisen matalanpolton luonnonsaven päällä.

Valmislasitteiden koostumus ei ole saatavilla tuoteluetteloissa yleensä vastaavalla tavalla kuin sulatteiden tai muiden raaka-aineiden. Tuoteluetteloissa muistutetaan, että valmislasitteista saa liueta korkeintaan lyijyä 5 prosenttia Englannin lainsäädännön mukaan.

Valitut lyijylasitteet ovat keramiikkamateriaalien myyjän, Helsingissä toimivan Kerako Oy:n mukaan heidän eniten myytyjä matalanpolton lasitteita. Niitä toimitetaan ja käytetään ympäri Suomea useissa eri keramiikan koulutuspaikoissa sekä sarjatuotannon että yksittäisten esineiden valmistuksessa. Valmislasitteiden liukoisuuksia ja muutoksia engobien kanssa käytettynä haluttiin tutkia empiirisesti ja verrata tuloksia suunniteltujen lyijylasitteiden (taulukko 42) liukoisuuksiin vastaavissa olosuhteissa.

5.1.3 Engobeseokset lyijyliukoisuuden tutkimista varten

Engobeja käytetään usein matalanpolton lyijylasitteiden kanssa värjätessä savipintoja. Savilietettä (slip) kutsutaan engobeiksi, jos yhden tai useamman saven muodostamaa lietettä muunnetaan lisätyillä raaka-aineilla ja värjätään värimetallioksidoilla tai väripigmenteillä. Aikaisemmin on tutkittu amerikkalaisten ja englantilaisten värien valmistajien taholta väripigmenttien vaikutusta lyijylasitteisiin (Eppler D. R. ym. 1993). Lisäksi on selvitetty kuparioksidin (CuO) käyttöä vihreäksi värjäävänä värimetallioksidina lyijylasitteissa (Lawrence ym. 1982, s. 256 ja ILZRO, 1971). Tutkimuksissa on havaittu, että kuparioksidin käyttö lisää lyijyn liukenevuutta lasitteeseen sekoitettuna.

Lyijylasitteen alla olevien kuparioksidilla värjättyjen engobien vaikutusta liukoisuuden muutoksiin ei ole tutkittu. Kuparioksidin lisäksi engobeihin on sekoitettu lyijy- tai boorisulatetta. Sulate auttaa engoben savihiukkasia tarttumaan massan pintaan ja engoben päällä olevaan lasitteeseen. Käytännön työssä ongelmana on usein, että matalanpolton lämpötiloissa lasite irtoaa polton jälkeen värjätystä engobepinnasta, koska lasitteen alla oleva engobeseos kutistuu eri tavoin kuin massa tai lasite.

Taulukko 48: A-, B-, C-, D- ja E-engobeseokset painoprosenttina lyijyliukoisuuden muutoksen tutkimista varten.

Raaka-aine (Tuotenimet)	A	B	C	D	E
Punasavi ¹	50	50	10	50	50
Pallosavi, (Hyplas 64) ²	40	40	80	40	40
Boorisulate (P2964) ³	10	-	-	10	-
Lyijybisilikaatti (P2950) ³	-	10	-	-	10
Värimetallioksidilisäys					
Kuparioksidi (CuO)	-	-	5	5	5
Kobolttioksidi (CoO)	-	-	1	-	-

1) Somero, Suomi

2) ECC, Englanti

3) Pottery Craft, Englanti

Engobien raaka-aineiksi valittiin kaksi savea: matalanpolton punasavi ja korkeanpolton vaalea pallosavi. Ne muodostavat savilietteen veteen sekoitettuina. Saven osuus engobeseoksesta on yhteensä 90 painoprosenttia.

Punasavi

Matalanpolton saveksi valittiin suomalainen punasavi. Somerolta nostettu savi jalostetaan raaka-aineeksi, jota toimitetaan keraamikoille. Savenottoa paikka vaihtelee Kultelan kylän alueella, joten punasaven analyysi vaihtelee jonkin verran, mutta sitä voidaan pitää suuntaa antavana paikkakunnan savinäytteestä.

Taulukko 49: Punasaven kemiallinen analyysi* (TKK 1990)
Kultelan tiili ja putki, Kankare & pojat, Somero

Oksidi	paino-%
SiO ₂	50,0
Al ₂ O ₃	17,1
Fe ₂ O ₃	9,0
CaO	1,5
MgO	3,3
K ₂ O	4,2
Na ₂ O	2,0
C	3,7
Polttohäviö	9,2

* Näytteestä ei analysoitu titaanidioksidia.

Erään savikuopan esiintymästä teetettiin analyysi Taideteollisen korkeakoulun keramiikkaosaston toimesta Teknillisessä korkeakoulussa vuonna 1990. Silloin ei laitteiston puutteen vuoksi voitu näytteestä analysoida titaanidioksidia, joka yleensä sisältyy punasaven analyysiin.

Pallosavi

Vaaleana korkeanpolton savena käytettiin engoben saviseokseen English China Clay'n pallosavea Hyplas 64, jonka analyysi on annettu taulukossa 50. Hyplas 64 soveltuu sekoitettavaksi matalanpolton punasaven kanssa. Sen huokoisuus on 2 prosenttia polttolämpötilassa 1240°C ECC tuotetiedotteen mukaan.

Taulukko 50: Pallosavi, Hyplas 64 kemiallinen analyysi (ECC, 1993)

Oksidi	paino-%
SiO ₂	63
Al ₂ O ₃	24
Fe ₂ O ₃	1
TiO ₂	1,6
CaO	0,2
MgO	0,4
K ₂ O	2,4
Na ₂ O	0,5
Polttohäviö	6,85

Taulukossa 51 on esitetty engobien analyysit painoprosentteina. Kupari ja kobolttioksidi ovat värinantajina ja lisätty 100-prosenttiseen seokseen.

Taulukko 51: A-, B-, C-, D- ja E-engobien kemialliset analyysit

Oksidi	A- ja D-engobe paino-%	B- ja E-engobe paino-%	C-engobe paino-%
SiO ₂	60,29	59,10	66,54
Al ₂ O ₃	20,24	20,50	25,40
Fe ₂ O ₃	5,57	5,57	2,56
TiO ₂	0,64	0,64	1,35
CaO	0,85	0,84	0,27
MgO	1,86	1,86	0,59
K ₂ O	3,44	3,43	2,95
Na ₂ O	2,67	1,11	0,35
PbO	-	6,96	-
B ₂ O ₃	4,45	-	-

A- ja D-engobet ovat koostumukselta samanlaisia ja niistä on esitetty yhteinen analyysi. Molemmat sisältävät 10 painoprosenttia Pottery Craft'in boorisulatetta P2964. D-engobe on värjätty vihreäksi kuparioksidilla, jota on lisätty 5 painoprosenttia (kts. taulukko 48). Boorisulate P2964 on Soft Borax Frit, jonka empiirinen kaava tuoteluettelon mukaan on Na₂O·3,074 SiO₂·2,54 B₂O₃ ja polttolämpötila-alue on 750-1000°C (Pottery Crafts Ltd 1993).

B- ja E-engobet ovat koostumukseltaan samanlaisia. Molempiin on lisätty 10 painoprosenttia lyijybisiliikaattia P2950, jonka empiirinen kaava on esitetty taulukossa 43. D-engobe on värjätty kuparioksidilla, joka muuttuu lyijylasitteen kanssa poltossa vihreäksi.

C-engobe sisältää vaaleaa pallosavea 80 painoprosenttia, joka on kaksinkertainen määrä verrattuna muiden engobien vaalean saven käyttöön. Engobe ei sisällä sulatetta, vaan saviseos on värjätty kuparioksidilla, jota on 5 painoprosenttia ja kobolttioksidilla, jota on yksi painoprosentti.

5.1.4 Näytteiden valmistus ja polttaminen

Kulhojen muovaus

Näytekulhon kooksi valittiin kaksi desilitraa tilavuudeltaan oleva laakea kulhomuoto. Kulhot muovattiin samankokoisiksi kipsimuotteja apuna käyttäen Someron punasavesta. Niiden seinämät pyrittiin muovaamalla saamaan samanvahvuiseksi, jotta ne imisivät itseensä engobea ja lasitetta yhtä paksun kerroksen. Näytteitä valmistettiin kaksi kappaletta kutakin testiä kohden. Rinnakkaisnäytteillä pyrittiin tarkistamaan ja varmentamaan sattumanvarainen tulos. Näytekulhot kuivattiin vedottomassa paikassa ja sen jälkeen niitä päällystettiin engobella.

Engobella värjääminen

Engobet punnittiin ja lietettiin veteen. Niiden annettiin seistä viisi vuorokautta vedessä, jolloin savihiukkaset vettyivät. Engobeissa voidaan käyttää deflokkulanttia parantamaan seoksen muodostaman kerroksen tasaisuutta. Näyteseoksissa ei kuitenkaan käytetty mitään lisäaineita.

Engobe kaadettiin nahkankovaan, puolikuivaan savikulhoon ja tyhjennettiin nopeasti. Kaikki kulhot päällystettiin samalla työrytmillä tasaisen “käsialan” säilyttämiseksi. Engobe peitti koko kulhon sisätilan ja ulkopuolinen ylijäämä poistettiin. Kerrosvahvuus arvioitiin samaksi kuin aiottu lasitekerros. Engoben annettiin kuivaa tasaisessa ilmatilassa vedottomassa paikassa viisi vuorokautta.

Raakapoltto

Kuivat näytekulhot raakapoltettiin. Polttolämpötila vaihteli 980-990°C lämpötilojen välillä ladontapaikasta riippuen. Valittu polttolämpötila sopi Someron savelle raakapolttoa varten. Kaikki poltot tapahtuivat 110-litraisessa Kerako sähköuunissa. Poltot ladottiin mahdollisimman samalla tavalla ja samalla savikulhojen määrällä keramiikan polttamisessa normaalia valmistuskäytäntöä noudattaen. Raakapolton jälkeen kulhojen annettiin jäähtyä lasittamista varten. Raakapoltossa engobien pinnat säilyivät hyvin ja engobien värit olivat vaaleammat kuin lopullinen poltettu värisävy.

Lasittaminen

Lasiteseokset punnittiin ja sekoitettiin veteen, jonka määrä vaihteli johtuen kaoliinin määrästä ja sulatteiden koostumuksesta. Veden määrä arvioitiin lasitteissa lisäämällä sitä vähitellen sopivan paksuiseksi lietteeksi. Koska sulatteita käytettiin prosentuaalisesti paljon, ne laskeutuivat astian pohjaan vesiliuoksessa. Näytteet lasitettiin kaatamalla, jolloin esineen pohjaan ehtii tarttua menetelmästä johtuen paksuin kerros.

Lyijysulatteita käytettäessä oli vaikea hallita nopeus ja saada kastamalla tasainen kerros. Kulhomuoto oli myös pohjasta jonkin verran paksumpi ja herkempi imemään lasitetta paksumman kerroksen kuin vastaavasti materiaaliltaan ohuimmat seinämät. Siitä syystä lasiteseoksia punnittaessa lisättiin niihin viskositeetin säätöainetta, jota punnittiin 0,5-1 painoprosenttia. Käytettiin saksalaista Schimmer-Schwarz’in Stellmittel- säätöainetta, joka esti lasitteen sedimentoitumisen ja auttoi tasaisen lasitekerroksen muodostumisen.

Polttaminen

Tavoite oli, että lasiteseokset sulavat punasaven päällä ja polttolämpötila valittiin sen mukaan. Näytteissä käytetyn Someron punasaven värin muutokset eri polttolämpötiloissa tunnettiin entuudestaan, mikä oli testattu polttogradientilla (max. lämpötila 1100°C). Someron saven punaruskea väri on parhaimmillaan lämpötilojen 1020-50°C välisellä alueella. Gradientissa sävy vaihteli punaruskeasta hyvin tummaan ruskeaan ja pehmenemislämpötila oli 1075°C, jolloin se menetti muodon alkaen paisua.

Näytteet poltettiin 1020°C loppulämpötilaan. Näytteiden polttoa tehostettiin pitämällä uunia maksimilämpötilassa 15 minuuttia tasaisemman keskiarvolämpötilan saavuttamiseksi, koska tiedettiin, että sähköuunin lämpötilat vaihtelivat pohjan ja kannen välillä 40°C.

Koemateriaali poltettiin sähköuunissa. Kerako uunin Tapsa-mittarilla asennettu polttokäyrä on esitetty taulukossa 52. Näytteiden muut poltto-olosuhteet vastasivat normaalia keramiikan työskentelykäytäntöä.

Taulukko 52: Koemateriaalin poltto-ohjelma

Vaihe	Vaiheen loppulämpötila °C	Nousunopeus °C/h
1	200	60
2	600	60
3	1020	150

15 min. haudutusaika maksimilämpötilassa

5.2 NÄYTTEIDEN TESTAUS

Lyijyliukoisuustesti suoritettiin Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen Elintarvikelaboratoriossa. Kaikista lasite- ja engobenäytteistä rinnakkaiskappaleineen testattiin lyijyliukoisuus ISO Standardin 6486/1(E) 1981 testimenetelmän (kts. 3.5.3) mukaan polton jälkeen. Lyijyliukoisuustesti suoritettiin kahdesta kulhomuotoisesta näytteestä ja tulos ilmoitettiin rinnakkaisnäytteiden keskiarvona (kuva 16).



Kuva 16. Näytekulhot ovat lyijyliukoisuustutkimusta varten esillä Taideteollisessa korkeakoulussa keramiikka- ja lasisuunnitteluosastolla vuonna 1994.

Liukoisuusmittauksen aikana voitiin havaita, että etikkahappoliuos läpäisi jotkut testauksessa mukana olleet lasitteet, ja imeytyi hauraan lasitteen läpi huokoiseen näyteseinämään. Niissä testikulhoissa, joissa neste läpäisi lasiteseinämät vaihteli liuoksen määrä 10-40 ml rajoissa. Teoreettisen pohdinnan merkitys liukoisuusteorioihin nojautuen on suuntaa antava lasitteen liukoisuusarviota tehtäessä. Laboratoriotesteissä saadut mittaustulokset antavat luotettavaa tietoa lyijyliukoisuudesta, koska ainoastaan näissä käytännössä suoritetuissa testeissä pystytään kerralla selvittämään kaikkien lasitteiden sulamisreaktiossa osallisina olevien tekijöiden yhteisvaikutus.

Yksittäisen lasitteen lyijyliukoisuus riippuu lasitekerroksen paksuudesta, polttoajasta, haudutusajasta ja hapettavasta tai pelkistävästä polttoatmosfääristä. Tässä työssä nämä olosuhteet on oletettu vakioiksi, kun tutkitaan lyijylasitteiden koostumuksen vaikutusta lyijyliukoisuuteen.

5.3 TULOKSET JA YHTEENVETO

5.3.1 Näytteiden polttotulokset

Kaikki näytekulhojen lasitteet sulivat läpikuultaviksi ja kiiltäviksi. Kuparia sisältävät engobet värjäisivät kulhon sisätilan vihreäksi. Jotkut näytekulhot oli lasitettu aivan liian paksulla lasitekerroksella, joka antoi huonomman tuloksen kuin vastaavat lasitteet poltettuna valkoisella engobella päällystettyjen koelevyjen päällä. Useita saman lasitteen näytekappaleita tarkasteltaessa kaikki saman lasitteen näytteet korreloivat keskenään ja antoivat saman käsityksen pinnoitteesta.

Taulukoissa 53-61 on esitetty havaintoja poltetuista lasitepinnoista. Ulkonäön visuaalisella tarkastelulla yleensä tehdään ensimmäiset johtopäätökset lasitepinnojen tuloksista. Näytekulhojen pinnoissa tarkasteltiin lasitteen sulamista, tasoittumista, kiiltoa, säröilyä ja väriä. Lasitteen läpikuultavuuteen vaikuttaa kaikkien edellisten ominaisuuksien yhteinen onnistuminen poltossa.

Näytteiden polttotulosten tarkastelu on jaettu siten, että ensin on kaikki lyijylasitteet tarkasteltu taulukossa 53 alemman ja ylemmän polttolämpötilan mukaan ilman engobea. Sen jälkeen on taulukoissa 54-59 tarkasteltu lasitteita engobien päällä kahdessa polttolämpötilassa. Näytteitä, jotka poikkeavat toisistaan ainoastaan lyijysulatteen vaihdolla, esimerkiksi A33 ja A331, on käsitelty peräkkäisissä taulukoissa.

Lasitteet testattiin A-, B-, C- ja D-engobien päällä ja ainoastaan E-engobea testattiin valmislasitteiden kanssa. Taulukoissa 60 ja 61 on tarkasteltu valmislyijylasitteiden polttotuloksia kuparioksidia sisältävien engobien kanssa, kun engobet lisäksi sisälsivät joko lyijy- tai boorisulatetta.

Taulukko 53: A33-, A34- ja A35-lyijybisilikaattilasitteen sekä A331-, A341- ja A351-lyijyseskvisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen. Havainnot polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Lasiteseokset annettu taulukossa 42)

Ominaisuus, näyte	A33	A34	A35	A331	A341	A351
Sulaminen						
1020°C	hyvä	hyvä	hyvä	heikko	hyvä	hyvä
1040°C	erit.hyv-	erit.hyv.	erit.hyv.	kohtal.	hyvä	hyvä
Tasoittuminen						
1020°C	hyvä	hyvä	hyvä	huono	kohtal.	kohtal.
1040°C	erit.hyvä	erit.hyv.	erit.hyv	kohtal.	hyvä	eritt.hyvä
Kiilto						
1020°C	hyvä	hyvä	erit.hyvä	hyvä	erit.kiilt.	erit.kiilt.
1040°C	erit.hyv.	erit.hyv.	erit.hyvä	kiteinen*	erit.hyvä*	erit.hyvä*
Säröily						
1020°C	vähän	vähän	paljon	paljon	paljon	paljon
1040°C	ei	ei	ei	ei	ei	ei

* Lasitepintaan nousee pieniä kiteitä, jotka vaikuttavat pölymäiseltä kerrokselta kiillon päällä.

Taululukossa 54 on arviointia kulhojen polttotuloksista silmin tarkasteltuna. Näytteet oli lasitettu liian paksusti. Näytteessä A33B on nähtävissä engobessa käytetyn vaalean savimäärän heikentävän hieman lasitteen sulamista. Näytekulhon A33C vihreässä sisäpinnassa muodostui kulhon pohjapintaan metallinhoitoista, lysterimäistä kimaltelevaa lyijyä.

Taulukko 54: A33A-, A33B- ja A33C- ja A33D-lyijybisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte	A33A	A33B	A33C	A33D
engoben sulate	Boorisul. 10%	Lyijysul. 10%	-	Boorisul.10%+
värimetallioksidi	-	-	CuO 5%+ CoO 1%	CuO 5%
Sulaminen				
1020°C	hyvä	kohtal.hyvä	hyvä	hyvä
1040°C	hyvä	kohtal.hyvä	hyvä	hyvä
Tasoittuminen				
1020°C	kohta.hyvä	kohtal.hyvä	hyvä	kohtal.hyvä
1040°C	kohtal.hyvä	kohtal.hyvä	hyvä	kohtal.hyvä
Kiilto				
1020°C	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä
1040°C	hyvä	hyvä	hyvä	hyvä
Säröily				
1020°C	kyllä	kyllä	kyllä	ei
1040°C	kyllä	kyllä	kyllä	ei
Väri				
1020°C	pun.rusk.	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**
1040°C	pun.rusk	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**

*Lasitepinta on metsän vihreä **Lasitepinta on vaalean vihreä, engobeseoksen boorisulate ja lasite yhdessä sulattavat kuparioksidia.

Taulukossa 55 on käsitelty A331-lasitteen kulhonäytteiden polttotuloksia. Lasite sisälsi lyijyyseskvisilikaattisulatetta ja boorisulatetta oli engobessa. Näiden kahden sulatteen keskinäisen reagoinnin seurauksena kehittyi näytekulhon pintaan pyöreitä laikkuja, jotka näkyvät selkeästi kuparioksidia käytettäessä näytteissä A331C ja A331D. Taulukossa 56 on esitetty lasite A34 polttotulokset, jotka ovat keskivertoa paremmin onnistuneet kaikissa olosuhteissa verrattuna muiden näytteiden tuloksiin.

Taulukko 55: A331A-, A331B- ja A331C- ja A331D lyijyyseskvisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu Polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte engoben sulate värimetallioksidi	A331A Boorisul. 10% -	A331B Lyijysul. 10% -	A331C - CuO 5%+ CoO 1%	A331D Boorisul.10%+ CuO 5%
Sulaminen 1020°C 1040°C	kohtal. kohtal.	kohtal.hyvä kohtal.hyvä	hyvä hyvä	kohtal. kohtal.
Tasoittuminen 1020°C 1040°C	kohtal. kohtal.	kohtal. kohtal.	laikukas laikukas	laikukas laikukas
Kiilto 1020°C 1040°C	kohtal. kohtal.	kohtal. kohtal.	kohtal. kohtal.	kohtal. kohtal.
Säröily 1020°C 1040°C	kyllä kyllä	kyllä kyllä	kyllä kyllä	kyllä kyllä
Väri 1020°C 1040°C	pun.rusk. pun.rusk	vaal.rusk vaal.rusk	vihreä* vihreä*	vihreä** vihreä**

*Lasitepinta on metsän vihreä, ja laikukas lyijyyseskvisilikaattisulatteen kanssa. **Lasitepinta on vaalean vihreä, laikukas ja epätasainen.

Taulukko 56: A34A-, A34B- ja A34C- ja A34D-lyijybisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte engoben sulate värimetallioksidi	A34A Boorisul. 10% -	A34B Lyijysul. 10% -	A34C - CuO 5%+ CoO 1%	A34D Boorisul.10%+ CuO 5%
Sulaminen 1020°C 1040°C	hyvä hyvä	hyvä hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	kohtal.hyvä kohtal.hyvä
Tasoittuminen 1020°C 1040°C	hyvä hyvä	kohtal.hyvä kohtal.hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	laikukas laikukas
Kiilto 1020°C 1040°C	hyvä eritt.hyvä	hyvä hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	kohtal.hyvä kohtal.hyvä
Säröily 1020°C 1040°C	kyllä kyllä	kyllä kyllä	ei ei	kyllä kyllä
Väri 1020°C 1040°C	pun.rusk. pun.rusk	vaal.rusk vaal.rusk	vihreä* vihreä*	vihreä** vihreä**

*Lasitepinta on metsän vihreä. **Lasitepinta on vaalean vihreä, laikukas ja epätasainen.

Taulukossa 57 on esitetty polttotulokset lasitteesta A341, joka on näytteiden perusteella hyvä lasitekoostumus. Lasite A341-näytteet tasoittuvat ja ovat kiiltäviä. Lasitteen A35 polttotulokset eri engobien kanssa ovat hyviä. Erityisesti näytteet ovat parempia korkeammassa lämpötilassa 1040°C poltettaessa. Tulokset on esitetty taulukossa 58

Taulukko 57: A341A-, A341B- ja A341C- ja A341D lyijyseskvisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte engoben sulate värimetallioksidi	A341A Boorisul. 10% -	A341B Lyijysul. 10% -	A341C - CuO 5%+ CoO 1%	A341D Boorisul.10%+ CuO 5%
Sulaminen				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	kohtal.
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	kohtal.
Tasoittuminen				
1020°C	eritt.hyvä	hyvä	laikukas	laikukas
1040°C	eritt.hyvä	hyvä	laikukas	laikukas
Kiilto				
1020°C	eritt.hyvä	hyvä	kohtal.	kohtal.
1040°C	eritt.hyvä	hyvä	kohtal.	kohtal.
Säröily				
1020°C	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
1040°C	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
Väri				
1020°C	pun.rusk.	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**
1040°C	pun.rusk	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**

*Lasitepinta on metsän vihreä, ja laikukas lyijyseskvisilikaattisulatteen kanssa. **Lasitepinta on vaalean vihreä, laikukas ja epätasainen.

Taulukko 58: A35A-, A35B- ja A35C- ja A35D-lyijybisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte engoben sulate värimetallioksidi	A35A Boorisul. 10% -	A35B Lyijysul. 10% -	A35C - CuO 5%+ CoO 1%	A35D Boorisul.10%+ CuO 5%
Sulaminen				
1020°C	eritt.hyvä	hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
Tasoittuminen				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	laikukas
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	laikukas
Kiilto				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
Säröily				
1020°C	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
1040°C	kyllä	kyllä	kyllä	kyllä
Väri				
1020°C	pun.rusk.	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**
1040°C	pun.rusk	vaal.rusk	vihreä*	vihreä**

*Lasitepinta on metsän vihreä, metallimainen lysterihohde. **Lasitepinta on vaalean vihreä, laikukas ja epätasainen.

Taulukossa 59 on esitetty lasitteen A351 polttotulokset engobien kanssa. Lasitetulokset ovat hyviä.

Taulukko 59: A351A-, A351B- ja A351C- ja A351D lyijyseskvisilikaattilasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C. (Engobeseokset annettu taulukossa 48)

Näyte Engoben sulate värimetallioksidi	A351A Boorisul. 10% -	A351B Lyijysul. 10% -	A351C - CuO 5%+ CoO 1%	A351D Boorisul.10%+ CuO 5%
Sulaminen				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	hyvä	eritt.hyvä
Tasoittuminen				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	laikukas	väh.laikukas
1040°C	hyvä	eritt.hyvä	laikukas	väh.laikukas
Kiilto				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
Säröily				
1020°C	ei	kyllä	kyllä	kyllä
1040°C	ei	kyllä	kyllä	kyllä
Väri				
1020°C	pun.rusk.	vaal.rusk.	vihreä*	vihreä**
1040°C	pun.rusk.	vaal.rusk.	vihreä*	vihreä**

*Lasitepinta on vihreä, jossa esiintyy paikoitellen metallinhoitoista lysterikiiltoa. **Lasitepinta on vaalean vihreä ja erittäin hyvin sulanut sekä vähälaikukas.

Taulukko 60: Pottery Craft'in 2001--lasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C.

Näyte Engobe+ värimetallioksidi	2001 - -	2001C CuO 5%+ CoO 1%	2001D Boorisul. 10%+ CuO 5%	2001E Lyijysul. 10% CuO 5%
Sulaminen				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
Tasoittuminen				
1020°C	hyvä	eritt.hyvä	laikukas	eritt.hyvä
1040°C	hyvä	eritt.hyvä	laikukas	eritt.hyvä
Kiilto				
1020°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
1040°C	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä	eritt.hyvä
Säröily				
1020°C	ei	ei	ei	ei*
1040°C	ei	ei	ei	ei*
Väri				
1020°C	rusk.pun.	vihreä	vihreä	vihreä
1040°C	rusk.pun.	vihreä	vihreä	vihreä

* Lasite irtoaa engobekerroksen mukana massasta.

Pottery craft'in valmislasitteen 2001 tuloksia on esitetty taulukossa 60. Näytteitä tarkasteltaessa sulaminen ja kiilto vastasivat lasitteesta annettuja tuotetietoja. Tuoteluettelon mukaan valmislyijylasite 2001 sulaa alhaisemmassa lämpötilassa kuin toinen testauksessa ollut valmislyijylasite 2002. Valmislasite testattiin C-, D-, ja E-engobien päällä. Engobet olivat valittu siten, että kaikkiin sisältyi kuparioksidia. D- ja E-engobeihin sisältyi lisäksi sulatteita (taulukko 48). Taulukossa 61 on tarkasteltu Pottery craft'in valmislasitetta 2002, josta on valmistettu samanlaiset engobenäytteet kuin lasitteesta 2001.

Taulukko 61: Pottery craft'in 2002- lasitteen ulkonäön tarkastelu polton jälkeen eri engobien päällä polttolämpötiloissa 1020°C ja 1040°C.

Näyte Engobe+ värimetallioksidi	2002 -	2002C CuO 5%+ CoO 1%	2002D Boorisul. 10%+ CuO 5%	2002E Lyijysul. 10% CuO 5%
Sulaminen 1020°C 1040°C	eritt.hyvä eritt.hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä
Tasoittuminen 1020°C 1040°C	eritt.hyvä hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	laikukas laikukas	hyvä* hyvä*
Kiilto 1020°C 1040°C	hyvä hyvä	eritt.hyvä eritt.hyvä	hyvä hyvä	hyvä* hyvä*
Säröily 1020°C 1040°C	ei ei	ei ei	ei ei	ei* ei*
Väri 1020°C 1040°C	pun.rusk. pun.rusk.	vihreä** vihreä**	vihreä** vihreä**	vihreä** vihreä**

*Lasitepinta irtoaa näytekulhosta.

**Kaikissa vihreissä näytteissä oli metallinhohtoinen lysterikiilto.

Poltto-olosuhteiden järjestelyissä pyrittiin huomioimaan lämpötilojen vaihtelut, jotka olivat noin 15-20°C välillä. Lämpötilan tasausta pyrittiin parantamaan 15 minuutin haudutuksella. Siitä huolimatta esiintyi vaihteluita uunin ylä- ja alalämpötilan välillä, mikä vaikutti kiiltoon ja säröilyyn. Hyvän lasitepinnan tulee kestää vähintään 20°C lämpötilan vaihtelu ollakseen käyttökelpoinen lasite eri poltto-olosuhteissa, jotka vaihtelevat aina käytännön työssä monesta syystä.

Boorisulatetta käytettäessä engobessa pinta muuttui laikukkaaksi, epätasaisesti kuviolliseksi pinnaksi. Näytteissä, joissa oli paksu lasite, muodostui pintaan kiehumisesta aiheutuvia pistemäisiä reikiä.

Kuparioksidia värjää vihreäksi, sulattaa lasitetta ja lisää kiiltoa kaikissa lasitteissa.

Boorisulate aiheuttaa kaikissa lasite- ja engobenäytteissä samanlaisen epätasaisen laikukkaan pinnan. Lasiaineet eivät sekoitu keskenään, vaan boori muodostaa ympyrän muotoisia kenttiä lyijysilikaatin sisään. Lasite ja engobeseos yhdessä muodostavat silikaattikerroksen, jossa ei tapahdu yhteensulautumista. Näytteiden polttotuloksista voidaan päätellä, että lyijykseskilikaattisulate ei ole käyttökelpoinen valinta, jos halutaan hyvin tasoittuva ja täysin kiiltävä pinta. Seskvisilikaatti aiheuttaa eri näytteissä pientä kidemuodostusta lasitteen pinnassa, mikä heikentää myös kiiltoa ja vaikuttaa pinnassa olevalta “pölyltä”.

Valmislasitteiden tuloksista polttotulosten perusteella oli parempi 2001 lasite ja sillä valmistetut näytteet. 2002 lasite irtosi lyijysulatteella sulatetun engoben kanssa massan pinnasta. Näytteissä tapahtui lyijyoksidin, natrium- ja boorioksidin yhteisvaikutuksesta sulamista ja höyrystymistä. Punasavi massa tummui ironneen engoben alla voimakkaasti.

5.3.2 Lyijysulatteesta aiheutuva liukoisuus

Selvitettiin kahden erilaisen lyijysulatteiden koostumuksen vaikutusta, kun sulatteita käytetään sama painoprosenttimäärä. Selvitettiin eri sulatteiden reagointi lasitteiden raaka-aineiden kanssa ja sulatteiden vaihdoista aiheutuvat lyijyliukoisuuden muutokset testilasitteissa. Lyijylasitteissa A33, A34 ja A35 käytettiin raaka-aineena lyijybisilikaattisulatetta, jossa esiintyy alumiinioksidia, joka Epplerin teorian mukaan luokitellaan kuuluvaksi “hyviin” liukoisuutta vähentäviin oksideihin. Lasitteissa A331, A341 ja A351 käytettiin raaka-aineena lyijykseskvilikaattisulatetta, joka sisältää titaanidioksidia, joka myös Epplerin teorian (1975) mukaan kuuluu oksideihin, jotka vähentävät liukoisuutta. Taulukossa 62 on esitetty VTT:n laboratorion suorittamien ISO Standardin 6486/1 testimenetelmän mukaan saadut lyijyliukoisuustulokset. Testituloksissa on esitetty liukoisuusluku kahdesta rinnakkaisnäytteestä ja laskettu niiden keskiarvo. Alle 1mg/l tulokset on esitetty kahden merkitsevän desimaalin tarkkuudella poiketen tavanomaisesta käytännöstä (0,1mg/l tarkkuus), jotta mahdollisia eroja näytteiden ja rinnakkaisnäytteiden välillä voidaan paremmin verrata. Mittaustarkkuus on ollut luokkaa $\pm 0,03$ mg/l. Keskiarvon laskemisessa on käytetty kahden desimaalin tarkkuutta.

Taulukko 62: Liukoisuusarvot, lasitteissa on käytetty lyijybisilikaattisulatetta (VTT, Mustaranta ym. 1993)

Näytekoodi	Lyijyliukoisuus (lyijy, mg/l)		
	Rinnakkaistulokset		Keskiarvo
A33	0,24	0,29	0,27
A331	0,40	0,24	0,32
A34	0,38	0,40	0,39
A341	0,66	0,50	0,58
A35	0,58	0,60	0,59
A351	0,66	0,73	0,70

Taulukossa 62 on verrattu keskenään lasitteita A33 ja A331, A34 ja A341 sekä A35 ja A351. Tuloksista ilmenee, että bisilikaattisulatetta käytettäessä mitattu lasitteen lyijyliukoisuus on pienempi kuin vastaavasti seskvisilikaattisulatetta käytettäessä. Taulukossa 43 lasitteiden A33- ja A34 empiiristä kaavoista on huomioitava, että lasitekoostumuksiin sisältyi kvartsia raaka-aineena. Lasitteissa SiO_2 moolisuhteet ovat korkeampia kuin lasitteessa A35, jossa koko SiO_2 :n moolisuhdemäärä saadaan bisilikaattisulatteesta (käytetty 74 painoprosenttia). Piidioksidin ja alumiinioksidin keskinäinen moolisuhde on tärkeä lasitteen sulamisessa silikaatiksi, johon lyijy kykenee sitoutumaan tietyssä polttolämpötilassa.

Lyijyn liukoisuuteen vaikuttavat lasitteen sulamislämpötilassa tapahtuvat useat yhtäaikaisten reaktiot, jotka aiheutuvat muiden lasitusta muokkaavien oksidien reagoinnista piidioksidin kanssa tai keskenään. Lyijysulatteiden painoprosenttimäärä kasvaa lasitteissa 67 painoprosentista 74 painoprosenttiin. Taulukosta 62 selviää, että lyijyseskvisilikaattia käytettäessä bisilikaatin korvikkeena ja sulatteita ”sokeasti” keskenään vaihtamalla, lyijylasitteen liukoisuus lisääntyy näytteissä. Kaikilla lyijylasitteilla on saatu tulokseksi tavoitteita vastaava alhainen liukoisuusarvo verrattuna sallittuun 4 milligrammaa litraa kohden.

5.3.2 Lyijylasitteiden ja engobien vuorovaikutuksesta aiheutuva liukoisuus

Lasitenäytteet A33, A34, A35, A331, A341, ja A351 testattiin engoben A päällä. Engobe A:ssa on käytetty 10% boorisulatetta (P2964) saviainesten lisäksi. Ongelmana oli selvittää vaikuttaako alla olevan engobekerroksen sisältämä lyijy- tai boorisulate lasitteesta mitattuun lyijyliukoisuuteen. Taulukossa 63 on ilmoitettu liukoisuusmittaukset lyijylasitteiden rinnakkaisnäytteistä ja laskettu keskiarvo.

Taulukko 63: Liukoisuuden muutokset näytteissä, lyijylasitteita on testattu A-engoben päällä (VTT, Mustaranta ym. 1993).

Lyijyliukoisuus (lyijy, mg/l)			
Näytekoodi	Rinnakkaistulokset		Keskiarvo
A33A	0,32	0,46	0,39
A331A	0,38	0,33	0,36
A34A	0,76	0,59	0,68
A341A	0,95	0,91	0,93
A35A	0,44	1,1	0,79
A351A	0,90	1,2	1,0

A-engoben analyysissä alkalioksidien (natrium- ja kaliumoksidin) yhteenlaskettu määrä on 6,1% ja boorioksidi 4,4%. Edellä mainitut oksidit yhdessä aktivoivat mahdollisesti lyijyliukoisuutta.

Näytteistä mitattu liukoisuus lisääntyy samassa suhteessa kuin ilman engobea mitatuissa pinnoissa. Poikkeuksena on A331A, joka on luultavasti näytteiden pinnan laadun epätarkkuudesta aiheutuva. Kaikki näytteet alittavat sallitun liukoisuusrajan, vaikka teoriassa voidaan olettaa boorioksidin ja alkaliien lisäävän liukoisuutta.

Taulukossa 64 on tarkasteltu liukoisuusnäytteitä, joissa on käytetty B-engobea, joka sisältää saman saviaineksen kuin mitä A-engobessa oli, mutta siihen on lisätty lyijybisilikaattia 10 painoprosenttia. Engoben analyysissä on PbO:n määrä 6,9% ja alkalioksidien (natrium- ja kaliumoksidi) yhteenlaskettu määrä 4,54%.

Taulukko 64: Liukoisuuden muutos, lasitenäyte B-engoben päällä (VTT, Mustaranta ym. 1993)

Näytekoodi	Lyijyliukoisuus (Pb, mg/l)		Keskiarvo näytteistä
	Rinnakkaistulokset 1-näyte	2-näyte	
A33B	0,26	0,34	0,30
A331B	0,44	0,49	0,47
A34B	0,56	0,73	0,65
A341B	0,85	0,69	0,77
A35B	0,28	0,95	0,62
A351B	0,57	0,71	0,64

Näytteen A35B rinnakkaisnäytteissä syntyy suuria poikkeamia, mitkä voidaan arvioida aiheutuvan poltossa tapahtuneesta ladonnasta. Molemmat rinnakkaisnäytteet ovat osuneet polton ajaksi molemmat uunin kuumimpaan paikkaan, kun tutkitaan näytteissä saven polttoväriä. Molemmat näytteet sintraantuvat tiiviiksi ja lasite irtoaa engoben mukana pinnasta. Tulos kertoo nopeasta reagoinnista lämpötilamuutoksiin polton aikana. Näytteiden keskiarvo korreloi muiden näytteiden tulosten kanssa. Elikä polttolämpötilaa nostamalla voi vähentää liukoisuutta, tai päinvastoin.

Taulukossa 65 on lasitteiden liukoisuustulokset rinnakkaisnäytteistä testattuna C- engoben päällä. Engobe'en ei sisältynyt sulatetta vaan pallosaven määrää oli lisätty ja saviliete värjätty kuparioksidilla, joka on tavanomainen käytäntö vihreän värin aikaansaamiseksi läpikuultavalla lasitteella.

Lyijyliukoisuus kohoaa yli sallitun liukoisuuden kaikissa näytteissä. Kuparioksidi lisää liukoisuutta ja liukoisuus lisääntyy samassa suhteessa lyijyseskvisilikaattisulatetta käytettäessä kuin aikaisemmissa näytteissä eri engobien kanssa. Poikkeuksena ovat näytteet A34C ja A341C. Kobolttioksidia on 1 painoprosentti ja sen vaikutus värinä on heikko.

Taulukko 65: Liukoisuuden muutos, lasitenäyte C-engoben päällä (VTT, Mustaranta ym. 1993)

Lyijyliukoisuus (lyijy, mg/l)			
Näytekoodi	Rinnakkaistulokset		Keskiarvo
A33C	5,3	7,9	6,6
A331C	9,0	9,1	9,1
A34C	11	11	11
A341C	8,0	9,6	8,8
A35C	12	13	12
A351C	13	11	12

Taulukossa 66 on käsitelty lasitteiden rinnakkaisnäytteet D-engoben päällä, jolla oli samanlainen koostumus kuin A-engoben, joka sisälsi boorisulatetta, mutta se värjättiin 5 painoprosentilla kuparioksidia.

Näytteet alittavat sallitun liukoisuusrajan. Engoben sisältäessä boorisulatetta se sitoo itseensä kuparioksidia alentaen lasitteen liukoisuutta. Muutos on huomattava, jos verrataan tuloksia näytteisiin, jotka tutkittiin kuparioksidilla värjätyn engoben kanssa, joka ei sisällä mitään sulatetta.

Taulukko 66: Liukoisuuden muutos, lasitenäyte D-engoben päällä (VTT, Mustaranta ym. 1993)

Lyijyliukoisuus (Pb, mg/l)			
Näytekoodi	Rinnakkaistulokset		Keskiarvo
A33D	0,4	0,41	0,41
A331D	0,57	0,45	0,51
A34D	0,63	0,53	0,58
A341D	0,88	1,1	0,97
A35D	0,80	1,2	0,98
A351D	1,2	1,1	1,1

Taulukoissa 67A ja B on yhteenvedona esitetty lyijylasitteiden ja engobien yhteisvaikutuksesta mitatut liukoisuudet.

Taulukko 67 A: Lyijyliukoisuusarvot on mitattu vähäliukoisella lyijylasitteella lasitetuista A- ja B- engobepinnoista (VTT, Mustaranta ym. 1993)

	Liukoisuusarvot Lyijylasite	A-engobe Boorisulate 10%	B-engobe Lyijysulate 10%
A33	(0,27)	0,39	0,30
A331	(0,32)	0,36	0,47
A34	(0,39)	0,68	0,65
A341	(0,58)	0,93	0,77
A35	(0,59)	0,79	0,62
A351	(0,70)	1,00	0,64

Taulukko 67 B: Lyijyliukoisuusarvot mitattu C ja D engobeista lasitettuna vähäliukoisella lyijylasitteella (VTT, Mustaranta ym. 1993).

	Liukoisuusarvot Lyijylasite	C-engobe 5% CuO	D-engobe Boorisulate 10% +CuO 5%
A33	(0,27)	6,6	0,41
A331	(0,32)	9,1	0,51
A34	(0,39)	11	0,58
A341	(0,58)	8,8	0,97
A35	(0,59)	12	0,98
A351	(0,70)	12	1,1

Engobeista testatuissa näytteissä erot rinnakkaisnäytteiden tuloksissa ovat suhteellisen alhaisia (suhteellinen hajonta 0,6-20%) tutkimuksen luonteen huomioiden. Hajontaan vaikuttaa rinnakkaisnäytteiden tasalaatuisuus eikä lyijyn mittauksessa käytetyn menetelmän tarkkuus. Näytteet A33 A, A33 C, A35 A, A35 B, A35 D ja A331 tekevät poikkeuksen. Lyijylasitteiden liukoisuus on merkitty suluissa ja muut arvot on mitattu engoben päällä olevasta lasitteesta.

Lyijylasitenäytteiden liukoisuustestaukset osoittavat, että lyijysulatteen valinnalla on merkitystä liukoisuuden muutoksiin. Lyijyseskvisilikaattia käytettäessä lisääntyi liukoisuus verrattuna lyijybisilikaattiin. Lyijybisilikaattia ja lyijyseskvisilikaattia käytettäessä lasitteessa yhtä suuria määriä painoprosentteina lisääntyy lasitteen lyijyliukoisuus, koska bisilikaatti sisältää alumiinioksidia ja seskvisilikaatti sisältää vastaavasti titaanidioksidia. Korvattaessa lyijyseskvisilikaatilla bisilikaatti vähenee myös lyijyliukoisuuden kannalta tärkeä piidioksidi.

Kuparioksidi lisää kaikissa lyijylasitenäytteissä liukoisuutta yli sallitun määrän. Kuparioksidin 5 paino-%:n käyttö engobessa lyijylasitteen alla lisää lyijyliukoisuutta huomattavasti. Engoben käyttö on turvallisempaa ja liukoisuus alenee, kun kuparipitoiseen engobeeseen lisätään boorisulatetta. Polttokokeiden perusteella tulos on laukkaan vihreä. Kaikissa näytteissä, missä käytettiin lyijyseskvisilikaattia ja boorisulatetta yhdessä lasitteen pinnan päälle maalattaessa värimetallioksideilla, muodostui väri viiru epämääräiseksi eikä pysynyt maalatussa muodossa.

Valmislyijylasitteita, joita kutsutaan vähäliukoiseksi Pottery Craft Ltd'in tuoteluettelossa, käytettiin vertailulasitteina, kun kehitettiin lyijylasitteiden vähäliukoisuus, mikä on tämän tutkimuksen tavoite. Pottery Craft Ltd:n valmislasitteet 2001 ja 2002 testattiin näytekulhojen päällä samoissa olosuhteissa kuin muut näytteet. Lasitteet testattiin lisäksi sellaisten engobien kanssa, jotka kaikki sisälsivät kuparioksidia. Tavoitteena oli selvittää kuinka liukoisuus muuttuu valmislasitteessa, jos käytetään tuoteselostuksen mukaan vähäliukoisia lyijylasitteita kupari- ja lyijyoksidia sisältävien engobien päällä. Näytteistä mitatut liukoisuudet on esitetty taulukossa 68. Polttokokeissa valmislyijylasite testattiin lyijysulatetta ja kuparia sisältävän E-engoben päällä, joka kutistui enemmän kuin punasavi kulhossa. Seurauksena lasite irtosi kokonaan engobeeseen kiinnittyneen punasaven pinnasta. Sama tulos toistui molemmissa näytteissä E-engoben kanssa.

Taulukko 68: Lyijyliukoisuusarvot on mitattu C-, D- ja E- engobeista lasitettuna vähäliukoilla valmislasitteilla 2001 ja 2002

Lyijylasite		C-engobe	D-engobe	E-engobe
Liukoisuusarvo		5 CuO%	Boorisul. 10%+5 CuO%	Lyijys.10%+5 CuO%
Lasite 2001	(0,36)*	5,0	3,9	5,3
Lasite 2002	(0,26)*	22,0	23,0	38,0

*Suluissa annettu lyijylasitteen liukoisuusarvo, joka on määritetty Iso- standardi 6486/1 (E) -1981 testimenetelmällä.

Valmislasitteiden liukoisuus on alhainen, kun se testataan pelkästä lasitepinnasta. VTT:n testaamien tuloksien mukaan pelkästä 2001-lasitteesta liukenee lyijyä 0,36 mg/l ja 2002-lasitteesta liukenee 0,26 mg/l. Molempien lasitteiden tulokset alittavat sallitun liukoisuusrajan ja korreloivat tämän tutkimuksen muiden lyijylasitteiden kanssa. Liukoisuuden nousu kupariyhdisteiden kanssa on merkille pantavaa ja jopa hälyttävää nimenomaan lasitteella 2002.

Lyijylasitteen kanssa käytetty 5% kuparioksidia lisää liukoisuutta räjähdysmäisesti. Lawrence esittää, että pelkästään kuparioksidia lisää lyijyn liukoisuutta kymmenkertaisesti (Lawrence ym, 1982, s. 256 ja ILZRO 1971, s. 87).

Käytettäessä lasitteita kuparipitoisten engobien kanssa lasite 2002 on vielä vaarallisempi käyttää kuin lasite 2001. Myyjän mukaan lasite 2002 on vielä käytetympi ja asiakkaiden suosima kuin 2001, joka on kiiltävämpi ja sulavampi. Lasite 2001 on hyvin kiiltävä ja oletettavasti se sisältää yhdessä enemmän lyijyoksidia ja piidioksidia kuin lasite 2002, joka on poltettuna vähemmän kiiltävä, mutta ei ihan himmeä.

Aikaisemmassa tutkimuksessa (Hortling 1992) selvitettiin, että läpikuultavan ja kiiltäväksi sulavan lyijylasitteen lyijyliukoisuutta lasitteessa provosoivat sekä alkalioksidit että boorioksidit. VTT:n tutkimuksiin perustuvien liukoisuustulosten perusteella voidaan tehdä johtopäätös, lyijylasitteet jotka kehitettiin tässä työssä, ovat vähäliukoisia.

JOHTOPÄÄTÖKSET

Lyijy-yhdisteiden käytöstä aiheutuvaa liukoisuutta lyijylasitteissa on Suomessa tutkittu laboratorio-oloissa testaamalla melko vähän. Suomalainen keramiikkateollisuus ei ole käyttänyt matalanpolton luonnonsavea käyttöesineiden valmistukseen kuten muissa maissa, joissa myös lyijylasitteita on yleisesti käytetty taloustavaralasilteina.

Kansainvälisessä keramiikkateollisuudessa ollaan oltu jatkuvasti erityisen kiinnostuneita eri lyijy-yhdisteistä johtuvan liukoisuuden tutkimisesta ja lisäksi muista valmistusteknisistä tekijöistä, mitkä aiheuttavat liukoisuuden muutoksia. Amerikkalaiset ja englantilaiset ovat olleet erityisen kiinnostuneita tutkimaan lyijylasituksia ja lyijysulatteiden vaikutusta, koska näissä maissa matalanpolton keramiikkateollisuutta on paljon. Amerikassa on pyritty jatkuvasti tiukempiin lyijyn liukenevuutta koskeviin rajoituksiin. Eri julkaisuista ilmenee, että lyijyn liukenemisen haittavaikutuksia on tutkittu viime päiviin asti. Näyttää siltä, että yleiseksi pyrkimykseksi on muodostunut 1990-luvun lopulla siirtyminen kokonaan lyijyttömiin lasitteisiin.

Lyijylasitteiden tutkimus on ollut lyijyliukoisuutta käsittelevän tiedon dokumentointia. Lyijylasitteiden käyttöä koskevan tiedon selvitys on myös vahvistanut ratkaisun oikeellisuutta siirtä kokonaan lyijyttömiin lasitteisiin. Matalanpolton punasaven suomalaisen opetustradition ylläpitäminen on tärkeää, mutta myös muussa elinympäristössä tapahtuvien uusien tietojen soveltaminen ammatillisessa kehityksessä on huomioitava.

Tutkimustyössä selvitettiin eri lyijysulatteista aiheutuvaa liukoisuutta vuorovaikutuksessa lasitteen muiden raaka-aineiden kanssa. Raaka-aineiden koostumus ja määrasuhteet vaikuttavat koko lasitteen liukoisuuteen. Tutkimuksessa kehitettiin vähäliukoisia lyijylasitteita, joiden liukoisuus testattiin Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen laboratoriossa. Kehitettyjen lasitteiden liukoisuudessa päädyttiin samansuuntaisiin tuloksiin, joita saatiin testaamalla rinnakkain englantilaisia valmislasitteita.

Tutkimuksessa valmistettiin useita näytteitä sekä levyinä että kulhoina. Parhaiten lyijyliukoisuutta voitiin mitata kulhomuotoisista näytteistä, mutta niiden määrää tuli rajoittaa kahteen rinnakkaisnäytekappaleeseen johtuen laboratorion testauskuluista. Empiirisessä tutkimuksessa olisi hyvä olla useita samanlaisissa olosuhteissa valmistettuja näytteitä, jotka varmistavat tiedon. Lyijyliukoisuustutkimuksella on saavutettu perustietoa liukoisuuden muutoksista, jota tarvitaan opetustietona koulutuksessa kaikilla keramiikka-ammatin sektoreilla.

Lasitteessa lyijyliukoisuutta säätelee yhteisreaktiona alumiinioksidin ja piidioksidin keskinäinen suhde, joka vaikuttaa silikaatin kykyyn sulaa optimiolosuhteissa, joissa silikaatti sitoo itseensä lyijyioneja. Olosuhteita säätelevät lyijylasitteen pintakerroksen paksuus, seoksen tasalaatuisuus ja lasitteen polttolämpötila. Lyijyliukoisuus muuttuu lasitteessa jos käytetään eri lyijysulatteita ja engoben käytöstä, kun engobeen on lisätty lyijy- tai boorisulatetta.

Matalassa poltossa kuparioksidia ei voi käyttää lyijylasitteen kanssa. Lyijykupariyhdisteet aiheuttavat kaikissa testatuissa olosuhteissa lyijylasitteessa suuremman liukoisuusvaaran kuin pelkkä lyijylasite riippumatta siitä onko kuparioksidi lisätty alla olevaan engobeen tai lasitteeseen. Kuparioksidi provosoi lyijylasitteen lyijyliukoisuuden kymmenkertaiseksi lasitteen sulaessa. Opetustiedon kannalta engobeseoksien ja lyijylasitteiden yhteisreaktioiden selvittäminen oli tärkeää, koska värjättyjen engobien käyttö on suosittua matalanpolton keramiikan käyttöesineiden koristelussa.

Matalapolttoisen suomalaisen punasaven lasitteena on käytetty perinteisesti lyijylasitetta erityisesti sen alhaisen sulamislämpötilan ja lämpölaajenemisen takia. Perinne käsittää sekä vanhan savenvalajatraddition että koulutuksen opetusmateriaalitradition, missä lyijylasitetta on käytetty punasaven lasitteena. Savenvalajien lasitteita sivutaan tässä työssä esimerkinomaisesti.

Matalanpolton kotimaiselle savelle on luotu ajan myötä oma myyttinen arvonsa pedagogiikassa. Kuitenkin lyijylasitteiden opetustavoitteita näyttää säädelleen enemmän koulutusta koskevat taloudelliset vaikeudet kuin esteettiset pyrkimykset tai huolestuneisuus lyijy-yhdisteiden valinnoista aiheutuvasta liukoisuudesta. Tieto lyijymyrkyllisyydestä on ollut tunnettua opetuksessa keramiikan koulutuksen aloituksesta asti. Tässä työssä on lyijylasitteen kehitystä tarkasteltu keramiikkataiteen ammattiin tähtäävän opetuksen näkökulmasta. Nykyisin on enenevästi tiedostettu lyijylasitteen vaihtoehtona kokonaan lyijytön lasite. Tulevaisuuden tähtäimessä on lyijyttömien lasitteiden kehittäminen matalanpolton punasavituotteiden valmistusta varten. Lyijyttömän ja lyijyisen lasitteen valinta kiteytyy esteettisiin arvoihin enemmän kuin työterveydellisiin, vaikka lyijyn käytön haitat ovat tiedossa.

Lyijyttömän lasitteen valinta ratkaisee ympäristöongelmat ja on työterveyden kannalta edullisin ratkaisu. Voidaan todeta, että lyijylasitteen tutkiminen ja sen kulttuurin taustan selvittäminen on ollut tärkeää tällä aikakaudella, jolloin on siirrytty mahdollisimman lyijyä kontrolloivaan elämisen muotoon.

HUOMAUTUKSET

- 1) Alkuperäinen teossarja, Piccolpasson käsikirjoitus oli italiankielinen ja se käännettiin englanniksi. Se julkaistiin ensimmäisen kerran 1934 Victoria ja Albert Museon toimesta. Asiantuntijoina olivat museon keramiikkaosaston johtaja Bernard Rackham ja museon kirjaston johtaja Albert Van de Put (Lightbow ym. 1980, s. XI). Teokset sisältävät runsaasti tekniikkakuvitusta, mitä on täydennetty tiedoilla.
- 2) Piccolpasso luo kirjassaan mallin keramiikan materiaalien empiirisen tutkimuksen metodiksi. Hän tutkii useita samankaltaisia seoksia keskenään ja valitsee poltossa parhaiten onnistuneen. Hänen tutkimusmetodinsa selvittää raaka-aineiden eutektista käyttäytymistä, ja siitä on tullut keramiikan materiaalitutkimuksen lähtökohta.
- 3) Lysterilasitteet olivat peräisin 9. vuosisadalta Irakista. Sieltä taito siirtyi Egyptiin ja Marokkoon. Maurilaisten mukana se kulkeutui Espanjaan Malagalle. Espanjalaiset puolestaan veivät lysterilasitteen Italiaan, missä verstaat alkoivat imitoida tätä maahantuotua keramiikkaa.

- 4) Empiirinen kaava eli Segerin kaava on Hermann Segerin (1839-94) 1850-luvulla Saksassa kehittämä laskutapa, jonka mukaan lasiteseoksen raaka-aineiden kemiallisen kaavan tuntien voidaan laskea oksidien moolimäärien suhdeluku, joista käytetään nimitystä ekvivalenttiluku.

Segerin kaava ilmoitetaan suhdelukuina, missä poltetun lasitteen eri oksidien moolimäärät on laskettu yhteen ja ryhmitelty funktion mukaan. Lasiteseoksen moolimäärien suhteita verrataan keskenään. Tässä työssä käytetään molekyylikaavasta termiä empiirinen kaava suomalaisen keramiikan tutkimustradition mukaisesti. Empiirisen tutkimuksen välineenä toimivan lasitteen empiirinen kaava on olennainen osa lasitteen ominaisuuksien tulkintaa.

Segerin kehittämä laskentakaava eli lasitteen oksidien suhdekaava oli välttämätön esityö ennen kuin pystyttiin purkamaan mittayksikköinä tai osina ilmaistut lasiteseokset ja käsittelemään yksittäisen raaka-aineen koostumusta. Samalla siirryttiin ilmaisemaan lasitekoostumus painoprosenteina. Hänen mukaansa on nimetty laskutapa, joka säilyi Segerin kaavana 1900-luvun puoleen väliin asti, jolloin laskukaava nimitään empiiriseksi kaavaksi. Suomalaisessa keramiikan koulutuksessa lasitteiden tutkimukseen on käyttöön vakiintunut empiirinen kaava. Tietotekniikan aikakaudella empiirisiä kaavoja käsitellään laskentaohjelmissa lyhyesti moolisuhdekaavana termillä "formula" tai molekyylikaavana (molecular formula) (Maynard 1980, s. 31 ja Rado 1988, s. 233).

Segerin kaava on keramiikkaraaka-aineista muodostuneen seoksen molekyylikaava, jossa Segerin esittämän sopimuksen mukaan silikaatin verkkorakenteessa sulattavien oksidien (RO , R_2O , emäs) summa on yksi sopimuksen mukaan. Oksidien summaa verrataan erikseen lasitteen molekyylikaavassa esiintyviin muihin oksideihin, alumiinioksidin (R_2O_3 neutraali) ja piidioksidin (RO_2 happo) määriin (Weiss 1991, s. 268).

Nykyisin esitetään tietotekniikan laskentaohjelmien mukaan laskettuja empiirisen kaavan tulostuksia. Laskentaohjelmissa empiirisen kaavan laskenta tapahtuu "unity formula method"-menetelmällä (Hamer 1986, s. 280). Laskentaohjelmien antamissa tuloksissa oksidit järjestyvät alakkain siten että esimerkiksi RO-ryhmän yhteenlaskettavat oksidit (activ unity) tai R_2O_3 -ryhmä merkitään jollain merkillä. Merkittyyn yksikköön verrataan muita moolisuhhteita.

Studiokeramiikoille suunnatussa kirjallisuudessa käytetään lasitteiden oksidien suhdekaavasta saksalaisen perinteen mukaan yhä joko Segerin kaava nimitystä tai englantilais-amerikkalaisen käytännön mukaan empiirinen kaava. Segerin kehittämien lasitteiden sulamiskaavojen mukaan voidaan valmistaa uunien polttolämpötilan mittausta varten pieniä keiloja keraamisista seoksista. Keilat noudattavat raaka-aine yhdisteiden eutektista sulamista ja ne ovat säilyneet käytössä muiden lämpötilan mittausten menetelmien rinnalla. Keilat lyhennetään yleensä Sc (Seger cone), mutta japanilaisessa ja korealaisessa kirjallisuudessa SK (Seger Kegel) saksalaisen perinteen mukaan. Saksalaisperäinen Segerin kaava nimitys on vakiintunut terminä Japaniin ja Koreaan.

- 5) Lyijylasitteen valmistustieto eteni Silkkitien myöten Lähi-idästä itään päin, Kiinaan asti 600-luvulla. Kiinassa osattiin protoposliinin lasittaminen maasälpälasitteella jo Han- kaudella, vuosina 206-220. Länsimaisena vaikutuksena kulkeutunut lyijylasite teki mahdolliseksi voimakkaiden värillisten ja kuviollisten lasitepintojen käytön (Vainker 1997, s. 63). Värillisiä lyijylasitteita käytettiin arkkitehtuurissa tiilipintoihin ja hautausesineistön valmistukseen. Lyijylasite rajoittui Kiinan alueelle, missä lyijylasitteesta saadut värilliset lasitteet olivat käytössä pitkään kiinalaisessa keramiikkatuotannossa. Toisin kuin muu keramiikkaperinne ei lyijylasite siirtynyt Korean ja Japanin keramiikkatraditioon.
- 6) Bernard Palissy valmisti aidoista luonnossa elävistä sammakoista, käärmeistä, sisiliskoista, kotiloista, simpukoista jne, muotteja, joilla prässättiin reliefikoristeita vateihin. Palissy oli erityisen kuuluisa väritetystä keramiikasta 1500-luvun lopulla ja teki tilaustöitä sponsoreilleen, Anne de Montmorency'lle ja Catharine de Médici'lle. (British Museum 1999, MLA 1855, 7-30,3). Palissyn keramiikan tutkimus ja kokoelmien säilytys ovat Ranskassa, Louvressa (European Ceramic Society V Conference, Versailles, 1997). Palissyn töitä on lisäksi mm. British Museum'ssa, Lontoossa ja Metropolitan Museossa New Yorkissa.
- 7) Vuosina 1997, 1998 ja 1999 tutustuin Lontoossa sekä Victoria and Albert Museum'issa että British Museum'issa keskiaikaisiin kokoelmiin. Tutustuessani samoina aikakausina valmistuneisiin lasiesineisiin ja lasitetuihin pintoihin näytti lasinvalmistustekniikan kehitys olevan jonkin verran voimakkaampaa kuin lasitepinnan tekninen kehitys.

- 8) Thomas Toft on käyttänyt nimeään osana vadin koristelua, jonka aiheena on Englannin Prinssi Charles'in pako sisällissodan aikana vuosina 1641-51, jolloin hän pakenee parlamentin joukkoja. Myöhemmin hänet tunnetaan nimellä Charles II (British Museum 1999, ML 1916, 5-6,1). Vastaavanlaista lyijylasitettua koristekeramiikkaa valmisti myös William Taylor vuonna 1675 Pohjois-Staffordshiressä. Koristetut keramiikkavadit olivat usein jonkin merkkipäivän kunniaksi tilattuja töitä, esimerkiksi häälahja (British Museum 1999, MLA 1887, 2-10,9 Pottery Cat. D 52).
- 9) Alkemistit antoivat seitsemälle eri metallille taivaankappaleen merkin. Saturnuksen symboli annettiin lyijylle (Caiger-Smith 1985, s. 188 ja Nordyke 1984, s. xiii). Lyijyoksidia saatiin hopeaesintymien yhteydessä kaivoksista. Hopea muodosti Ateenan vaurauden Pericleen kaudella 5. vuosisadalla eKr. Huldénin mukaan esimerkiksi Kreikassa Laurion hopeakaivoksista louhittu hopea erotettiin lyijystä kuumentamalla hopeapitoinen lyijymassa 900-970°C lämpötilaan. Sulatusprosessissa nousi lyijy pintaan ja reagoi hapen kanssa. Jäännöskuona oli lyijyoksidia (PbO) (Huldén 1989, s. 74). Englanninkieleen on jäänyt lyijyoksidia merkitsevä sana: Litharge, mikä tarkoittaa kreikan kielessä "hopeakivi" (silver stone).
- 10) Suomen ammattisanastoon on otettu käyttöön nimitys kivitavara. Saksalainen termi korkeapolttoinen kivitavara on Steinzeug ja alemman lämpötilan earthenware -sanaa vastaa Steingut.
- 11) Johan Sjöblom (4. 10 1800 - 29. 10. 1843) syntyi Porissa ja toimi Vaasassa kaakeliuunientekijänä kuollessaan. Hän oli mennyt 1829 naimisiin Catharina Sofia Häcklinin (18. 9. 1804 - 31. 8. 1885) kanssa, joka oli merimiehen tytär. Myöhemmin Johan Sjöblomin kuoltua hänen puolisonsa meni uudelleen naimisiin kaakeliuunientekijän Johan Smedmanin 26.9 1814 - 18. 10 1895) kanssa. (Nieminen 1992)
- 12) Tapio Horila on kirjoittanut Kalle Männistöstä artikkelin "Someron Kultelan viimeinen savenvälaja" Kotiseutu-lehden numeroon 3 vuonna 1975. Artikkelin eripainosta on saanut ostaa museoesitteenä, jossa kerrotaan, että Museovirasto ja Somero Seura ovat taltioineet savenvälaja Kalle Männistön historiaa. Männistön työskentelyä ja mönjän käyttöä on myös dokumentoitu filmille. Pajan tilikirjassa kerrotaan tuotannosta 1940-luvun lopulta 1950-luvun puoleen väliin asti. Kirjasta näkee tuotteiden valmistusmäärän ja esineiden funktion. Ilman lasitetta olleet kukkaruukut ovat olleet yksi merkittävä artikkeli. Sen jälkeen, kun muovi korvasi saviruukun, alkoi savenvälajien työn alamäki. Samalla lyijyn liukenevuuteen alettiin kiinnittää enemmän huomiota. Tuotteiden kysyntä vähentyi asteittain johon on vaikuttanut myös ulkomainen tuonti.
- 13) Lyijyvalkoisella on ollut muutakin käyttöä kuin keramiikan lasitteiden valmistuksen raaka-aine. Myrkyllisyydestään huolimatta lyijyvalkoista lienee käytetty kosmeettisiin tarkoituksiin, kasvojen kaunistusaineena. Lyijyvalkoista on käytetty myös maalivärinä. Sen peittokyky on suuri. Vernissaan sekoitettuna se pystyy heijastamaan mahdollisimman paljon maalatululle pinnalle lankeavasta valosta (Bergsøe 1963, s. 81).
- 14) Lyijyvalkoisen käyttöä rajoitettiin Englannissa jo 1960-luvulla, mikä ilmenee tsekkiläiseen keramiikkakirjaan käännösvaiheessa lisätystä sivuhuomautuksesta (Rada 1964, s. 53). Lasiteseoksissa esiintyvän lyijyvalkoisen käyttö keramiikkatuotteissa oli kielletty jo silloin Englannissa. Kielto ei koskenut lyijyraaka-aineen käyttöä yhden henkilön ylläpitämässä työverstaassa, eikä jatko-opiskelijoiden opiskelutöitä taidekouluissa eikä teknillisissä opistoissa.
- 15) Wolmar Slotte tuli Arabian tehtaalle vuonna 1920. Hänen muistiinpanoistaan ilmenee, että aivan vasta valmistuneena insinöörinä hän soveltaa tietojaan väripigmenttien valmistukseen. Tehtaan tutkimus- ja värilaboratorio, jota hän johti, perustettiin vuonna 1922. Slotten työkirjat ja lukemattomat kokouspöytäkirjat antavat selkeän kuvan tehtaan monitaitoisesta silikaattialan insinööristä, joka pyrkii optimoimaan raaka-aineiden käytön funktion mukaan. 1900-luvun alkuvuosikymmeninä valmistettiin laboratorion inventaariokirjojen mukaan tonneittain lyijysulatteita keväisin syksyn tuotantoa valmistellen. Kaikkialla suurteollisuudessa käytettiin vastaavana ajanjaksona lyijysilikaatteja astiastojen lasitteissa, jotta saavutettaisiin korkea lasitepinnan laatu ja virheetön sulaminen polton aikana. (Arabian museon arkisto 1992)

- 16) Esimerkki Segerin kaavan perinteiseen muotoon kirjattu empiirinen kaava. Boorioksidi Segerin mukaan kirjoitettiin alumiinioksidin kanssa alakkain. Tässä tapauksessa boorioksidi on luokiteltu lasinmuodostaviin oksideihin ja kirjoitettu piidioksidin kanssa samaan ryhmään alakkain.

AB38-lyijyboorilasitteen empiirinen kaava (Hortling 1992)

0,148 K₂O

0,080 Na₂O

0,255 CaO 0,321 Al₂O₃ 2,522 SiO₂

0,473 PbO 0,185 B₂O₃

0,041 ZnO

1,000

Saksalaisen perinteen mukaan käytetään yhä kolmen desimaalin tarkkuutta. Nykyisin alkuperäistä kaavamuotoa näkee harvoin johtuen eri laskentaohjelmien tulostustavoista, joissa eri oksidiryhmät merkitään symbolein.

- 17) Tohtori Thomas Edvard Thorpe sai arvonimen Sir laadittuaan ensimmäisen raportin lyijyliukoisuushaitoista vuonna 1899. Myöhemmin raportti julkaistiin laajennettuna kokonaisuutena vuonna 1910 nimellä Report of the Departmental Committee appointed to inquire into The Dangers Attendant on The Use of Lead and the Danger or Inquiry to Health Arising from Dust and Other Causes in the manufacture of Earthenware and China. And in the Processes incidental thereto, Including the Making of Lithographic Transfers. (Committee on Lead 1910, s. 14 ja Fraser 1998, s. 47).
- 18) Tohtori James Mellor (1869-1938) kirjoitti ensimmäisen osan “A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry”. Teossarja on 16-osainen kirjakokoelma ja jokainen osa on 700 tai 800 sivuinen teos. 15 vuoden aikana Mellor kirjoitti kaksi julkaistua tekstisivua päivää kohti. Kirjakokoelman sisällysluettelo oli 400 sivua. Työ valmistui vuonna 1937.
- 19) Podmoren tehtaan myyntiluetteloista vuosilta 1978 ja 1982 ilmenee, että lyijymonosilikaatti, PbO·SiO₂, on jätetty kokonaan pois (Podmore 1978-9, s. 23 ja Podmore 1982, s. 42). Podmoren lyijybisilikaattiyhdistettä (tuote P2241) sovellettiin opetuksessa ja lyijylasitteiden liukoisuuksista laskettiin englantilaisen Thorpen laskuteorian mukaan liukoisuusarvoja. Viimeiset Salmenhaaran opetuskauden lyijyliukoisuutta arvioivat muistiinpanot on tehty tammikuussa 1981 (Salmenhaara 1983).
- 20) Saksassa esiintyi 1930-luvulla lyijyliukoisuutta selvittävää tutkimusta. Se alkoi samoihin aikoihin kuin Englannissa kiellettiin raaka-lyijylasitteiden käyttö teollisuudessa ja niitä sallittiin käyttää ainoastaan jatkokoulutuksessa yliopistoissa ja yhden henkilön työhuoneessa 1930-luvulla (Rada 1964). Werner Lehnhäuserin (1985, 374-5) mainitsemien lähteiden mukaan Saksassa tehtiin lyijyliukoisuutta selvittävää tutkimustyötä Saviteollisuuden laboratoriossa. “Bleilässigkeitsuntersuchungen”-tutkimus julkaistiin vuonna 1936 Keramische Rundschau lehdessä 44 ja H. J. Harkort julkaisi “Bleifeste Fritteglasuren” Keramische Rundschau- 47 numerossa 3 vuonna 1939.
- 21) Saksalaisten tekemän liukoisuustutkimuksen jälkeen eurooppalainen lyijylasitteiden liukoisuuden selvitystyö ja tutkimus keskittyi Amerikkaan, missä Richard Eppler on noussut systemaattisella tutkimustyöllään vaikuttavimmaksi lyijylasitteiden ja lyijypitoisten värien tutkijaksi. Hän on julkaissut viime vuosiin asti lyijyttömän ja lyijyisen lasitteen tutkimuksesta.
- 22) Kalifornian ankarat lyijyliukoisuusrajat tulivat esiin Firenzessä ECer:n (European Ceramic Society) konferenssissa. Pidin esitelmän (Hortling 1994) vähäliukoisista lyijylasitteista, minkä jälkeen eräs kalifornialainen keramiikan tuottaja halusi vedota ISO standardin sallivimpiin liukoisuusrajoihin, joita Euroopassa noudatetaan. Muu Amerikka hyväksyy myös ISO standardin säädökset paitsi Kalifornia, joka on asettanut kaikkein tiukimmat liukoisuusrajat. Hänen yrityksensä tuli noudattaa Kalifornian alueella asetettuja rajoituksia, jotka olivat hänen mielestään kohtuuttomat.

- 23) Haapala kertoi, että hänen isänsä oli kehottanut häntä savenvalajan oppiin 16-vuotiaana. Isä oli omaksunut taitonsa Kyyrölästä Suomeen muuttaneelta Filatoff-sukuun kuuluneelta savenvalajalta, jolle hän oli mennyt oppipojaksi. Isä toimi Filatoffin puulämmitteisen uunin halkojen hakkaajana ja halusi poikansa oppivan arvostetun mestarin ammattitaidon. Haapala käytti ylävetotyyppistä polttouuniaan, mikä sijaitsi verstaan keskellä ja sitä lämmitettiin alhaalta päin kellarista käsin, missä sijaitsi saventekopaikka ja savimankeli. Haapalan verstaan ylävetotyyppinen uunimalli kulkee läpi työtilan lämmittäen sitä samalla kun keramiikkaa poltetaan. Verstaan pohjaratkaisu on itäsuomalainen ja tullut Venäjältä Filatoffin mukana. Haapala edustaa viimeisiä savenvalajaperinnettä ylläpitäviä mestareita, jotka jaksavat polttaa keramiikkaa puulämmitteisellä uunilla, eikä hänellä ole aikomusta siirtyä sähkö- tai kaasu-uuniin. Verstaan lämmitessä lasitteen höyryt jäivät hengitysilmaan verstaan työskentelytilassa.

Haapala tuprutteli piippua verstaassaan ja ohitti aloittamani lasitekeskustelun. Hän viittasi säkkeihin ja sanoi oppineensa lasitteista jotain Kupittaan Saven miehiltä. Sitä oppia hän sovelsi. Hän ilmaisi keskusteluhaluttomuuden lasiteseoksista, toteamalla ettei tuntenut säkkien sisältöä. En udellut raaka-aineita enkä seossuhteita. Se kuului mestarien salattuun tietoon, ja sitä olin oppinut kunnioittamaan. Käytin opiskellessani Kupittaan Saven punasavesta valmistettuja kuppeja, ja muistan lasitepinnan, joka ei ollut yhtä kiiltävä ja valoa taivava kuin lyijylasite. Haapalan lasitteet sulivat erittäin matalassa polttolämpötilassa saven väristä päätellen. Puurokulhon lasitteen pintakiiltoa ja kerrosvahvuutta tarkastelemalla seos saattoi sisältää lyijyn lisäksi jotain booriyhdistettä, mikä selittäisi lasimaisen pinnan, mutta myös lisääntyneen lyijyliukoisuuden. (Haapala 1988) Boorioksidi provosoi lyijyliukoisuutta ja lisää lasimaista kerrosta alhaisissa polttolämpötiloissa (Hortling 1992).

- 24) James W. Mellor (1969-1938) opiskeli kemian insinööriksi ja halusi toimia myös pedagogina 1900-luvun ensimmäisinä vuosina. Hän oli perustamassa koulua, joka nykyään on nimeltään The University of Staffordshire.

Mellor oli myös perustajajäsen Englannin Ceramic Societyn aloittaessa toimintansa vuonna 1900 Pohjois-Staffordshiressä. Keramiikkayhdistys, The North Staffordshire Society, toimi vuodesta 1903 vuoteen 1916 asti ja muutti sitten nimeään The English Ceramic Society. Tämän jälkeen muodostettiin European Ceramic Society, johon liittyi eri alueilta Englannista keramiikkayhdistyksiä, esimerkiksi The Society of Stoke-on-Trent. Mellor kirjoitti 16 osaisen keramiikkatiedettä käsittelevän teossarjan vuosina 1922-37. Teokset käsittelevät nykyisten biokeraamien ja keramiikkatieteen perusajatuksia. Hän esittää useita ennakoivia aloituksia, joita on tämän päivän tutkimus selvittänyt ja vienyt eteenpäin. Mellorin kirjoittaman 1-16 teoksen sarjan (British Library 1997) on julkaissut Stoke-on-Trent Society. Mellorin muistoa kunnioitetaan vuosittain pitämällä Mellor-Memorial Lecture tilaisuudessa, jonka järjestäjänä toimii Institute of Material Science. Mellor luentoja on pidetty vuodesta 1957 lähtien vuosittain ja esitelmän pitäjäksi valitaan eri keramiikka-alan tutkimuksen edistäjiä ja laaja-alaisesti vaikuttaneita asiantuntijoita. Institute of Material Science on dokumentoinut ja säilyttää Mellor Memorial-luentoja Lontoossa ja Stoke-on-Trentissä.

- 25) Kyllikki Salmenhaara otti käyttöön ammattinimityksen keraamikko (ceramist) 1960-luvulla. Hänen aikanaan vain keramiikan koulutuksen saaneita kutsuttiin keraamikoiksi. Keraamikko tunsi saven raaka-aineet sekä tekniikan muotoilun lisäksi. Keramiikkataiteilija oli ollut aikaisempi ammattinimike, mikä perustui taiteelliseen työskentelyyn ilman materiaalitietoutta. 1980-luvulla alkoivat kaikki saven kanssa työskentelevät kutsua itseään keraamikoiksi, jolloin nimike yleistyi.

- 26) Mellor perusti Stoke-on-Trentiin keramiikkateknologian koulutukseen erikoistuneen teknillisen opiston, Staffordshire Polytechnic, mikä nykyisin on Staffordshire University. Mellorin kunniaksi yliopiston päärakennus on nimetty "Mellor building".

Samoihin aikoihin Finch oli perustamassa opetussuunnitelmaa suomalaisen koulutuksen aloittamiseksi. Wentzel Hagelstamin mukaan (Finsk Tidskrift 1924) oli onni, että Finch jäi Suomeen, kun tiedetään, että Mellor oli perustamassa omaa koulutussuunnitelmaansa Staffordshireen ja oli yhteydessä Finchiin. Oletettavasti tieto Finchin kyvyistä ja analyttisestä asenteesta keramiikan valmistukseen oli kiirinyt Stoke-on-Trentiin asti. Yhdyn Hagelstamin ajatukseen, että "oli onni", että Finch halusi aloittaa itsenäisesti oman koulutussuunnitelmansa ja hänelle myös annettiin siihen mahdollisuus tammikuussa vuonna 1902.

- 27) Ranskalaiset olivat selvittäneet kuparin vihreän lasitteen pelkistymisen punaiseksi häränverilasitteeksi. On ilmeistä, että Finch omassa taiteellisessa työskentelyssään useilla erilaisilla vihreillä ja turkooseilla lasiteseoksilla etsii ratkaisua. Finchin oppilas, Elsa Elenius aloittaa ”Sang-de-boeuf”-lasitteen eli häränverilasitteen tutkimuksen. Hän selvittää lasitteen raaka-aineet ja tutkii niiden seoksia. Hän ei käytä enää valmislasiteseokkaita kuten Finch’n kerrokselliset lasiteseokset olivat olleet. Vastapainoksi Eleniuksen oppilaana Kyllikki Salmenhaara tutkii lyijylasitteita ja kehittää matalanpolton punasavia ja niille sopivia lasitteita. Vasta opettajakautensa myöhäisessä vaiheessa Salmenhaara valmistaa häränverilasitteita.
- 28) Elenius kehitti koulutusta ja lasitteiden opetusta rakennuttamalla korkeanpolton lämpötiloja varten uuden polttouunin, jota lämmitettiin kivihiilillä ja puilla Ateneumin sisäpihan ulkorakennuksessa. Elenius tutki korkeanpolton pelkistyslasitteita omassa taiteellisessa työssään, esimerkiksi ”Sang-de-boeuf”-lasitetta eli häränverilasitetta. Uudella uunityyppillä pystyttiin saavuttamaan kivitavarakeramiikan vaatimuksia vastaavia lämpötiloja. Uuni oli alavetomalli, tarkoittaen että liekki kiertää uuniholvissa ennen kuin saavuttaa piipun. Uunia käytettiin 1930-luvulta lähtien keramiikan koulutuksessa Ateneum-rakennuksessa sen purkamiseen asti 1980-luvulle.
- 29) Ennen Segerin kehittämää Segerin kaavaa ilmaistiin lasitteet osina tai käytettiin jotain valittua mittaa. Skålpund oli vanha savenvalajien käyttämä mittayksikkö, joka muutettiin myöhemmin kiloiksi. Lasiteseoksien määräsuhteet vaikuttivat suurina lukuina vaikeasti ymmärrettäviltä seoksilta. Koska lasitteiden raaka-aineiden seossuhteet haluttiin pitää myös jonkin verran salassa ns. ”mestarin tietona”, niin ei myöskään vaivauduttu yksinkertaistamaan tai laskemaan painoprosenteiksi raaka-ainemääriä.
- 30) Ateneumissa järjestettiin ”raakkimyyjäisiä”, missä opiskelijat möivät harjoitustöitensä saadakseen rahaa uusien materiaalien hankintoihin. Salmenhaaraa kielsi omalla opetuskaudellaan opiskelutöiden myyjäiset, koska hän katsoi, että myytiin huonosti toteutettuja töitä, jotka saattoivat aiheuttaa arvostelua opetusta kohtaan. Lisäksi hänen aikanaan kaikilla opiskelijoilla ei ollut yhtä paljon töitä myytäväksi. Hän muisteli myös opiskeluaikansa valmistamaansa suuritoista ja moniosaista astiastoa, minkä oli joutunut rahan puutteessa myymään osina. Hänelle itselleen oli säilynyt ainoastaan jokunen astiaston osa (Aav 1986). Tämä opiskeluajan kokemus antoi Salmenhaaralle aihetta kehittää kotimaisten raaka-aineiden käyttöön kohdentuvaa tutkimusta, mutta hänen lähtökohtansa korreloivat myös muissa maissa samanaikaisesti vaikuttaviin ajatuksiin.
- Salmenhaara vaikutti kuitenkin opettajana hyvin itsenäiseltä sekä ajattelussaan että toiminnoissaan. Opetusmäärärahojen vähyys koetteli ja vahvisti hänen ammattitaitoaan. Taiteilijana ja materiaalitutkijana hän oli kokonaisvaltainen persoonallisuus. Hänellä oli hyvin nöyrä suhde materiaaliin riippumatta siitä, mistä aineesta oli kyse. Henkilökohtaisen materiaalisidonnaisuutensa hän koki alemmuuden tunteena, ja hän ironisoi usein itseään todeten, että häntä pidettiin pelkkänä ”teknikkona”.
- 31) Salmenhaara työskenteli Arabian tehtaalla 1940-luvun lopulla, jolloin tehtaalla kehitettiin uusia massa- ja lasiteyhdistelmiä sodan aiheuttaman raaka-ainepulan jälkeen. Arabian tehtaan raaka-aineiden käytöstä 1940-luvulla saa käsityksen myös tehtaan insinöörien taidoista soveltaa kotimaisia raaka-aineita. (Arabian museon arkisto).
- Salmenhaaran työskentely alkaa elpymiskaudella, mutta voidaan olettaa että juuri koetut vaikeat vuodet ovat vielä vaikuttamassa. Opettajana Salmenhaara muisteli usein tehtaan insinööriä Wolmar Slottea, joka ilmeisesti tuki ja kannusti nuorta Salmenhaaraa ymmärtämään raaka-aineiden reagointia eri lämpötiloissa. Ilmeisesti Salmenhaara halusi ymmärtää opettajansa Eleniuksen ajatuksia ja pyrkimyksiä. Eleniuksen keramiikassa lasitteiden raaka-aineiden reaktiot olivat osa keramiikkapinnan estetiikkaa. Salmenhaara halusi kuitenkin mennä syvemmälle ja selvittää mineraalien oksidien reaktiot eri polttolämpötiloissa, jotta hän pystyisi tiedoillaan paremmin hallitsemaan savimateriaalin.
- Salmenhaara eristäytyi tehtaan muiden, enemmän muotoiluun pyrkivien, taiteilijoiden joukosta. Salmenhaaran lasitteiden välillä on yhtäläisyyksiä Arabian tehtaan arkiston lasitteiden kanssa. Näiden kahden eri arkiston antamien tietojen kautta ymmärrän oman opiskelukauteni empiiristen kaavojen, ns. kotilaskujen, sisällön. Sisällöltään laskut kuuluivat toiseen maailmaan, ei siihen, mitä osastolla harjoitustoissa toteutettiin.
- Keramiikan materiaalien välisten suhteiden laskemista pidettiin tärkeinä ja ne loivat myytin, mikä saattoi estää myös oppimista.

Vasta Arabian tehtaan arkiston aineistoon tutustuminen selitti opetuksen ja tehtaan välistä yhteyttä. Kotimaisten raaka-aineiden soveltaminen saavutti huippunsa Arabian tehtaalla 1940-luvun puolivälissä. Sotavuosien jälkeen raaka-aineita ei tuotu ulkomailta, vaan kerättiin Suomesta. Insinööri Slotten taidoilla suomalaiset mineraalit sovellettiin tehtaan tuotantoon. Kyllikki Salmenhaaran innostus raaka-aineiden tutkimukseen on voinut alkaa Wolmar Slotten kannustuksesta ja kehittyä myöhemmin itsenäisenä toimintana.

Salmenhaara oli hyvillä raaka-ainetiedoillaan riippumaton työskentelyolosuhteista. Siitä syystä hänen oli mahdollista sopeutua eri raaka-aineisiin matkustaessaan opetustehtävissä eri puolilla maapalloa.

- 32) Opiskeluaikaani ja varhaiseen opettajakauteeni, vuosien 1965-1973 väliseen aikaan, liittyy muistoja siitä miten Salmenhaaralla oli usein tapana pysähtyä kertomaan A1:n historiallisesta suunnitteluhetkestä ja sen merkityksestä. Hän kertoi, kuinka opiskelijat ympäröivät hänet silloisen Ateneumin keramiikkaosaston pitkän työpöydän äärellä ja pyysivät häntä suunnittelemaan lasitteita heille. Tätä tarinaa kertoessaan hän oli aina yhtä spontaanisti innostunut onnistumisestaan, ja opiskelijoiden taholta tulleesta kannustuksesta. Polttotulosten jälkeen todettiin A1 hyväksi ja käyttökelpoiseksi lasitteeksi (Salmenhaaran opetusarkisto 1983, 8.1.2.1). A1-lasitteen syntytarinan kuuleminen useita kertoja vaikutti lyijylasitteen opetustradition kunnioittamiseen ja A1:n ympärille syntyi opettajan karismasta johtuen glooria, mitä ei haluttu muuttaa.

Vielä vuosia myöhemmin suunniteltiin lasitteita, jotka aina liitettiin muunnoksen muodossa nimellisesti A1:een. Ensimmäisestä suunnitteluhetkestä lähtien ja vielä 25 vuotta myöhemmin lyijylasitteen tavoitteet olivat muuttamattomat. A1-lasitteen käyttölämpötila-alue oli laaja ja ohuena kerroksena lasite toimi hyvin. Koska lasite suli läikehtivän kiiltäväksi helposti, sitä yleensä vieroksuttiin paksuna kerroksena ja käytettiin mieluummin mahdollisimman ohuesti. Lasitteen tarkoitus oli lähinnä tehdä esine hygieeniseksi talouskäyttöön ja ainoastaan sisäpintoja lasitettiin, kuten vanhat savenvalajat olivat tehneet.

Polttopuiden hankintarahojen puuttuessa ei Ateneumin kellarissa sijaitsevaa 1930-luvun alussa rakennettua puu-uunia ollut varaa käyttää lasituslämpötiloja vaativiin polttoihin. Sitä käytettiin vain noin 600-700°C:n savustuspoltoihin. Tämän vuoksi ainoastaan pieniä esineitä lasitettiin A1:llä ja ne poltettiin sähköuunissa. Suurimmat oppilastyöt kiertopoltettiin savustamalla mustiksi. Käsirakennetut mustasavustetut esineet olivat kauniita, mutta huokoisia ja hauraita. Opetusmäärärahojen salliessa suuremmat polttopuuhanhinnat, aloitettiin puu-uunissa matalanlämpötilan lasitepolttot. Korkean lyijypitoisuuden takia lasite mukautui punasavesta valmistettujen esineiden kutistumaan säröilemättä. Lyijylasite A1 soveltui myös pelkistävään puupoltoon. (Hortling 1992)

- 33) Suomalaisessa ammattikielessä lyijylasitteista puhuttaessa on lyijymonoksidista (PbO) käytetty joko termiä lyijyoksidi tai yksinkertaisesti pelkkä lyijy. Ruotsalaisten savenvalajien perintönä blyvit on suomeksi lyijyvalkoinen (emäksinen lyijykarbonaatti). Termin rinnalle on opetuskieleen otettu 1970-luvulla englannin kielestä suomennettu muoto valkoinen lyijy (White lead), mikä esiintyy kirjoitetussa oppimateriaalissa aina 1981 vuoteen asti (Salmenhaara Opetusarkisto 1983).

LÄHTEET

- AAV, M.; VILJANEN, E. (toim.) 1986: Kyllikki Salmenhaara 1915-1981. Näyttelyjulkaisu. Taideteollisuusmuseon julkaisu no. 20, Vientipaino Oy, Helsinki.
- ALSOP, S. 1994: Development of unleaded glazes for ceramic tableware. British Ceramic Transactions. Vol. 93, No. 2, Great Britain.
- ASTM Standards 1994: Annual Book of ASTM Standards Vol 15. 02. Glass and Glass Products (C-14); Ceramic Whitewares and Related Products (C-21). American Society For Testing and Materials. Philadelphia, PA 19103-1187 USA.

- BENNETT, H.; VAUGHAN, F. 1953: Solubility of Lead Glazes, Part IV, Investigation of Certain Chemical Methods of Lead Determination. Trans. Brit. Ceram Soc. 52, 578-87, in ILZRO Manual, 1971: Lead Glazes For Dinnerware, International Lead Zink Research Organization, Inc. 9/71 N.Y. USA
- BERGSØE, P. 1963: Kemiaa toisin kuin tavallisesti. WSOY, Porvoo. Tanskalainen alkuteos Kemi på en anden måde Rosenkilde og Bagger, 1959.
- BREARS, P. 1971: The English Country Pottery, Its History and Techniques. David & Charles: Newton Abbot, Great Britain.
- CUBBON, R. C. P. 1994: Consumer and Environmental Pressures on the Use of Lead Glazes and Colours. Interceram. Vol. 43. No. 4, Great Britain.
- CAIGER-SMITH, A. 1985: Lustre Pottery. Technique, tradition and innovation on Islam and Western World. Faber and Faber Ltd. Great Britain.
- CARUSO, N. 1995: Ceramica Viva, Manuale pratico delle tecniche di lavorazione antiche e moderne, dell'Oriente e dell'Occidente. 2nd ed. Ulrico Hoepli Editore S.p.A. 1989 Milano, Italy.
- CLARK, G. 1976: Michael Cardew, a portrait. Kodansha International. Japan.
- COMMITTEE ON LEAD, Etc. in Potteries 1910: Vol.I-III report. Presented to both Houses of Parliament by Command of His Majesty. Report of the Departmental Committee appointed to inquire into The Dangers Attendant on The Use of Lead and the Danger or Inquiry to Health Arising from Dust and Other Causes in the manufacture of Earthenware and China. And in the Processes incidental thereto Including the Making of Lithographic Transfers. Printed for his Majesty's Stationery Office. London.
- ELINTARVIKEVIRASTO Tutkimuksia 8/1998, Keraamiset astiat, Taskumatit.. OY Edita AB, Helsinki.
- EPPLER, R. A. 1975: Formulation of Glazes for Low Pb Release. Society Bulletin Vol. 54, No. 5. May. The American Ceramic Society.
- EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. 1993: What is a low-lead glaze Ceramic Engineering and Science Proceedings, the 94th Annual Meeting, American Ceramic Soc. Westerville, OH, USA.

- EPPLER, D. R.; EPPLER, R. A. 1993: Color in lead- and lead-free glazes, part II. Ceramic Engineering and Science Proceedings, the 94th Annual Meeting, American Ceramic Soc. Westerville, OH, USA.
- EPPLER, R. A.; EPPLER, D. R. 1995: Controlling the gloss of leadless glazes. Proceedings of the 96th Annual Meeting on Ceramic Engineering and Science.
- ERIKSSON, G. 1990: Elfstrands krukmakeri I Sjöbo, artikkelikokoelma, CG Lekholm: Krukmakeri. Arbetsbilder från Elfstrand verkstad I Sjöbo. Kulturens årsbok 1951. Kulturen Lund.
- FRASER, H. 1998: Glazes for the craft potter. 4th ed. 1 st ed.1973. A & C Black, London. The American Ceramic Society, Ohio.
- FREESTONE, I. C. 1999: The Science of Early English Porcelain. Department of Scientific Research, British Museum. British Ceramic proceedings no. 60 (pp. 11-17). The Sixth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 20-24 June 1999 Brighton, UK.
- FOUREST, H.-P. 1983: Den europeiska keramiken. Italienska originalets titel La Ceramica Europea 1982. Svensk översättning, Helena Dahlbäck Lutteman, Wahlström, Widstrand. Stockholm.
- GREEN, D. 1979: A Handbook of Pottery Glazes. Faber and Faber. England.
- HAGELSTAM, W. 1924: A. W. Finch. Artikkel i Finsk Tidskrift (s. 366-72).
- HAMER, F.; HAMER, J. 1986: The Potter's Dictionary of materials and techniques. 2nd ed. A&C Black, London.
- HAMER, F. 1994: The Potter's Friend, Ceramic Review. March-April. No: 146. England.
- HAMER, F.; HAMER, J. 1997: The Potter's Dictionary of materials and techniques. 4th ed. A & C Black, London.
- HORILA, T. 1975: Someron Kultelan viimeinen savenvalaja. Eripainos. Artikkel i Kotiseutu lehdessä N. 3.
- HORILA, T. 1981: Näin syntyi Kultelan savenvalajamuseo. Eripainos. Lounais-Hämeen Kotiseutu- ja Museoyhdistys, Vuosikirja 50-1981, Kustantaja Somero Seura. Forssan Kirjapaino Oy.

- HORTLING, A. 1989: Esitutkimus lyijyn korvaamisesta matalanpolton lasituksissa. Tutkimusraportti. Keramiikka- ja lasitaiteen laitos, Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- HORTLING, A. 1990: Korvaavia vaihtoehtoja terveydelle vaarallisille aineille. Luentomoniste. Koulutuskeskus, Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- HORTLING, A. 1992: Lyijymonosilikaatin käyttö lasituksessa ja siitä johtuva lyijyliukoisuus. Keramiikka- ja lasitaiteen laitos. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- HORTLING, A. 1994: Lead release by earthenware glazes containing coloring engobes, Eight Cimtec World Ceramic Conference Proceedings. June 28, July 4, Florence. Italy. Julkaistu italiaksi Ceramurgia 1995.
- HULDEN, B. 1989: Antiken och tekniken. Meddelande Nr 43. Svenska tekniska Vetenskapsakademierna i Finland. Gummerus kirjapaino OY. Jyväskylä.
- HURST, J. G.; NEAL, D. S.; van BEUNINGEN, H. J. E. 1986: Pottery produced and traded in north-west Europe 1350-1650. Rotterdam Papers 6. A contribution to medieval archeology. Foundation Dutch Domestic Utensils. Museum Boymans-van Beuningen. Netherlands.
- HIMBERG, K.; LIUKKONEN-LILJA, H. 1990: Elintarvikelaboratorion tutkimusraportti ELIO 18/90. Saatekirje, jossa mainitaan tutkimuksen suoritus ja tulokset. Helsinki 5. 1. 1990.
- HYVÖNEN, H. 1983: Suomalaista keramiikkaa. WSOY. Porvoo.
- ILZRO Manual, 1971: Lead Glazes For Dinnerware, International Lead Zink Research Organization, Inc. 9/71 N.Y. USA
- INTERNATIONAL STANDARD 6486/1-2, 1981: Ceramic ware in contact with food-. Release of lead and cadmium- Part 1: Method of test. Part II: Permissible limits. First edition. Ref. No. 6486/1-1981. Standardi on liitteenä teoksessa Nordyke, John, S. 1984: Lead in the World of Ceramics. The American Ceramic Society, USA.
- JACKSON, P.R. 1995: Unleaded glazes and colours for tableware- an update. British Ceramic Transactions. Vol. 94, No.4, Great Britain.
- JYLHÄ-VUORIO, H. 1992: Keramiikan materiaalit. VAPK-kustannus, Opetushallitus, Helsinki.

- KALLIO, E. 1975: Keramiikan sanasto. Julkaisija: Suomen keraaminen seura, Keramiska sällskapet i Finland.
- KIVINEN, A.; MÄKITIE, O. 1988: Kemia. 5p. Otava, Keuruu.
- LAITINEN, R.; TOIVONEN, J. 1991: Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 6. p. Otatieto. Hämeenlinna.
- LARENCE, W. G.; WEST, R. R. 1982: Ceramic science for the potter, Chilton Book Company, 2nd.ed. Pennsylvania.
- LEHNHÄUSER, W. 1966: Glazuren und ihre Farben 2.völlig Auf. Wilhelm Knapp Verlag, Düsseldorf.
- LEHNHÄUSER, W. 1985: Glazuren und ihre Farben 3. völlig neubearb. Auf. Wilhelm Knapp Verlag, Düsseldorf.
- LEPPÄNEN, H. 1998: Keraamikko ristiaallokossa. Keraamikon arvot ja identiteetti taideteollisessa opetuksessa 1964-1994. Lisensiaatintyö. Keramiikka- ja lasisuunnittelun osasto. Taideteollinen korkeakoulu. Helsinki.
- LINDSTRÖM, A. 1991: A. W. Finch Suomessa 1897-1930, artikkeli (s. 219-238) sisältyy näyttelyluetteloon A. W. Finch 1854-1930. Toim. Lindström, A.; Valkonen, O. Paino F. G. Lönnberg. Näyttely 2.10 -1.12 1991 Ateneum, valtion taidemuseo ja Taideteollisuusmuseo, Helsinki sekä Bryssel 16.1.-31.3 1992.
- LINDQUIST, G. 1981: Krukor och fat, Svenskt krukmakeri under 400 år. Liber Förlag. Centraltryckeriet AB, Borås. Sverige.
- LIUKKONEN-LILJA, H. 1990: Raskasmetallien esiintymisestä ja testaamisesta, esitelmä, Valtion Teknillisen Tutkimuskeskuksen tutkija. Koulutuspäivä 9. 3 1990: Terveydelle vaaralliset aineet keramiikassa. Koulutuskeskus, Taideteollinen korkeakoulu.
- LIGHTBOWN, R.; CAIGER-SMITH, A. 1980: Translated and introduced I Tre Libri dell'Arte del Vasaio by Cipriano Piccolpasso (1557), Scolar Press, London, Great Britain.
- LYNGGAARD, F. 1969: Keramisk handbok. Tanskalainen originaali: Keramisk håndbog, 1968. ICA förlaget, Västerås. Sverige.
- LYNGGAARD, F. 1971: Raku, Massa, Glasyr, Bränning. Tanskalainen originaali 1970. ICA-förlaget. Sverige.

- MARQUIS, J. E.; EPPLER, R. A. 1974: Leadless Glazes for Dinnerware. Ceramic Bulletin. Vol. 53, No. 5. USA.
- MAYNARD, D. C. 1980: Ceramic Glazes. Borax Holdings Ltd London. Great Britain.
- MEDLEY, M. 1989: The Chinese Potter, a Practical History of Chinese Ceramics. Phaidon. Oxford. England.
- MELLOR, J. W. 1934: The Durability of Pottery Frits, Glazes, Glasses, and Enamels in Service. Artikkelisi sisältyy teokseen Transactions of The Ceramic Society including The refractory Materials Sections. Founded in 1900 as "The North Staffordshire Ceramic Society", and continued from 1903 to 1916 as "The English Ceramic Society". Volume XXXIV. - Session 1934-1935 Pulished by the Society Stoke-on-Trent. Printed in Great Britain by William clowes and sons.
- MUSTARANTA A.; LIUKKONEN-LILJA H. 1993: Tutkimusselostus N:0 ELI 17/93, Valtion teknillisen tutkimuskeskuksen Elintarvikelaboratorio. Tulostaulukko lyijyliukoisuustesteistä koskien lasitteita A33, A34, A35 ja lisäksi lasitteita A331, A341 ja A351.
- MÅRTENSON, G. 1958: Gammal Finländsk keramik. Söderström C:o Förlagsaktiebolag.
- MÖLLER, T. 1999: Krukmakare och kakelugnsmakare - eldens gång från fyr till pipa. Gunilla Lundahl on ollut mukana kirjan toimittamisessa. Raster Förlag AB Stockholm. Sverige.
- NORDYKE, J. S. 1984: Lead in the World of Ceramics. The American Ceramic Society, USA.
- NORO, L. 1964: Ammattitaudit ja työterveys. Sairaanhoidajien koulutussäätiön julkaisu. Werner Söderström osakeyhtiö, Porvoo.
- NORTON, F. H. 1957: Elements of Ceramics. 2nd ed. Addison-Wesley, USA.
- NOTINI, A. 1985: Krukmakare, Möte med tradition. Steiffert & Co Bokförlag HB. Box 5098, S-102 42 Stockholm.
- O'CONOR, E. F.; GILL, L. D.; EPPLER, R. A. 1984: Recent Developments in Leadless Glazes. Ceramic Engineering and Science Proceedings. pp. 923-32. USA.
- PARMELEE, C. W. 1973: Ceramic Glazes. 3rd ed. Completely revised and enlarged by Ph.D. Cameron G. Harman, Consulting Ceramic Technologist, Cahners Books. C. Parmelee (1875-1947) 1st ed. 1951. USA.

- PICCOLPASSO, C. 1557: *I Tre Libri dell'Arte del Vasaio* by Cipriano Piccolpasso, Translated and introduced by R. Lightbown and A. Caiger-Smith, Scolar Press 1980, London.
- RACKHAM, B. 1972: *Medieval English Pottery*. 2nd ed. Faber and Faber Ltd. 1st. ed. 1948.
- RADA, P. 1964: *The Book of Ceramics*. 2nd ed. Spring Books. Alkuperäisteos 1960 tsekinkielinen, käännetty englanniksi 1962-64.
- RADO, P. 1988: *An Introduction to the Technology of Pottery*. 2nd ed. The Institute of Ceramics. 1st ed. 1969. Pergamon Press, U.K.
- RANDALL, N. 1989: *Lead: Ceramicware's Swan Song?* Ceramic Industry, January. USA.
- SALMENHAARA, K. 1968: Tutkimus: Savet ja lasitukset, julkaisematon tutkimusraportti. Opetusarkisto 1983. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.
- SALMENHAARA, K. 1974: Laskuharjoitus, missä mainitaan Wengerin monosilikaatti 1453W. Julkaisematon opetusmoniste. Opetusarkisto 1983. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.
- SALMENHAARA, K. 1975: Lyijylasituksien myrkyllisyys. Julkaisematon opetusmoniste. Opetusarkisto 1983. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.
- SALMENHAARA, K. 1981: Lyijyliukoisuuslaskuja Thorpen teorian mukaan. Julkaisematon opetusmoniste, tammikuu. Opetusarkisto 1983. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.
- SALMENHAARA, K. 1983: *Keramiikka, massat-lasitukset-työtavat*, 2p. Otava, Keuruu. Ensimmäinen painos, 1974.
- SHAW, S. 1829: *History of the Staffordshire Potteries; and the rise and progress of the manufacture of pottery and porcelain; with references to genuine specimens, and notices of eminent potters*. Originally published in 1829 by the author, at Hanley. Reprinted in 1970 by David & Charles Ltd, and S. R. Publishers Ltd. Great Britain.
- SINGER, F.; SINGER, S. 1969: *Industrielle Keramik II Band*. Springer-Verlag, Berlin.
- SUPINEN, M. 1993: *A.b. Iris, suuri yritys*. Kustannus osakeyhtiö Taide, Finreklama Oy. Sulkava.
- TAYLOR J. R.; BULL A. C. 1986: *Ceramics Glaze Technology*. The Institute of Ceramics. Pergamon Press.

THE INSTITUTE OF CERAMICS 1991: Health & Safety in Ceramics. Pergamon Press. England.

THORPE, T. E. 1899: "Use of Lead in the Manufacture of Pottery", British Government paper 8383-150093/1901. 1901: "Report on the Work of the Government Laboratory on the Question of the Employment of Lead Compounds in Pottery" British Government paper 9264-1500-6/1901. Raportit sisältyvät kolmiosaiseen raporttiin vuodelta 1910: "The Report of the departmental Committee appointed to inquire into The Dangers attendant on the use of Lead and the Danger or injury to Health Arising From Dust and other Causes in the manufacture of earthenware and china. And in the Processes incidental there to, including the making of Lithographic transfers." Vol. I-III Presented to both Houses of Parliament by Command of his Majesty. Printed for his Majesty's stationery office, Jas Truscott & Son, Ltd. London.

TOMMILA, E. 1961: Fysikaalinen kemia, 2.p. Otava. Helsinki.

VAINKER, S. J. 1997: Chinese Pottery and Porcelain. From Prehistory to the Present. Published for the Trustees of the British Museum by Museum Press. London.

WATTS, A. 1999: Salt-glazed stoneware technology, European Ceramic Society Proceedings, Ceramic Heritage. Brighton. England.

WEISS, G. 1991: Keramik Lexikon. Praktisches Wissen griffbereit. 2. Auf.; Ullstein, Frankfurt am Main, Berlin.

WHEELER, R. 1998: Winchcombe Pottery, The Cardew - Finch Tradition. White Cockade Publishing, Oxford. England.

WILSON, T. 1987: Ceramic Art of Italian Renaissance. British Museum Publications. London.

ÖRTENGREN, K. 1977: Porslinsmålning, Material och teknik. Andra tryckning, ICA bokförlag Västerås. Sverige.

MUITA LÄHTEITÄ

Arkistot ja kokoelmat

ARABIAN MUSEO: Arabian tehtaan käyttölaboratorion Inventariokirjat. Tehtaan tuotannon kokouspöytäkirjat vuosilta 1902-1954. Tehtaan tutkimuslaboratorioinsinöörin Wolmar Slotten Työtehtäväkirjat vuosilta 1920-1964, lisäksi Slotten lasitteiden että värien muistiinmerkinnät. Arabian museon arkiston kokoelma, Design museon arkistossa, Helsinki.

BRITISH MUSEUM, kokoelmat 1999: Keskiaikainen englantilainen keramiikka ja eurooppalainen fajanssikeramiikka. Lontoo.

KANSALLISMUSEO, Museovirasto, 1962: "Someron savea", Somero Seuran pyynnöstä Männistön työskentelystä Kansallismuseon tekemä filmi. Kuvaaja maisteri Osmo Vuoristo. Perustuu artikkeliin Kotiseutu n:o 3/1975: Horila Tapani 1975, Someron Kultelan viimeinen savenvälaja. Eripainos.

SALMENHAARA OPETUSARKISTO 1983, Taideteollinen korkeakoulu: Yliopettaja Kyllikki Salmenhaaran (1915-81) opetusmateriaali ajalta 1.8.1963-13.7.1981. Keramiikkataiteilija Selja Sarvimäki ja lehtori Riitta Siira ovat järjestäneet materiaalin luovutuskuntoon lukuvuoden 1982-83 aikana. Osaston käyttöön oppimateriaalin on luovuttanut Salmenhaaran veli, Erkki Salmenhaara 25.4.1983. Säilytys Arkisto, Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.

FINCH, A. W. työkirjat (1854-1930): Päiväämätön (I) muistikirja "Observation Ceramiques - Poteries" ennen Suomeen tuloa, säilytteillä Taideteollisuusmuseossa Helsingissä ja Suomessa kirjoitetut II ja III työkirjat, Työkirja (II) "Note's Ceramiques, Borgå, October 1897", säilytteillä Taideteollisuusmuseossa ja Työkirja (III) vuosilta 1927-30 kuuluu Bäcksbäckan yksityiskokoelmaan.

NIEMINEN, R. (s. 1929), Savenvälajahistorian keräilijä ja tallentaja on antanut tiedon vuonna 1992. Solvan kotiseutumuseon savenvälajaverstas on kuulunut Niemisen äidin isälle (morfar) 1900-luvun alussa. Roparnäsv. 41, 65320 Vaasa.

Tuoteluettelot

LINE-MA OY AB 1982: Kurssijulkaisu, Keramiikkaseminaari, 22-23.5.1982, Korpilampi, on käännetty suomeksi englantilaisesta Podmore-tehtaan esitteestä.

ECC (English China Clay) Ltd, 1989: Raw Materials for the Ceramic Industry, John Keay House, St. Austell, Cornwall. England.

POTTERYCRAFTS Ltd, 1990: Potters Materials. Cambell Road, Stoke-on-Trent ST4 4ET, Staffordshire, Printed in Great Britain by A. Wheaton & Co. Ltd., Exeter.

POTTERYCRAFTS Ltd, 1993-94: Potters Materials & Equipment. Cambell Road, Stoke-on-Trent ST4 4ET, Staffordshire, Printed in Great Britain by A. Wheaton & Co. Ltd., Exeter.

POTTERYCRAFTS Ltd, 1996: Pottery Materials & Equipment, A guide to Health & safety. Cambell Road, Stoke-on-Trent ST4 4ET, Staffordshire, England. Tuoteluettelo. Materiaalien maahantuoja Keracomp OY, Hämeentie 135, 00560 Helsinki.

WENGER Ltd, 1972, December: Materials and equipment for craft pottery, Wenger raw materials. Reprinted April 1973. Etruria Stoke -on-Trent, Staffordshire ST4 7BQ, England.

Suullinen tiedonanto

von FIEANDT, Dorrit 1997: Elsa Eleniuksen opetuskaudelta punasaviesineitä esillä ”Punasaven taitajat” näyttelyssä, Septaria galleria, Kaapelitehdas, Helsinki. Työt kuuluvat Dorrit von Fieandt yksityiskokoelmaan.

HAAPALA, Jorma 1988: Haastattelu savenvalajan luona Mellilässä, Forssan lähellä.

ISAKSSON, Raimo: Puhelinkeskustelu 27. 4 1998. Länsi-Suomen Lääninhallituksen ylitarkastaja. Keraamisten astioiden näyttöiden keruun toimeksianto: Näytteitä käsiteltiin parhaillaan. Tutkimuksen tulokset on julkaistu Elintarvikeviraston raportissa 19. 11 1998 tutkimuksia 8/1998. Helsinki.

RIIHIMÄKI Vesa: Puhelinkeskustelu 22. 4 1998. Lääket. tohtori. Työterveyslaitoksella pitkäaikaisesti vaikuttavien aineiden aiheuttamien sairauksien tutkija. Helsinki.

LIUKKONEN-LILJA, Helena: Puhelinkeskustelu 28. 4 1998. Valtion teknillisen tutkimuskeskus (Elintarvike- ja ravitsemuslaboratorio) tutkija. Helsinki.

PARTANEN, Leena: Puhelinkeskustelu 20.4 1998. Tullilaboratorion jaostonjohtaja ja raskasmetallien määrittästyön vastaava julkaisuaineiston tutkimuksissa raportissa Elintarvikeviraston tutkimuksia 8/1998. Helsinki.

De SIMON, Francesca 1997: Suullinen tieto. De Simon on opiskellut 5 vuotta Italiassa Faenza Institutissa majolika- maalausta. Helsingin Yliopiston Erasmus-stipendiaattina 1996-97 hän opiskeli sivuaineopintoina majolika- maalausta keramiikka- ja lasitaiteen osastolla. Taideteollinen korkeakoulu, Helsinki.