

EXPERIMENTÁLNÍ VÝPAL VYBRANÝCH MINERÁLŮ A JEHO APLIKACE PŘI STUDIU MATERIÁLU DVOU HISTORICKÝCH PECÍ

Experimental firing of chosen minerals and its application to the study of the material of two historic kilns

Miroslava Gregerová, Dana Hanuláková

Ústav geologických věd, PŘF MU Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: mirka@sci.muni.cz

Key words: experimental firing, optical changes of minerals, pottery kiln

Abstract

The experimental firing of small clay bricks with added minerals at the temperatures ranging 500–1 000 °C was carried out. Especially green amphiboles, chlorites, biotite and carbonates appeared to be the most suitable minerals for the estimating of firing level. These minerals showed significant changes of colour, pleochroism and birefringence during the firing. Two pottery kilns (La Tène and Late Roman ages) were examined. The material of historic kilns was examined using optical microscopy. Further, microchemism changes were observed. Compared to the results of the experiment, the results of the research of the pottery kilns material showed that the firing temperature must had been higher than 600 °C, but it had not exceed 850 °C. The temperature in the glass kiln ranged 1 250–1 300 °C.

Stavební materiály používané na stavbu historických keramických, event. sklářských pecí patří mezi keramické materiály.

Obdobně jako v keramických artefaktech zde rozpoznáváme dvě základní složky – pojivo a ostřivo. Pojivo tvoří plastickou složku, ostřivo ovlivňuje reologické chování stavební směsi za běžné teploty, smrštění a mechanické vlastnosti během jejího technologického zpracování (Hanykýř – Kutzendörfer 2002). Ostřiva tvoří běžné horninotvorné minerály (křemen, živce, slídy, amfiboly, pyroxeny, aj.) a úlomky hornin. Pokud byly použity vápnité jíly, setkáváme se s karbonáty. Jejich zdrojem mohou být i spraše, které byly častým stavebním materiálem pecí. Zdrojem minerálů ostřiva bývají fluviaální sedimenty nejbližšího okolí. Do keramického těsta používaného na vyzdívku pecí se často přidávaly různé organické látky (sláma, drobné větvičky, piliny aj.). Směs byla kombinována tak, aby materiál pro stavbu pece byl tvárný, soudržný a odolný teplotám výpalu. Výpal keramických materiálů probíhá podle reakcí, které vedou k nukleaci a růstu nových minerálních fází nebo jde o reakce, které pouze mění minerální složení a umožňují vznik zonálních krystalů (Riccardi et al. 1999). Podle Duminuca et al. (1998) existuje mezi novotvořenými fázemi, výchozím složením keramické směsi a teplotními podmínkami během výpalu přímá závislost.

Z analytických metod byly využity elektronová mikroskopie a mikroanalýza (Cameca SX 100) a optická mikroskopie (polarizační mikroskop Olympus BX 51). Studované materiály byly zdokumentovány řadou mikrofotografií zhotovených digitálním fotoaparátem Olympus C-5060.

Pro studium teplotních fázových změn byly provedeny experimentální výpaly (kalící pec typu LM31211). Experiment byl proveden na sedmi sadách cihliček zhotovených z točířské hlíny, do které byly přidány různé

minerály. Použity byly: zelený amfibol (aktinolit), chlorit (klinochlor), pyroxen (hedenbergit), biotit a kalcit. Cihličky s kalcitem byly páleny při teplotách 500, 600, 700, 800 °C. Cihličky s ostatními minerály při teplotách 500, 700, 900, 1 000 °C. Výpal probíhal v oxidační atmosféře. Pro dosažení rovnovážného stavu doporučuje Cultrone et al. (2001) provádět výpal alespoň dvě hodiny.

Výsledky teplotou vyvolaných změn u jednotlivých minerálů byly aplikovány na posouzení teploty výpalu u dvou historických pecí (laténská a mladořímská).

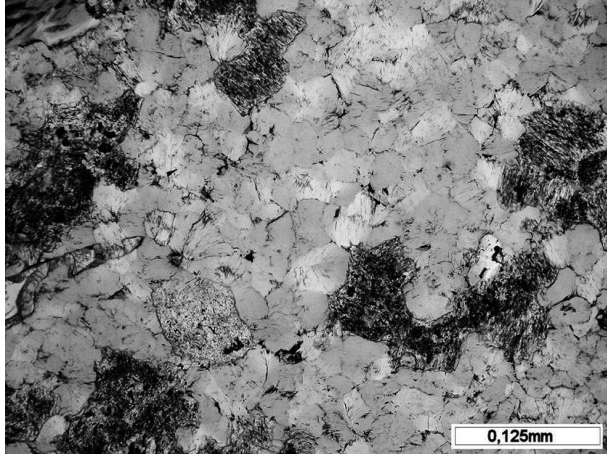
U chloritu (obr. 1) teplota výpalu 500 °C vyvolala zřetelnou barevnou změnu. Okraje agregátů výrazně zčervenaly a chlority nebyly pleochroické. Typické zelené zbarvení bylo patrné pouze v centrálních částech velkých agregátů (obr. 2). Zvýšení teploty na 700 °C vedlo ke změně barvy na sytě červenou. Ani u největších agregátů chloritu nebylo identifikováno původní zbarvení. Dalším zvýšením teploty na 900 °C se ztrácí i hranice mezi jednotlivými krystaly a agregáty. Barva agregátů je červenočerná. Chlorit vypálený při 1 000 °C má červenou barvu rozpoznatelnou pouze na okrajích agregátů. V centrech se chlority jeví jako minerály opakní (obr. 3).

Experiment se zeleným amfibolem prokázal, že při teplotě 500 °C se objevují pouze tmavší a světlejší oblasti (zelenohnědá, zelená). Změny dvojlomu jsou minimální. Při teplotě výpalu 700 °C pozorujeme změny pleochroismu. Např. ve směru Z se pleochroismus změnil z barvy hnědožluté na hnědočervenou. Dvojlom potvrzuje zonálnost změn. Nižší je podél okrajů zrn, popřípadě v okolí štěpných trhlin, vyšší je v centrech. Teplota výpalu 900 °C vyvolá výraznou změnu pleochroismu. Ve směru X se žlutohnědá barva změnila v karmínově červenou. Amfibol nejvíce dvojlom. Teplota vyšší než 1 000 °C vede k tak výrazným změnám krystalové struktury, že se minerál stává až opakním.

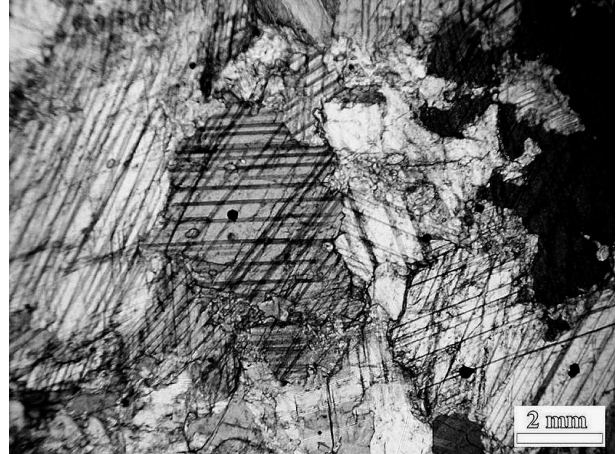
V porovnání s předchozími minerály lze říct, že se pyroxeny při teplotě výpalu 500 °C opticky nemění. Slabé změny se objevují při teplotě 700 °C. Podél štěpných trhlin se objevuje žluté zbarvení. Dochází k poklesu dvojlomu. Teplota 900 °C vyvolá změnu žlutého zbarvení na rezavou.

Dvojlom opět klesá. Při teplotě 1 000 °C jsou zrna pyroxenu rezavě žlutá, pouze v centrálních částech se objevují nezabarvená místa s vyšším dvojlomem.

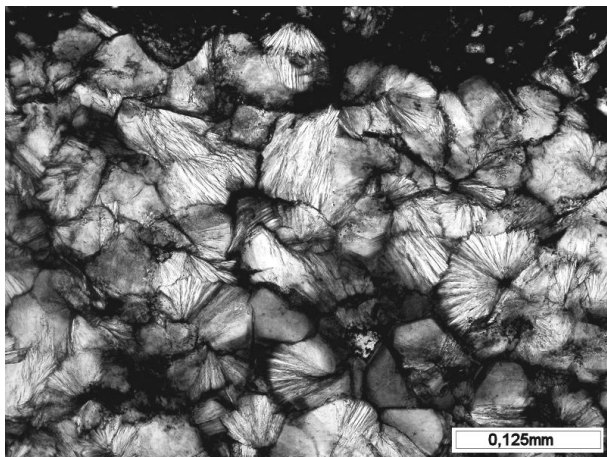
Při výpalu na 500 °C nebyly u biotitu pozorovány žádné změny. Teplota 700 °C vyvolá barevné změny



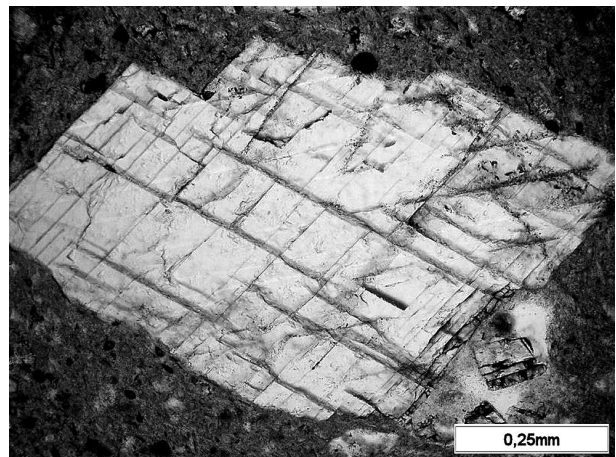
Obr. 1: Nevypálený chlorit, PPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 1: The unfired chlorite, PPL. Photo: D. Hanuláková.



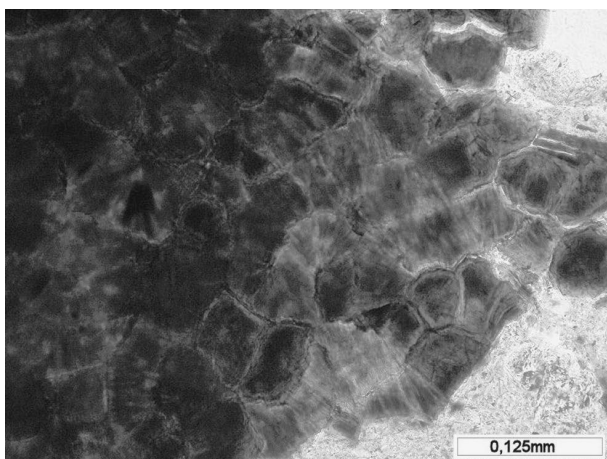
Obr. 4: Nevypálený kalcit, XPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 4: The unfired calcite, XPL. Photo: D. Hanuláková.



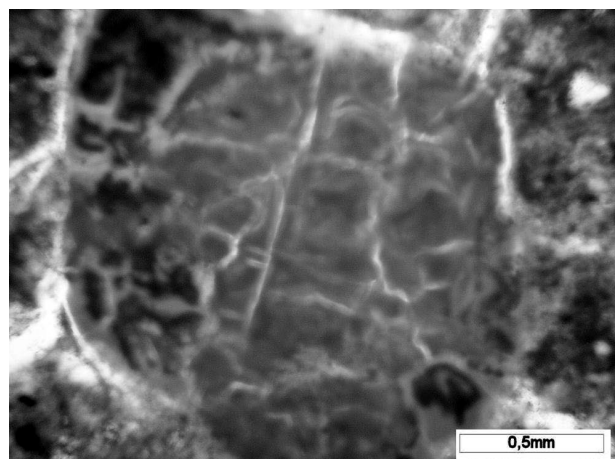
Obr. 2: Chlorit vypálený na 500 °C, PPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 2: The chlorite fired on 500 °C, PPL. Photo: D. Hanuláková.



Obr. 5: Kalcit vypálený na 700 °C, PPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 5: The calcite fired on 700 °C, PPL. Photo: D. Hanuláková.



Obr. 3: Chlorit vypálený na 1000 °C, PPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 3: The chlorite fired on 1000 °C, PPL. Photo: D. Hanuláková.



Obr. 6: Kalcit vypálený na 800 °C, PPL. Foto: D. Hanuláková.
Fig. 6: The calcite fired on 800 °C, PPL. Photo: D. Hanuláková.

u pleochroismu. Např. ve směru YZ se barva hnědozelená změní na hnědočervenou. Podél štěpných trhlin a na okrajích biotitu je patrná začínající baueritizace. Tento proces pokračuje směrem do centrálních částí biotitu i při teplotě 900 °C. Drobnější úlomky biotitu se stávají opakní. Pleochroismus je nezřetelný. Teplota 1 000 °C vede k celkové baueritizaci biotitu a ten se jeví jako minerál opakní.

Klencové krystaly kalcitu (obr. 4) při výpalu na 500 °C až 700 °C zůstávají beze změn (obr. 5). Při teplotě 800 °C začíná rozklad malých krystalů kalcitu. Větší se částečně zachovávají ve formě „homogenních“ vápenných nedopalů (obr. 6).

Výsledky experimentálního studia vybraných minerálů ostřiva prokázaly, že změny fyzikálních a optických vlastností jsou výrazné a prakticky aplikovatelné pro stanovení teploty výpalu nejen v pecích, ale i u různých keramických výrobků. Vhodnými indikátory teploty jsou železnaté amfiboly s patrnou změnou barvy a dvojlomu a karbonáty, které jsou nestabilní při teplotě výpalu nad 800 °C. U biotitu závisí podchycení barevných změn v procesu baueritizace na velikosti lupínků. Pokud jsou tenké, změn si často nepovšimneme, u větších bývají změny nápadné. Podle Veddera – Wilkinse (1969) proces oxidace železa v biotitu začíná cca při teplotě 400 °C. Provedený experiment to nepotvrzuje. Změny optických vlastností a barvy jsou pozorovatelné až od teploty výpalu 500 °C. Rozklad biotitu na jednotlivé oxidy nastává podle citovaných autorů při teplotě výpalu vyšší než 1 000 °C. Tato teplota byla potvrzena. Chlority mohou být vhodnými indikátory teploty pro materiály pálené za nízkých teplot. Ke změnám jejich optických vlastností a barvy dochází při výpalu na 500 °C. Barevné změny mají podstatu ve změně oxidačního stupně železa. Fe²⁺ přechází v průběhu oxidačního výpalu v Fe³⁺ (Mackenzie 1970). V procesu baueritizace dochází k migraci FeO a minerální fáze se při výpalu na vyšší teploty stávají opakní.

Pro stanovení teploty výpalu jsme vycházely z poznatků a výsledků experimentu. V mladořímské peci

ze Sudoměřic nebyla teplota výpalu vyšší než 800 °C. To potvrzuje přítomnost velkého množství vápenných nedopalů. Současně musela být vyšší než 600 °C, což dokládají změny barvy a optických vlastností amfibolů. Změna barvy není při teplotě nižší než 600 °C patrná. Otisky stébel travin na roštu dokazují, že při jeho stavbě musel být kromě hlíny použit i organický materiál (stébla trav, dřívka atd.), který se uplatnil jako lehčivo.

U jednotlivých částí laténské Neředínské pece bylo prokázáno, že nejvyšší teploty výpalu byly v prostoru topeniště. Materiál z topeniště byl vypálen do syté oranžové barvy. V ostatních částech pece (rošt, kupole) byla barva hnědožlutá. Nebyla zjištěna přítomnost ani lehčiva (zuhelnatělého organického materiálu) a ani vápenných nedopalů. Teplota zde musela dosahovat minimálně 850 °C. Studovaný rošt obsahoval vysoký podíl vápenných nedopalů. Lze předpokládat, že teplota se zde pohybovala maximálně do 750 °C. Příčina rozdílných teplot mezi topeništěm a roštem souvisí s tím, že na původním poškozeném roštu byl zrekonstruován rošt nový a celková mocnost roštu dosahovala 30 cm. Tloušťka roštu tak zabraňovala jeho celkovému „prohřátí“ a současně vysvětluje i vysoký obsah nerozložených karbonátů.

Využití elektronové mikroanalýzy pro sledování změn chemismu minerálů během výpalu se ukázalo jako problematické. I přesto, že jde o metodu citlivou, pro sledování oxidačního stupně železa byly výsledky neprůkazné.

Poděkování

Studie vychází a vznikla za podpory vědeckovýzkumného záměru MSM 0021622427 „Interdisciplinární studium výzkumů sociálních struktur pravěku až vrcholného středověku“ (archeologický terénní a teoretický výzkum, využití přírodních věd, metodologie a informatika, ochrana kulturního dědictví).

Literatura

- Cultrone, G. – Rodriguez-Navarro, C. – Jose De La Torre, M. (2001): Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. – *Eur. J. Mineral.*, 13, 621–634.
- Duminuco, P. – Messiga, B. – Riccardi, M. P. (1998): Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. – *Therm. Acta*, 321, 1–2, 185–190.
- Hanykýř, V. – Kutzendörfer, J. (2002): Technologie keramiky. – Vega s.r.o., 1–287. Hradec Králové.
- Mackenzie, R. C. (1970): Differential thermal analysis. – Academic Press, London, 1–725.
- Riccardi, M. P. – Messiga, B. – Duminuco, P. (1999): An approach to the dynamics of clay firing. – *Appl. Clay Sci.*, 15, 3–4, 393–409.
- Vedder, W. – Wilkins, R. W. T. (1969): Dehydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. – *Am. Mineral.*, 54, 482–509.