

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Vibračně spektroskopická analýza keramických artefaktů lidového umění

Diplomová práce

Bc. Lenka Mašková



Vedoucí diplomové práce: Prof. Jan Jehlička, Dr.

Praha 2009

Prohlašuji, že jsem na této diplomové práci pracovala samostatně pouze za pomoci mého školitele a všechny použité prameny jsem řádně citovala.


.....

Abstrakt

Těžištěm této diplomové práce byla analýza uhlíkatých fází v sérii vzorků černé lidové keramiky pomocí metody Ramanova spektrometrie. Doplňkově bylo studováno minerální složení střepu a to aplikací metody Rentgenová difrakční analýza.

Série studovaných vzorků keramiky obsahovala: historické fragmenty zakuřované keramiky, střepy tuhované keramiky, lidovou černou keramikou a její novodobé repliky. Časově studované vzorky zahrnují časové období od halštatu přes středověk po současnost.

Rentgenová difrakční analýza identifikovala jako majoritní složky keramické hmoty křemen a K-živce, v menším množství pak plagioklas, illit a muskovit.

V rámci výzkumu uhlíku, obsaženém v keramickém střepu, byly studovány a kvantifikovány Ramanovské pásy odpovídající uhlíkaté hmotě (vlnčet pásu uhlíku D~1370 cm⁻¹, vlnčet pásu grafitického uhlíku G~ 1600 cm⁻¹). Pozice pásů D a G, jakož i další spektrometrické parametry (plocha a intenzita pásů), umožnily definování tří skupin artefaktů dle uspořádání uhlíkaté hmoty:

(i) grafitickou uhlíkatou hmotu, jejíž detekované parametry jsou: pološířka pásu G: 20-21, poměr pološířek WD/WG: 1,82-3,42, poměr ploch AD/AG: 0,13-0,3, poměr intenzit ID/IG: 0,08-0,18. Identifikovaný grafit pochází z povrchové vrstvy keramiky z tzv. tuhování.

(ii) přechodný typ uhlíkaté hmoty s parametry: pološířka pásu G: 71-93, poměr pološířek WD/WG: 1,34-2,14, poměr ploch AD/AG: 0,45-1,1, poměr intenzit ID/IG: 0,29-0,64. Vznik souvisí s kondenzací kouře obsahujícího negrafitické prekurzory na povrchu artefaktů při výpalu a chladnutí keramiky.

(iii) amorfnní typ uhlíkaté hmoty s parametry: pološířka pásu G: 78-101, poměr pološířek WD/WG: 1,1-1,64, poměr ploch AD/AG: 1,11-1,37, poměr intenzit ID/IG: 0,68-0,9. Jedná se o nejméně uspořádanou uhlíkatou fázi, jejíž vznik souvisí s přítomností negrafitického prekurzoru. Proces vzniku uhlíku byl pravděpodobně analogický s procesem popsáním ve skupině (ii).

Tato práce ukazuje použitelnost Ramanovy mikrospektrometrie pro určení formy uhlíkatého materiálu obsaženého v černé keramice rozdílného historického či technologického původu.

Summary

In this thesis Raman microspectrometry is evaluated to answer following question: is it possible to differentiate graphite, carbon black, different disordered carbonaceous mixtures or soot in the frame of pottery of different origin?

The “black pottery” set investigated here includes: black pottery fragments from historical periods (Bronze and Iron Ages) as found in Central and Southern Bohemia, pottery pieces with lustrous possibly “graphitic” layer, fragments of folk art pottery from 20th century, fumigated pottery pieces as well as a replica of fumigated pottery. Knoviz and Hostivice Hallstatt culture samples are compared with common pottery from The Middle Ages and current imitations.

The characteristics of two major carbonaceous Raman bands from the first order spectrum are investigated here (“disorder”, D~1370 cm⁻¹, graphitic, “order” G~ 1600 cm⁻¹).

Band positions were used, as well as calculated spectroscopic parameters such as D and G peaks width ratios and the D/G area ratio. These parameters characterize well various types of carbonaceous matter. According to the area ratio D/G of the carbonaceous matter individual investigated pieces fall in three groups

(i) Graphitic carbon, parameters: half-width G 20-21, ratio of half width WD/WG: 1,82 – 3,42, ratio of the area AD/AG: 0,13-0,3, ratio of the intensities ID/IG 0,08-0,18. Graphitic cores, were present in the original raw materials used for the production of the ceramic artifacts.

(ii) Transitional type of carbonaceous matter parameters: half-width G 71-93, ratio of half width WD/WG: 1,34 – 2,14, ratio of the area AD/AG: 0,45-1,1, ratio of the intensities ID/IG 0,29-0,64. The origin is related to condensation of the smoke containing non-graphitic substance on the surface of the artifacts during the firing and the cooling of the ceramic.

(iii) amorphous type parameters half-width G 78-101, ratio of half width WD/WG: 1,1 – 1,64, ratio of the area AD/AG: 1,11-1,37, ratio of the intensities ID/IG 0,68-0,9. This is the least organized CM phase. The process of the origin of the carbon was probably was analogical to the process described in the group (ii)

This study demonstrates the usefulness of the application of Raman microspectrometry to illustrate the structural state of the carbonaceous matter contained in/on “black pottery” of different origin. Graphitic carbon, transition high-disorder carbonaceous matter and turbostratic low-ordered carbonaceous matter are the most characteristic compounds detected in the investigated pieces of the pottery.

Obsah

1. ÚVOD	1
2.1 KERAMIKA.....	2
2.1.1 Složení.....	2
2.2 Druhy keramiky dle složení střepu.....	6
2.2.1 Měkká hrnčířská keramika	6
2.2.2 Pórovina	6
2.2.3 Majolika a fajáns	7
2.2.4 Kamenina	7
2.2.5 Porcelán	7
2.3 Černá keramika.....	9
3. KERAMIKA – UMĚLECKO-HISTORICKÉ ZAŘAZENÍ.....	11
3.1. Keramika ve střední Evropě (neolit)	11
3.2. Středomořská antická keramika	11
3.3. Dálný východ	12
3.4. Evropská středověká keramika.....	12
4. UHLÍK.....	14
5. METODY STUDIA KERAMIKY.....	16
5.1. Rentgenová difrakční analýza	16
5.2. Rentgenová fluorescenční analýza	16
5.3. Skenovací elektronová mikroskopie	16
5.4. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	17
5.5. Ramanova mikrospektrometrie	17
6. PŘÍKLADY APLIKACE RAMANOVY SPEKTROMETRIE PŘI STUDIU KERAMICKÝCH ARTEFAKTŮ	18
6.1 Legodi a de Waal (2007).....	18
6.2 Van der Weerd et al. (2004)	18
6.3 Striova et al.(2006).....	19
7. FORMY UHLÍKU V RAMANOVĚ SPEKTRU A MOŽNOSTI JEHO ZPRACOVÁNÍ A INTERPRETACE	20
8. METODIKA.....	22
8.1. Popis studovaných vzorků.....	22
8.2 Použité metody	23

8.3. Příprava vzorků	24
8.4. Průběh měření.....	24
9. VÝSLEDKY.....	26
9.1 RTG difrakční analýza	26
9.2 Ramanova mikrospektrometrie	27
9.2.1 Vzorky obsahující amorfní uhlík.....	27
9.2.2. Vzorky obsahující UH přechodného typu.....	29
9.2.3. Vzorky obsahující grafitický uhlík	43
9.2.4 Zjištěné korelace.....	45
9.2.5 Minerální příměsi v analyzovaných spektrech.....	47
10. DISKUZE	49
10.1 Rekapitulace	49
10.1 RTG difrakční analýza	49
10.2 Ramanova mikrospektrometrie	50
11. ZÁVĚR	53
POUŽITÁ LITERATURA	54
PŘÍLOHA I FOTOGRAFIE STUDOVANÝCH VZORKŮ	57
PŘÍLOHA II REPREZENTATIVNÍ DIFRAKTOGRAM VZORKU 7	60

Seznam obrázků

Obr. 1 Různé druhy keramických pecí: a) otevřené ohniště, b) polozahloubená pec, c) primitivní neolitická pec, d) vertikální pec, e) horizontální pec upraveno dle Velde a Druc (1999) a Rada (1995)

Obr. 2 Ukázky keramiky: A) Mísa, hrnčina, malba bílou engobou pod olovnatou glazurou, polovina 17. stol, muzeum Slaný, B) Hrnek, bělina (pórovina), konec 19.stol, Středočeské muzeum Roztoky, C) Talíř s Neptunem, fajáns, Itálie, 1544, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, D) Holba, kamenina, Německo, 1665, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, E) Terinka, míšeňský porcelán, 1730, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, F) Hrnek, zakuřovaná keramika, 19. Stol, Národní muzeum (převzato z Rada 1995)

Obr. 3 Struktura grafitu (Chvátal 2002)

Obr. 4 Struktura diamantu (Chvátal 2002)

Obr. 5 Ramanovské spektrum vzorku z oblasti Makahane (Legodi a de Waal 2007)

Obr. 6 Ramanovské spektrum - černý pigment (Van der Weerd et al. 2004)

Obr. 7 Ramanovské spektrum - černý pigment (Striova et al. 2006)

Obr. 8 Ramanovské spektrum grafitu, diamantu a UH, upraveno dle Beyssac (2003)

Obr. 9 Ramanovské spektrum - separace pásů G a D

Obr. 10 - 11 Ramanovské spektrum - amorfní typ UH

Obr. 12 - 24 Ramanovské spektrum - přechodný typ UH

Obr. 25 -26 Ramanovské spektrum - grafitický typ UH

Obr. 27 Velikost poměru ploch D/G

Obr. 28 Graf - pološířek G a D

Obr. 29 Graf závislosti pološířky G a poměru ploch D/G

Obr. 30 Vztah mezi poměrem ploch D/G a poměrem intenzit D/G

Obr. 31-33 Minerální asociace identifikované pomocí RS

Seznam tabulek

Tab.1 Přehled základních procesů při výpalu keramické směsi s obsahem jílu, křemene a živce (Hanykýř a Kutzendörfer 2008)

Tab. 2 Druhy keramiky dle složení střepu, upraveno dle Rady (1995)

Tab. 3 Kulturně historická charakteristika série analyzovaných vzorků

Tab. 4 Výsledky RTG difrakční analýzy

Tab. 5 Amorfni typ UH - shrnutí výsledků

Tab. 6 Přechodný typ UH - shrnutí výsledků

Tab.7 Grafitický typ UH - shrnutí výsledků

Seznam použitých zkratk

AD/AG - poměr ploch D/G

C – uhlík

D – Ramanovský pás odpovídající vlnočtu $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$

FT-IR - infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací

G – Ramanovský pás odpovídající vlnočtu $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ - Grafit

ID/IG - poměr intenzit D/G

RS - Ramanova mikrospektrometrie

RTG – rentgenová

SEM - řádkovací elektronová mikroskopie

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

ÚGMNZ – Ústav geochemie, mineralogie nerostných zdrojů

UH – uhlíkatá hmota

VŠCHT – Vysoká škola chemicko technologická

WD/WG – poměr pološířek D/G

WG - pološířka pásu G

XRD - rentgenová difrakční analýza

XRF - rentgenová fluorescenční analýza

Seznam příloh za textovou částí

Příloha I Fotografie studovaných vzorků

Příloha II Reprezentativní difraktogram vzorku 7

Poděkování

Je mou milou povinností poděkovat všem, kteří se zasloužili o to, abych tuto diplomovou práci úspěšně dokončila. Na prvním místě patří můj dík školiteli prof. Janu Jehličkovi, který mi umožnil toto zajímavé téma zpracovat. Ing. Machovičovi děkuji za možnost měření vzorků na VŠCHT. Petru Drahotovi děkuji za měření a precizní zpracování rentgenové difrakce. Josefu Hložkovi za poskytnuté vzorky. Kateřině Osterrothové, Adamu Culkovi a Petru Vítkovi děkuji za pomoc při měření vzorků. Svě mamince za mnoho trpělivých let. Nejhlavnější podíl na dokončení mé diplomky má Mgr. Lukáš Vondrovic z Korouhve, jemu patří hlavní dík za to, jak mě neustálým tlakem stimuluje k čím dál tím větším výkonům. A samozřejmě Bártovi za to jaký je....

Práce byla financována ze zdrojů výzkumného projektu GAUK č. 3221/2008

1. Úvod

Výrobky z keramiky jsou člověkem používány celá tisíciletí. Tento materiál původně připravovaný výhradně z přírodních surovin, je považován za první látku uměle vyrobenou člověkem (Sklenář et al. 2002). V průběhu času tyto keramické artefakty zaznamenávaly technickou a uměleckou vyspělost studovaných kultur.

Rozvoj poznání v oblasti vibrační spektroskopie umožňuje aplikaci nedestruktivních analytických metod k výzkumu předmětů s kulturně-historickou hodnotou. Analýza historických keramických artefaktů je kvůli zvláštním nárokům na uchování vzorku problematická. Nicméně díky aplikaci moderních výzkumných postupů lze analýzou keramiky určit celou škálu jejích vlastností, například složení střepe, technologii výroby či provenienci použitých surovin (Colomban et al. 2006). Tyto aplikace pak pomáhají řešit celou škálu praktických problémů, např. efektivní způsob restaurování, konzervaci či přesné kulturně-historické zařazení artefaktu (např. Clark 2007).

Ramanova spektrometrie byla použita při analýze řady materiálů. V oblasti výtvarného umění a keramiky je aplikována od 90. let 20. stol. a to díky minimálním nárokům na přípravu vzorku, krátké doby měření či nízkým provozním nákladům. Všechny tyto faktory přispívají k velkému rozšíření a popularitě této metody. Výsledky nedestruktivních analýz uměleckých artefaktů pomocí Ramanovy spektrometrie jsou prezentovány v mnoha pracích např. Edwards and Chalmers (2005), Colomban (2004).

V rámci zpracování diplomové práce „Vibračně spektroskopická analýza keramických artefaktů lidového umění“ byl proveden výzkum vzorků černé keramiky časově pokrývajících nálezy tohoto druhu keramiky na území ČR od mladší doby bronzové do současnosti. Cílem této práce byla kvantifikace a zhodnocení organických materiálů použitých při výrobě černé keramiky (tj. definice strukturního stavu uhlíkatých složek keramiky a posouzení jejich heterogenity v rámci jednotlivých objektů) a určení fázového složení keramického střepe, v širším smyslu pak zhodnocení aplikace Ramanovy spektrometrie při studiu keramiky.

Současný stav poznání

2.1 Keramika

Keramika je definována jako anorganický nekovový materiál vyrobený ze směsi práškových látek, jenž se po vytvarování zpevní žářem (Rada 1995). Dle Hanykýře a Kutzendörfera (2008) se pak jedná o heterogenní systém slinutých alumosilikátů, oxidu křemičitého a oxidů kovů, k jejichž slinutí dochází za zvýšené teploty. Historicky slovo keramika pochází z řeckého Kerameikos, názvu hrnčířské čtvrti v Athénách (Rada 1995).

2.1.1 Složení

Vlastnosti keramického materiálu jsou závislé na složení a poměru výchozích surovin, které se skládají z plastické a neplastické části:

(i) Mezi plastické suroviny patří jíly, které jsou tvořeny směsí hydratovaných hlinitokřemičitých minerálů (kaolinit, montmorillonit, illit, Hanykýř a Kutzendörfer 2008). Tyto minerály zachovávají tvar výrobku a zároveň působí proti tvorbě prasklin a to díky schopnosti adsorbovat ve své struktuře velké množství molekulárně vázané vody. Tato voda společně s pórovou vodou se významně podílí na celkovém objemu materiálu a určuje jeho plasticitu (Rada 1995).

(ii) Neplastické suroviny jsou do keramiky přidávány pro zlepšení jejích technologických vlastností (pevnost, nižší teplota výpalu). Jako tyto suroviny jsou nejčastěji používány tzv. ostřiva (např. křemen, šamot, lupek), která po tepelném zpracování tvoří pevnou matici stmelenu jílem. Dalším neplastickým materiálem jsou tzv. taviva (např. živce, karbonáty), díky nimž dochází ke ztuhnutí materiálu při zvyšování teploty (Hanykýř a Kutzendörfer 2008).

2.1.2 Výroba

Technologii výroby lze rozdělit do několika dílčích fází (Rada, 1995). Jsou to (i) míšení výchozích surovin, (ii) tvarování, (iii) sušení, (iv) pálení a (v) dekorování:

(i) **Míšení.** První stupeň technologie výroby keramiky představuje hnětení a míšení plastických jílu s vodou, ostřivy a tavivy. Výsledkem je pak keramická směs, která má dle typu výrobku požadované vlastnosti. Výběr výchozích surovin a přesný výrobní postup byl až poloviny 17. století zcela empirický a kvalita výrobku a jeho vlastnosti byly závislé na zkušenosti výrobce. Díky použití lokálních zdrojů pro výchozí suroviny je dnes možné díky specifickému složení střepe spolehlivě určit oblasti vzniku historických keramických výrobků (např. Roberts et al. 2007).

(ii) **Tvarování.** Pro dosažení výsledného tvaru výrobku byla v minulosti používána celá řada rozdílných technologií. Jednou z nejstarších technik je slepování nádoby z válečku jílu vinutého kolem obvodu. Výsledné tvarování a hlazení bylo následně prováděno pomocí dřevěných hladítek. Dalším způsobem tvarování je formování na negativní nebo pozitivní formu ze dřeva či keramiky. V případě, že byl výrobek tvořen několika díly, byly tyto vyschlé části dodatečně lepeny pásky hrnčířské hlíny. Zřejmě již v mladším neolitu (4800-4400 př.n.l.) v prostředí moravské malované keramiky se objevila hrnčířská podložka upevněná na ose a otáčena rukama (tzv. turneta, pomalý hrnčířský kruh), na níž byly nádoby pouze obtáčeny; rychlý hrnčířský kruh se rozšířil v době laténské (400-50 př.n.l.) a trvale se ujal až ve středověku (Sklenář et al. 2002). V moderních

keramických provozech je tvarování prováděno nejčastěji litím ze suspenze či plastickým tvarováním nebo lisováním (Hanykýř a Kutzendörfer 2008).

(iii) **Sušení.** Cílem tohoto procesu je odstranění vody z výrobku před samotným výpalem. Velké množství mechanicky vázané vody totiž způsobuje při následném výpalu křehkou deformaci materiálu. Při sušení také dochází ke smršťování výrobků a to díky podstatnému úbytku vody. Rychlost sušení nezávisí pouze na rychlosti odpařování vody z povrchu předmětu, ale také na možnosti vody prostupovat z vnitřku střepu k jeho povrchu.

(iv) **Výpal.** Je definován jako tepelné zpracování keramického materiálu podle stanoveného režimu. Tato fáze výroby představuje klíčový proces v celé technologii. Díky výpalu získávají vytvarované výrobky své charakteristické vlastnosti (tvrdost, pevnost, trvanlivost). Celý proces zahrnuje ohřev vypalovaného předmětu z počáteční teploty, dosažení optimální teploty výpalu a chlazení. Při výpalu dochází ve výchozím materiálu k fyzikální i chemickým změnám. K nim patří zejména modifikační přeměna, rekrystalizace či neokrystalizace nových fází, tvorba kapalně fáze, zhutňování a slinování materiálu (viz Tab. 1). Významný je také proces uvolňování fyzikálně a chemicky vázané vody, což zásadním způsobem ovlivňuje krystalovou strukturu výchozích jílových minerálů. V případě kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) dochází k dehydroxidaci za vzniku amorfního metakaolinitu, který je stabilní pouze v úzkém teplotním intervalu (600-950°C). Nad teplotou 950°C pak dochází ke vzniku mullitu ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_4$, Hanykýř a Kutzendörfer 2008). V průběhu výpalu jsou rovněž spalovány organické fáze přítomné ve struktuře jílových minerálů. Tento proces je také ovlivněn přítomností železnatých fází (např. pyritu, limonitu, sideritu): oxid železitý bývá za určitých podmínek redukován uhlíkem na černý oxid železnato-železitý Fe_3O_4 . Uhlík je zároveň oxidován na oxid uhelnatý nebo na oxid uhličitý. Při zvýšeném obsahu uhlíku se oxidy železa mohou redukovat až na oxid železnatý FeO . Nicméně i nízké obsahy uhlíku působí při vyšších teplotách výpalu silně redukčně. V případě, že je oxid železnatý zachován ve střepu až do teplot 650-750°C, mohou jeho reakcí s dalšími oxidy lokálně vznikat eutektické taveniny. Přítomnost těchto tavenin obsahujících navíc jemně dispergovaný uhlík vede k vytváření skelných oblastí ve střepu (tzv. skelná černá jádra), což podstatným způsobem snižuje kvalitu výrobku. (Hanykýř a Kutzendörfer, 2008).

Mezi další minerální fáze, které mění svoji strukturu v průběhu výpalu, patří například mastek. Při jehož výpalu vzniká krystalický enstatit, uvolňuje se amorfní oxid křemičitý a voda (Hanykýř a Kutzendörfer, 2008). Přeměna kalcitu začíná při teplotách výpalu od 620-700 °C a je ukončena při teplotě 850-900°C. Rozdíly teplot jsou způsobeny mnoha faktory, k nimž patří např. velikost zrn hmoty, doba výpalu (Velde a Druc, 1999).

Proces	Teplotní úsek Δt (°C)
vypařování fyzikálně vázané vody	< 300
dehydroxidace jílových minerálů	450-700
spalování organických příměsí a uhlíku usazeného ve střepu	300-1040
průběh vratných a nevratných modifikačních přeměn, rozklad síranů, uhličitánů, oxidů a dalších příměsí	400-1000
reakce složek v pevném stavu	500-1050
tvorba skelné fáze	> 900
nukleace a krystalizace nových fází	> 1000
slinování některých fází v tavenině	> 1100
rozpouštění některých fází v tavenině	> 1100

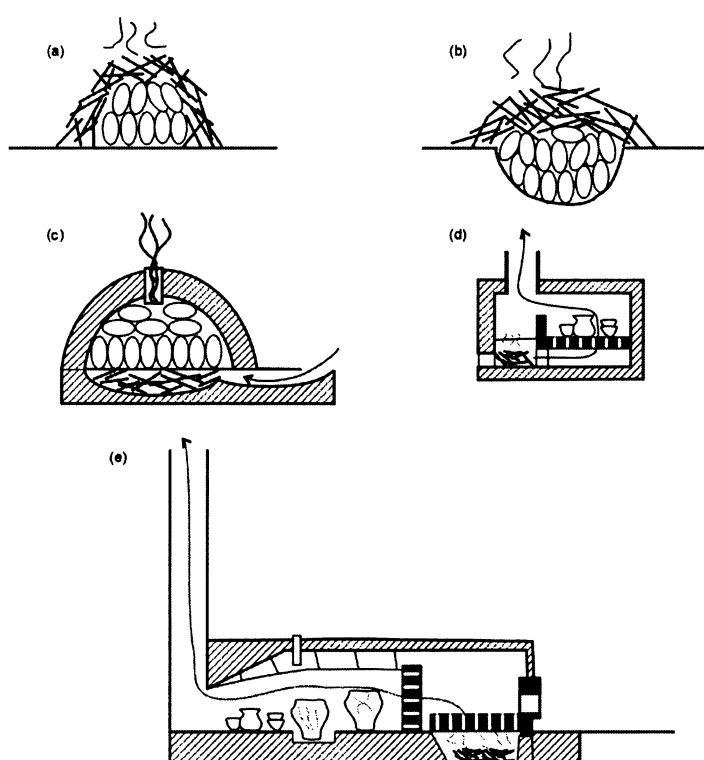
Tab.1: Přehled základních procesů při výpalu keramické směsi s obsahem jílu, křemene a živce (Hanykýř a Kutzendörfer 2008)

Výše popsané procesy vedou ke tvorbě finální mikrostruktury střepu. Ta může být charakterizována díky předchozí znalosti chemického a mineralogického složení, tvaru, velikosti a orientací zrn s póry a konečně charakterem matrix. Uspořádání zrn a pórů může být izotropní, nebo naopak může vykazovat určitou přednostní orientaci. Intenzita přednostní orientace mikrostruktury může být jednotná, nebo se může variabilně měnit (homogenní a nehomogenní mikrostruktura). V rámci mikrostruktur páleného střepu bylo popsáno několik typů mikrostruktur (Gregerová 1996): (i) všesměrně zrnitá (žádná nebo slabá přednostní orientace ani pojiva nebo ostřiva), (ii) paralelní (v mikroskopu je definována plošně paralelním uspořádáním minerálů souhlasným obvykle s povrchem výrobku), (iii) lentikulární – lístkovité (minerály doškovitě překrývají „oka“ ostřiva“), (iv) retikulární (síťovitě uspořádané lupenité minerály v mikrostruktuře pojiva), (v) fluidální (v mikroskopu jsou patrné barevné inhomogenity pojiva), (vi) uspořádané paralelně s povrchem keramického střepu (odrážejí plastičnost „tekutost“ keramického těsta), (vii) glomerofyrické (v mikroskopu indikována shluky fází s proměnlivým minerálním složením), (viii) reliktní (jsou zachovány neporušené, nebo téměř neporušené minerály výchozí surovinové směsi nebo mikrostruktura výchozí suroviny).

Technika výpalu

K nejprimitivnějším způsobům výpalu patří použití otevřeného ohně, kdy výrobky byly narovnané do středu a obloženy dřevem (obr. 1a). Výpal probíhal za oxidačních podmínek, maximální teplota výpalu (500-900°C) byla udržena pouze na několik minut. Výsledný střep byl velmi heterogenní s podílem nestabilních fází. Díky tomu v atmosférických podmínkách tyto předměty lehce zvětrávaly. Přechodným stádiem k peci bylo zahluobené ohniště, kde teplota výpalu byla vyšší a to díky izolaci půdy (obr 1b) (Velde a Druc, 1999). Primitivní pec, sloužící k vypalování drobných keramických plastik je doložena již z Pavlovienu (Dolní Věstonice cca 20.000 let př n.l., Hložek 2008). Masivní používání pecí při výrobě keramiky se rozšířilo až na konci neolitu (obr 1c). Hlavní výhodou výpalu v peci je možnost kontroly podmínek výpalu a delší udržení doby maximální

teploty výpalu (již v neolitických pecích byla teplota 1000°C držena cca 30 min Sklenář et al. 2002). Znalost výpalu v peci byla postupně zdokonalována a postupem času vznikly dvě různé koncepce keramické pece – horizontální a vertikální (Rada 1995). V horizontální (obr 1d) se topí pod perforovaným roštem, na kterém je narovnána keramika. Keramika je ohřívána díky stoupajícímu teplu a žáru spalin. Vertikální pec (obr 1e) je protáhlá, u vstupního otvoru zvýšená a proud spalin je veden od topeniště v čele přes narovnané nádoby do komína, ke kterému vede svažující se strop, díky němuž nedochází k rychlému uniku tepla. V současné době se jsou v keramických manufakturách používány především elektrické pece, které umožňují plynulou regulaci teploty a větší kontrolu procesu výpalu.



Obr. 1: Různé druhy keramických pecí: a) otevřené ohniště, b) polozahloubená pec, c) primitivní neolitická pec, d) vertikální pec, e) horizontální pec Upraveno dle Velde a Druc (1999) a Rada (1995).

(v) **Dekorování.** Technik dekorování keramiky byla v historii používána celá řada. V následujícím textu jsou zmíněny pouze některé z nich. Barvení povrchu keramického výrobku se provádělo nejdříve tzv. engobami (nátěr povrchu keramického výrobku hutnou jemnou plavenou, do kašovitého stavu rozředěnou jílovitou hlínou, která je následně fixována výpalem). Zdobení engobami bylo v minulosti použito zejména u antických váz ze 7. až 3. stol. př.n.l., které byly dekorovány červenou a černou železitou hlinkou třenou s vodou a bílým kaolinickým jílem a následně vypalovány. Dalším běžným způsobem dekorování povrchu keramického výrobku je vytváření skelných vrstev tzv. glazur (žárem slinutý sklovitý povlak na keramickém podkladě, Hanykýř a Kutzendörfer 2008). Glazury byly známy a používány již v Mezopotámii, starém Egyptě, Číně, Koreji i Japonsku. Na našem území se používání glazur ve větší míře rozšířilo až

během středověku, kdy byly využívány výhradně olovnaté glazury (žluté, zelené, hnědé, Nekuda a Reichterová 1968). Příkladem historického způsobu glazování je technika sgraffiato, která spočívá v pokrytí povrchu keramiky polotekutou jílovou hmotou odlišné barvy než podklad. Po vyschnutí do ní byly vyrývány ornamenty a povrch byl překryt bezbarvou olovnatou glazurou. Dalším způsobem zdobení jsou tzv. opalizující glazury, které se poprvé objevují v Egyptě v 7. stol. př.n.l. Principem metody je míšení oxidu stříbrného nebo oxidu měďného a jeho následné promísení s jemným okrem. Tato směs byla dále pálena při teplotě 800°C v redukční atmosféře. Výsledkem je vyredukování jemných krystalků kovu, které způsobují opalizující lesk glazury (Rada 1995).

2.2 Druhy keramiky dle složení střepu

Rozdělení keramiky (Tab. 2) dle Rady (1995) odráží jednak vlastní složení střepu a zároveň reflektuje i oblast vzniku. Černé keramiky, jejichž složení je poněkud specifické a která byla studována v rámci této diplomové práce, je věnována kapitola 2.3.

	složení	teplota výpalu
Měkká hrnčářská keramika	variabilní složení jílu a ostřiv	900 °C
Pórovina	50 % jíl, 35-45 % křemen, 10 % živce	1000 – 1200 °C
Majolika, Fajáns	70 % jíl, 30% vápenec	950 °C
Kamenina	50% kameninový jíl, 30% křemen, 20% živce	1200-1300 °C
Porcelán	30-50% kaolinu, 20% křemen, 20-50% živce	1200-1400 °C

Tab. 2: Druhy keramiky dle složení střepu, upraveno dle Rady (1995)

2.2.1 Měkká hrnčářská keramika (hrnčina, 2A)

Tato skupina v sobě obsahuje celou škálu druhů keramiky. Jednotícím znakem je neglazovaný barevný střep tvořený jíly a hlínami. Teplota výpalu dosahovala hodnot 900-1000°C při redukčních podmínkách. Tato keramika je označována jako vývojově nejjednodušší typ (Rada 1995). Hrnčina byla na našem území v minulosti nejběžnějším keramickým zbožím. Mineralogické složení střepu odráží použití lokálních zdrojů surovin.

2.2.2 Pórovina (bělina, obr 2B)

Charakteristickým znakem této keramiky je bílý pórovitý střep složením blízký porcelánu. Bílá barva je podmíněna přítomností bíle se vypalujících bělninových jílu (obsah Fe<1%), kaolinu, pórovinových jílu živců, křemene a vápence. Složení směsí je jako v případě hrnčiny variabilní. Teplota výpalu se pohybuje v rozmezí 1100-1200°C. Na rozdíl od porcelánu pórovina obsahuje menší množství taviv (živců) a výpal probíhá při nižší teplotě. Následkem toho slinovací proces neproběhne až do úplného zhutnění, což se projeví až pětinasobnou nasákavostí póroviny oproti porcelánu.

2.2.3 Majolika a fajáns (obr 2C)

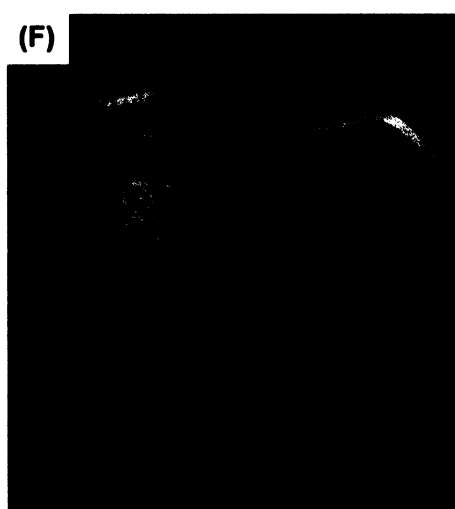
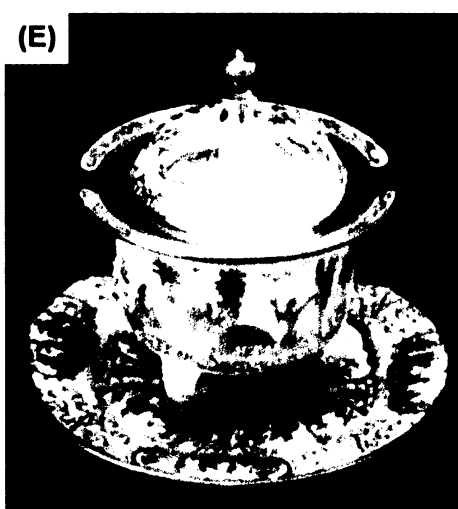
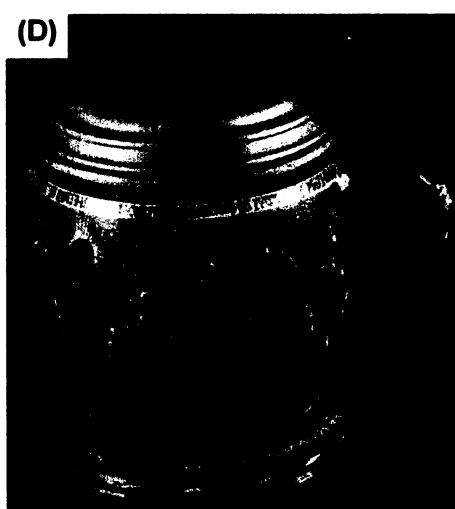
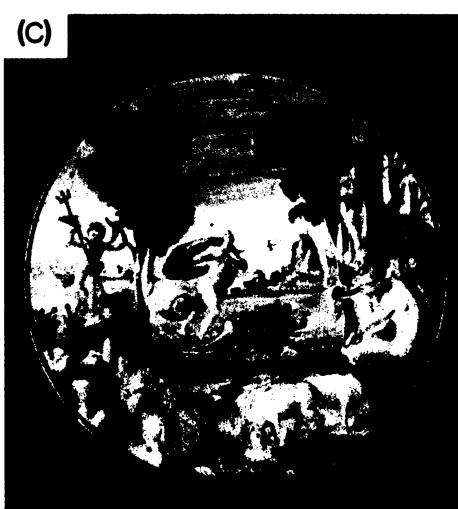
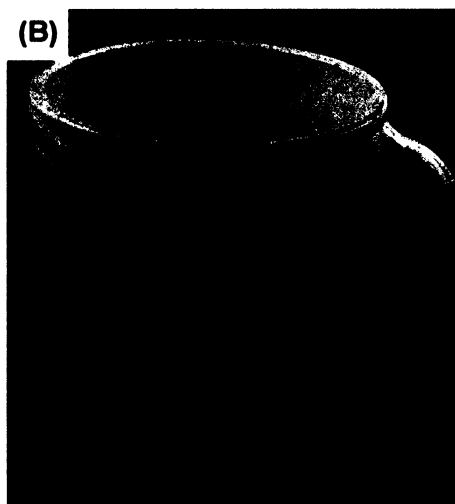
Tento druh keramiky se vyznačuje střepem pokrytým neprůhlednou olovnato-cínčitou glazurou. K její výrobě jsou používány silně vápnité jíly. Teplota výpalu se pohybuje kolem 950°C. K dekorování se používala bílá glazura s SnO₂, na kterou se barevnou glazurou maloval dekor. K nejvýznamnějším domácím fenoménům v dějinách keramiky patří tzv. habánská fajáns. Moravští novokřtenci (habáni) vyráběli fajáns zhruba 140 let od konce 16. stol. do 30. let 18. století. Poté jejich tvorba splynula s lidovou keramikou moravskou a slovenskou.

2.2.4 Kamenina (obr 2D)

Kamenina je keramika s barevným střepem, jejíž nasákavost se pohybuje mezi 0-5%. Hlavní surovinu tvoří tzv. kameninové jíly, které slinují a částečně se taví při teplotě 1200-1300°C. Jako ostřívo jsou používány kameninové střepy, živce, křemen a šamot. Jako glazura pak nejčastěji sůl nebo živce.

2.2.5 Porcelán (obr 2E)

Porcelán představuje pomyslný vrchol keramické evoluce. Jeho charakteristickou vlastností je hutný, neporézní střep. Základní směs obsahuje kaolinit, křemen, mleté živce a další taviva, např. vápenec. Při vypalování dochází k maximálnímu slinutí, kdy z kaolinu vzniká mullit. Při tomto procesu také dochází k tavení některých složek základní směsi, vzniklá tavenina zalévá póry, což následně vede ke vzniku hutného střepu s amorfni sklovitou strukturou. Teplota výpalu je závislá na obsahu kaolinu, tzv. měkké porcelány s nízkým obsahem kaolinu a menším množstvím taviv jsou páleny na teplotu 1300°C; tzv. tvrdé porcelány s vysokým obsahem kaolinu na teplotu okolo 1400°C. K měkkým porcelánům patří zvláště staré porcelány asijské a první evropské.



Obr. 2: Ukázky keramiky: A) Mísa, hrnčina, malba bílou engobou pod olovnatou glazurou, polovina 17. stol, muzeum Slaný, B) Hrněk, bělina (pórovina), konec 19.stol, Středočeské muzeum Roztoky, C) Talíř s Neptunem, fajáns, Itálie, 1544, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, D) Holba, kamenina, Německo, 1665, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, E) Terinka, míšeňský porcelán, 1730, Uměleckoprůmyslové muzeum Praha, F) Hrnec, zakuřovaná keramika, 19. Stol. Národní muzeum. Upraveno dle Radv (1995).

2.3 Černá keramika

Definice černé keramiky není jednoznačná (Weiss 2007, Legendre 2001, Nagy et al. 2000), jedná se o artefakty s určitým podílem organické hmoty, které mají charakteristickou tmavou až černou barvu. Charakteristické zbarvení keramiky je výsledkem přítomnosti uhlíku (amorfní forma x grafit), oxidů železa, oxidů manganu atd.

Černá keramika může být dle způsobu výroby a použití tradičně dělena na Weiss (2007):

(i) Zakuřovanou keramiku (obr 2F), kterou lze definovat jako neglazovanou hrččinu, vypalovanou v primitivních pecích (Rada 1995). Po dosažení potřebné teploty výpalu (~ 940 °C), bylo přidáno smolné dříví a otvor pece utěsněn jílem. Vzniklý dým prochází póry střepu, saze je pak zaplní. Vypálený střep byl následně leštěn pomocí křemene či kosti, čímž vznikly charakteristické lesklé ornamenty na povrchu výrobku. Novodobě se černého zbarvení dosahuje přidáním naftalínu, dehtu, pilin s olejem a jiných materiálů generujících silný kouř. Tato technologie výroby byla hojně používána od neolitu až do 19. stol (Rada 1995, Vondrušková a Vondruška 1988) a to díky její relativní jednoduchosti a minimálním nárokům na použité materiály.

(ii) Terakota, která může být definována jako neglazovaná keramika s červenohnědým střepem, ostřeným většinou šamotem nebo mletou cihlovou moučkou. Podle druhu použitého jílu ji můžeme zařadit mezi hrččinu, pórovinu či kameninu. Charakteristický matný povrchový lesk byl docílen slabou vrstvou hliněné glazury připravené z koloidního roztoku železitého jílu. Charakteristické černé barvy bylo dosaženo díky redukčním podmínkám při výpalu. Typickým příkladem terakoty mohou být antické černé řecké vázy či červenohnědé římské nádoby s figurálními reliéfy. Speciálním typem jsou pak tzv. tanagry - žáruvzdorné rituální sošky z období antiky, používané při pohřebních obřadech, které byly páleny oxidačně na 900 °C a kolorovány za studena zemími barvami (Weiss 2007).

(iii) Terra nigra je název pro pozdně římskou keramiku vytvořenou na území Galie, Germánie a Británie od pol. 3.stol př.n.l.. Střep byl vypálen v oxidačních podmínkách do světlé barvy, následně byl pokryt šlikem (vodní suspenze hlíny) bohatým na illit. Díky tomu dochází ke snadnějšímu slinutí a uzavření redukovaného oxidu železitého. Vypalovací teplota je redukční do 850°C, potom následuje redukční chlazení do 700°C od této teploty se chladí oxidačně, aby nedošlo ke spálení uhlíku uloženého v pórech (Weiss 2007).

(iv) Bucchero (2.pol 7.stol až 5.stol př.n.l.). Jedná se především o etruskou keramiku, která byla vytvářena od 7.stol př.n.l. (Rada 1995). Jejím charakteristickým rysem je výrazně lesklý černý střep s velkým obsahem uhlíku. K výrobě byl totiž použit jíl bohatý na humus, který byl těžen současně s rašelinou. S rašelinou se tato keramika také redukčně vypalovala při teplotách cca 900°C. Spálený humus zbyl ve střepu ve formě uhlíku.

(v) Tuhovaná keramika; vznikala v období neolitu (mladší lineární keramika). Jedná se o speciálně povrchově upravenou keramiku, jejíž povrch byl potřen engobou, která obsahovala až 50% grafitu. Účelem tuhování byla nepropustnost střepu, odolnost vůči ohni a v neposlední řadě i kovový

vzhled nádoby. Z období pozdní doby bronzové byly nalezeny artefakty s velmi jemnými rytými a leštěnými ornamenty na povrchu tuhované keramiky (Sklenář et al. 2002).

(vi) Technická černá keramika vznikla až ve druhé polovině 19. stol. (Legendre 2001). Charakteristické černé barvy bylo dříve dosaženo přidáním práškového černého uhlí a lepidla. Při výpalu dochází k pyrolyzaci střepe a tím pádem i k zvýšení jeho hustoty a mechanické odolnosti. Takto vyrobená keramika je využívána pro výrobu elektrochemických článků. Výroba tohoto typu keramiky je dále zdokonalována a v současné době se jedná o moderní materiál, který má široké spektrum využití (Legendre 2001).

3. Keramika – umělecko-historické zařazení

Výroba a používání keramiky je doloženo archeologickými nálezy sahajícími do daleké minulosti. Keramika mnohdy představuje jediný doklad přítomnosti a životního stylu kultur na určitém území. Mezi světově nejstarší a unikátní keramické nálezy patří na našem území nalezená Věstonická Venuše. Následující pasáž není souhrnem dějinného vývoje keramiky, popisuje ovšem některé její významné milníky.

3.1. Keramika ve střední Evropě (neolit, Sklenář 2002)

Na území střední Evropy dochází k prvnímu velkému rozvoji technologie výroby keramiky v období neolitu (mladší doba kamenná), a to díky změně z loveckého na zemědělský způsob života. První keramické předměty užitného a rituálního charakteru byly objeveny právě v neolitických hrobech. Tyto nejstarší užitné předměty byly vyráběny velmi primitivní technologií – výrobky byly tvarovány ručně a zdobeny jednoduchými vzory. V období neolitu byly při výrobě keramiky používány lokální zdroje surovin a díky tomu má keramický střepek složení odpovídající místu vzniku. Neolitická keramika rovněž vykazuje asymetrickou a nerovnoměrnou tloušťkou střepe. Výpal byl prováděn v jednoduchých pecích při redukčních podmínkách za teploty okolo 800°C. Zdobení bylo prováděno technikou vpichu, zaštipováním nebo otiskem provazu do vlhkého střepe. Podle typů hliněných nádob jsou definovány i jednotlivé kultury (nálevkovitých pohárů, lineární keramika, kultura zvoncovitých pohárů aj. Sklenář et al. 2002).

Z neolitu jsou také popsány nálezy keramik, jejichž výpal byl sendvičový. Jedná se o redukční výpal, který byl na konci přeorientován na výpal oxidační. Tudiž na lomu keramiky je zřetelně vidět vnitřní šedavá a venkovní načervenalá barva, tzv. sendvič. Méně častý je efekt opačný, kdy při oxidačním výpalu bylo prostředí změněno na redukční přidáním organické příměsi kolem keramiky. Zajímavým typem neolitické keramiky původem z území dnešní České republiky je tzv. knovízský porcelán. Tato keramika byla charakteristická tenkým střepe, což bylo způsobeno především kvalitou použitých jílu. Nálezy těchto výrobků pochází nejen z lokality Knovíz, podle které byla pojmenována, ale i dále od místa vzniku, neboť sloužila jako prostředek výměnného obchodu (Sklenář et al. 2002)

3.2. Středomořská antická keramika (Weiss 2007)

Antické období může být považováno za jeden z dalších milníků ve vývoji keramiky. Keramika v tomto období byla v široké míře používána pro užitné účely (mj. skladování a transportu zásob obilí, oleje či vína). Archeologické nálezy velkých skladovacích nádob („pithoi“) jsou popsány například z ostrova Knóssos z období 1450 př.n.l. Technologie výroby těchto nádob byla poměrně jednoduchá – výrobky jsou tvořeny šesti širokými pruhy nanesených spirál zčásti ručně stlačených dohromady pro zesílení spojů a zčásti vytáčených na dřevěných otočných deskách (primitivní hrnčířský kruh).

Dalšími důležitými výrobky byly předměty rituálního charakteru. Jako příklad mohou posloužit řecké urny, které byly dekorovány stylizovanými geometrickými vzory. První kresby postav na nádobách pocházejí z dílen athénských hrnčířů (525 př.n.l.). Tyto postavy z příběhů a mytologické scény byly malovány pomocí krevlového pásku, který se díky snížené teplotě výpalu měnil na leskle černý. Do pásku byly poté ostrým předmětem rýhovány jemné linky.

Poslední velkou skupinou antické keramiky je keramika římské říše. Jedná se v podstatě o heterogenní soubor keramik, které byly produkovány z oblastí pod římskou nadvládou. Společným rysem těchto keramik může být jejich dekorace – keramika sama o sobě je představována kameninovými výrobky, do kterých byly následně vytlačovány různé reliéfy. Vystouplé zdobení se vytlačovalo z otištěných nebo vyřezávaných negativních forem točených na hrnčířském kruhu.

3.3. Dálný východ (Weiss 2007)

Vývoj keramiky probíhal také v Asii a to nezávisle na evropských poznacích. Technologie používané v Číně a Japonsku na dlouhou dobu předstihly evropský vývoj. Základní směr v dálné východní historii keramiky byl položen v Číně, která následně ve značné míře ovlivnila keramiku v ostatních zemích regionu. Nejstarší doložený výskyt nejvyšší a technologicky nejkomplikovanější formy keramiky (porcelánu) pochází z Číny ze 7.stol (Rada 1995), jedná se o tzv. měkký porcelán (teplota výpalu 1100-1300 °C). Jistou zajímavostí může být fakt, že výroba porcelánu byla v Evropě až do počátku 18. stol neznámá, až v roce 1709 byla objevena německým alchymistou J. F. Böttgerem, který popsal princip tavení saského kaolinu s přísadou vápence jako taviva (Braunová 1985).

Díky zvládnutí složitější technologie vypalování v konstrukčně náročných pecích byly v Číně vyvinuty glazury, které byly vypalovány při vyšších teplotách, což umožnilo používání více druhů materiálů. Příkladem mohou být výrobky s typickými modrými podglazurami, které byly vyráběny aplikací drahého kobaltu dováženého z Persie. Tyto čínské modré a také bílé výrobky se staly populárními po celém světě. Velmi známými výrobky jsou hliněné sošky dynastie Tchang (617-907 n.l.), které byly vyráběny v kontrolované a okysličené atmosféře. Na těchto hliněných soškách s tekutými modrými, žlutými, zelenými a hnědými glazurami nanášenými přes bílou licí hmotu byly zobrazovány karavany obchodníků s hedvábím. Tyto sošky pak byly oblíbeným celosvětovým obchodním artiklem. Technologicky pokročilými na výpal keramiky byly pece dynastie Sung, dlouhé až 50 m a stavěné na kopcích, které byly pojmenovány jako „velcí chrlící draci“. Aby se zabránilo znečištění porcelánu se zelenou glazurou popelem, vznikajícím v těchto pecích na dřevo, vypaloval se každý kus v žáruvzdorné nádobě nebo v pouzdru v počtu až 20 000 kusů současně (Žila 2005).

Dalším významným producentem keramiky v regionu bylo Japonsko. To si díky své izolovanosti udrželo několik stylů keramiky, které nebyly ovlivněny dominantním čínským hrnčířstvím. Velkým impulzem pro prudký rozvoj keramiky bylo přijetí Zen buddhismu. Jako součást zenového hledání osvětlení se totiž v čajových domech vyvinul velmi ritualizovaný čajový obřad. To bylo doprovázeno zvýšenou poptávkou po čajové keramice a keramice „chatto“, produkovány byly také různé čajové krabičky, misky, nádoby, květináče a čajové misky.

3.4. Evropská středověká keramika (Weiss 2007)

Keramické výrobky byly ve středověku nepostradatelnou částí každodenního života. Výroba středověké keramiky se dělila na několik skupin dle funkce výrobku : (i) stolní (kuchyňská), (ii) stavební (cihly, dlažba), (iii) obkládací desky, kouřovody, vodovodní trubky, (iv) technická (přesleny, tyglíky), kamnářská (kachle) a (v) umělecká (reliéfní dlaždice, hrnčířská plastika, hračky, monumentální hrnčířská plastika). Při výrobě středověké keramiky byly nicméně používány technologie objevené již v neolitu. Velkým technologickým pokrokem bylo

znovuobjevení rychlého hrnčířského kruhu používaného k efektivnímu tvarování nádob. Průměrná teplota výpalu dosahovala hodnot kolem 800°C. K největšímu pokroku došlo v oblasti dekorování keramiky. Její rozličné zbarvení (žlutá, cihlově červená, modrošedá, až černá) ukazuje na využití jak oxidačního tak redukčního prostředí v průběhu výpalu (Nekuda a Reichertová 1968). Technologicky náročný proces dekorace keramického materiálu - glazování se v Evropě rozšířil ve 12. stol. n.l. Byl šířen národy, které vyšly z kulturní oblasti maloasijské. Za příklad původních evropských glazur mohou sloužit solné a olovnaté a cíničito-olovnaté polevy. Z území dnešní ČR je používání glazur doloženo nálezy z 15. století. Existuje hypotéza, že technologie výroby byla ovlivněna činností rakouské manufaktury (Enns). Západní vliv se na našem území v keramice projevoval již od 13. století a to kvalitnější technikou výpalu, nebo zcela novými tvary (konve s uchem).

4. Uhlík

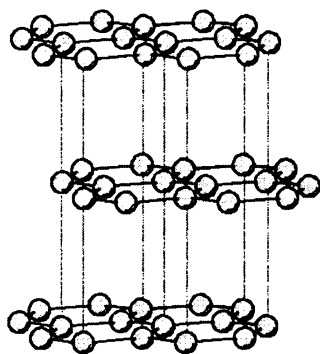
Uhlík, chemická značka C, (Carboneum) je chemický prvek tvořící základní stavební kámen všech organických sloučenin. Uhlík patří do 14 skupiny periodické tabulky prvků a jeho atom má ve valenčních orbitalech čtyři elektrony (elektronová konfigurace $1s^2 2s^2 2p^2$). V přírodě je zastoupen izotopy ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C . Uhlík je typický nekovový prvek, který se v elementárním stavu jako minerál vyskytuje v přírodě ve dvou základních alotropních modifikacích – grafitu a diamantu (Vacík et al. 1990).

Grafit a diamant

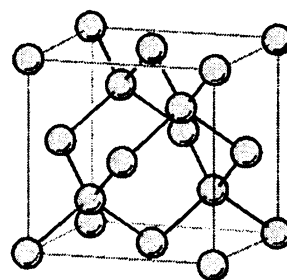
Hexagonální grafit ve své struktuře ($6/m2/m2/m$, obr 3) vykazuje vrstevnaté uspořádání, jednotlivé vrstvy jsou tvořeny uhlíky navázanými do šestiúhelníků. Na každý atom uhlíku jsou pak vázány další tři atomy s orbitalem sp^3 . Jednotlivé uhlíkové vrstvy jsou spojeny pouze pomocí slabých interakcí tzv. van der Waalovy sily (Chváta 2002). Grafit je průmyslově využíván při mnohých aplikacích např. výroba tužek, mazadlo či jako tepelný vodič. Grafit je např. zároveň složkou sazí, které vznikají spalováním fosilních paliv.

Diamant je tvořen uhlíkem krystalizujícím v soustavě kubické ($4/m-32/m$, obr 4). Diamant je dokonale štěpný podle (111). Vyskytuje se v různých barevných modifikacích od takřka průhledné až po černou. Ke vzniku diamantu je zapotřebí značných P-T podmínek (1400°C , Chváta 2002).

Diamanty jsou v současné době vyráběny i syntetickým způsobem. Tyto průmyslové diamanty jsou používány především k osazování různých vrtných a řezných hlavíc nástrojů. Přírodní diamanty slouží již od pradávna především k výrobě šperků, nebo jako výborná investice zejména v dobách krize.



Obr. 3: Struktura grafitu (Chváta 2002).



Obr. 4: Struktura diamantu (Chváta 2002).

Organogenní přírodní suroviny (Bernard et al. 1992)

Mezi další minerály s podstatným obsahem uhlíku patří např. jantar, gagát, švartna. Jantar je zvláštní forma uhlíkatého minerálu. V podstatě se jedná o terciární mineralizované zbytky pryskyřic. V Evropě je reprezentován zkamenělou pryskyřicí borovice, ve střední Americe pak klovatinou tropické dřeviny kopálu. V českém masivu je pak ekvivalentem minerál valchovit. Gagát je uhelná hmota, která je nacházena v bitumenózních sedimentech vzhledem a složením se blíží sapropelitům. Nejčastější využití gagátu bylo ve šperkařství a to díky jeho černé barvě, vysokému lesku a poměrně jednoduchému způsobu zpracování. Švartna je bitumenózní sediment, který byl především v laténu (400-50 př.n.l.) využíván k výrobě šperku, má obdobné vlastnosti jako gagát.

Fulereny a nanovlákná

Složitými sloučeninami uhlíku jsou fullereny, které tvoří sférické molekuly, složené z pěti nebo častěji šestičlenných kruhů atomů uhlíku. Prostorově jsou tyto molekuly uspořádány do kulovitého tvaru a jsou mimořádně odolné vůči vnějším fyzikálním vlivům. Zatím nejstabilnější známý fullerén je molekula, obsahující 60 uhlíkových atomů. Fullereny se uměle připravují pyrolýzou organických sloučenin pomocí laseru (Legendre 2001).

Uhlíková nanovlákná jsou uměle vyrobené mikroskopické trubičky složené z atomů uhlíku o tloušťce několika nanometrů. Perspektiva jejich využití se nabízí např. při výrobě velmi pevných a zároveň lehkých kompozitních materiálů a tkanin, v elektronice při výrobě mimořádně malých tranzistorů, jako ideálního materiálu pro uchovávání čistého vodíku pro palivové články a mnohé další (Legendre 2001).

5. Metody studia keramiky

Znalost chemického složení glazur a střepu jednotlivých keramických artefaktů pomáhá ke klasifikaci a zjištění dalších detailů jako je například původní zdroj materiálu, proces vypalování, typ dekorování a určení období vzniku. K analýze lze použít metody, které jsou pro sledovaný vzorek více či méně destruktivní. V praxi jsou používány zejména: rentgenová difrakční analýza (XRD), rentgenová fluorescenční analýza (XRF), řádkovací elektronová mikroskopie (SEM), infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-IR) a Ramanova mikrospektrometrie (RS).

5.1. Rentgenová difrakční analýza XRD

Pomocí aplikace rentgenové difrakční analýzy lze stanovit kvalitativní a kvantitativní fázové složení vzorku či strukturu krystalické fáze. Krystalické látky se vyznačují charakteristickou vnitřní stavbou, danou pravidelným uspořádáním základních stavebních částic v krystalové struktuře (Hložek 2008). Principem je průchod rentgenového záření krystalovou strukturou studovaného vzorku, na níž dochází k difrakci. Následná analýza difrakčních linií umožňuje vyřešení krystalové struktury a určení mineralogického složení vzorku. Analýza je destruktivní, vyžaduje odběr vzorku, avšak vzorek není spotřebován a lze jej použít při analýzách pomocí dalších metod (Chvátal 2002). K analýze je třeba rozdrčení cca 0,5g vzorku na prášek o analytické jemnosti, což u artefaktů s kulturně-historickou hodnotou rozhodně není optimální řešení. Nicméně tato metoda je široce aplikována pro svoji dostupnost, širokou databázi standardů a propracovanou metodiku vyhodnocení výsledků. V archeometrii je rentgenová difrakční analýza používána jako doplněk petrografických analýz kamene, malt, omítek, pigmentů a v neposlední řadě také keramik (Hložek 2008). Výsledky analýz jsou používány především k určení hlavních komponent keramické hmoty. Při studiu keramik je důležitou aplikací znalost informace o přítomnosti minerálních fází a jejich využití při stanovování teploty výpalu (Tschegg et al. 2009, Nagy 2000).

5.2. Rentgenová fluorescenční analýza XRF

Metoda XRF je aplikována k prvkové analýze (spíše prvků s vyšším atomovým číslem). V XRF je měřeno a vyhodnocováno sekundární rentgenové záření emitované vzorkem, který byl ozářen primárním rentgenovým zářením. Druh přítomných prvků je možné zjistit z vlnových délek charakteristických čar ve spektru pomocí databáze, procentuální zastoupení je určováno z intenzity čar (Němcová et al. 2004). K analýze je podobně jako u předcházející metody třeba vzorek o analytické jemnosti. Výhodou metody je relativní rychlost a široká škála stanovených prvků, naopak nevýhodou je vysoká cena přístroje a vyšší mez stanovitelnosti u stopových prvků. Tato metoda byla v souvislosti s analýzou keramiky použita například v práci van der Weerd et al. (2004).

5.3. Skenovací elektronová mikroskopie SEM

Analýzou pomocí SEM (skenovací elektronové mikroskopie) lze charakterizovat velikost, tvar částic a prvkové složení sledovaného objektu. Metoda SEM je založena na interakci dopadajícího elektronového svazku a studovaného vzorku. Při následné analýze vzniklého obrazu jsou různými stupni šedi zobrazovány fáze o rozdílné molekulové hmotnosti. SEM bývá zpravidla spojena

s analýzou prvkového složení metodou energově disperzní spektroskopie (EDX). K analýze je třeba připravit dokonale vyleštěný pokovený výbrus. Nevýhodou této metody je značná přístrojová náročnost, velké nároky jsou také kladeny na kvalitu analyzovaného vzorku. Při analýze keramických artefaktů byla SEM/EXD použita například Colombanem et al. (2003).

5.4. Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací - FTIR

Infračervená spektrometrie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických a anorganických látek. Infračervená spektrometrie je destruktivní metoda, která zkoumá absorpční pásy v infračervené oblasti, odpovídající změnám vibračních stavů chemických vazeb nebo funkčních skupin (Hložek 2008). Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. V geologických aplikacích je k analýze použita „peleta“ směs vzorku o analytické jemnosti a KBr. Při analýze keramiky byla FTIR použita např. Legodi a de Waal (2007).

5.5. Ramanova mikrospektrometrie

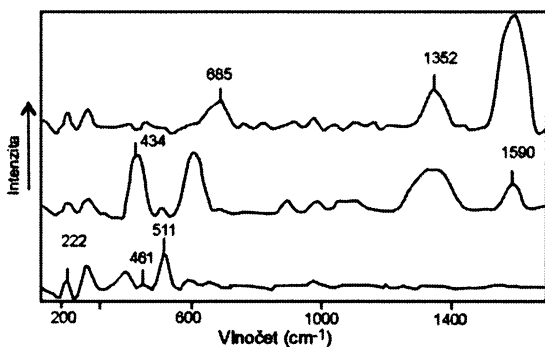
Hlavní metodou použitou v této práci je Ramanova mikrospektrometrie (RS), jedná se o moderní analytickou metodu, kterou lze využít k identifikaci chemického složení a strukturního uspořádání materiálů. RS je zvláště významná při studiu organických a amorfních látek. Po dalším zpracování získaných informací (např. pozice Ramanovských pásů, poměr intenzit) lze následně určit i další detaily jako např. teplotu výpalu či provenienci materiálu (např. Jehlička 2003). V Ramanově spektroskopii na vzorek dopadá monochromatické záření ze zdroje, kterým je obvykle laser. Většina záření je rozptýlena, přičemž vlnočet dopadajícího a rozptýleného záření je stejný. Tento jev se nazývá Rayleighův rozptyl. Vedle toho však malé množství záření (přibližně 1 foton z milionu) získává po interakci se vzorkem vlnočet jiný, tzn. mezi vzorkem a zářením došlo k výměně energie. V tomto případě dochází k nepružným srážkám fotonů s vibrujícími molekulami, při nichž molekula přijme od fotonu část energie a přechází do nekvantovaného stavu. Je-li následně vyzářená energie menší než přijatá, sledované rozptýlené záření má menší vlnočky než záření absorbované. Ve spektru se pak vedle čar odpovídajícím Rayleighovu rozptylu objeví i soubor čar s menšími vlnočky, které jsou nazývány Stokesovy čáry. Naopak, bude-li vyzářená energie větší než přijatá, ve spektru se objeví čáry s vyššími vlnočky a ty jsou pojmenovány jako anti-Stokesovy (Němcová et al. 2004). RS je ze své podstaty nedestruktivní metoda a vykazuje minimální nároky na přípravu vzorku (lze přímo měřit sledovaný objekt). Mobilní přístroje navíc umožňují studium objektů in situ. Nevýhodou metody je malá referenční databáze spekter. Ramanova mikrospektrometrie má také dobré prostorové rozlišení, což je výhodné při analýze keramiky. Ramanova mikrospektrometrie byla použita k řešení celé řady problémů spojených s keramikou (viz následující kapitola).

6. Příklady aplikace Ramanovy mikrospektrometrie při studiu keramických artefaktů

6.1 Legodi a de Waal (2007)

V této studii byla Ramanova spektrometrie aplikována jako hlavní metoda při analýze historických keramických artefaktů z několika oblastí jižní Afriky (Lydenburg, Makahane, Graskop a Rooiwal). Studované vzorky představují primitivní hrnčinu. Data získána pomocí RS byla doplněna informacemi z XRD, XRF a FTIR. Při měření RS byl použit Ar laser o vlnové délce 514nm. Ve střepu bylo identifikováno celkem 13 fází a to jak plastické složky (jílové minerály-kaolin, montmorilonit a illit) tak neplastické (křemen, živec) či barviva (magnetit, amorfni uhlík). Dále byly určeny i fáze vzniklé v průběhu výpalu (např. anhydrit). Složky zodpovědné za charakteristickou červenohnědou a černou barvu vzorků byly magnetit (až 7 váh%) a negrafitizovaný amorfni uhlík, identifikovaný u vzorků z oblastí Lydenburg a Makahane.

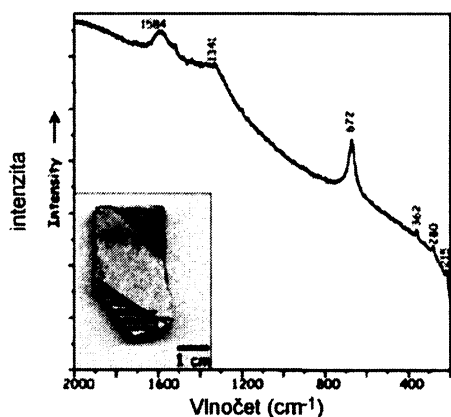
Předměty byly pravděpodobně vypáleny oxidačně v otevřeném ohništi, teplota výpalu nepřesahovala 800°C, což dokazuje přítomnost karbonátu, který byl identifikován RS (860 a



Obr. 5: Ramanovské spektrum vzorku z oblasti Makahane (Legodi a de Waal 2007).

1150cm⁻¹). Výjimku tvoří artefakt z oblasti Makahane (obr 5), u něhož byl spektru identifikován rutil (Ramanovský pás o vlnovětl 434 cm⁻¹ 617cm⁻¹), který se formuje při teplotách výpalu mezi nad 800°C. Nicméně tato teplota byla udržována pouze v krátkém časovém intervalu, neboť ve struktuře střepu jsou zastoupeny i karbonáty a jílové minerály. Identifikace míněných fází ukazuje na použitelnost RS při analýze keramik s nízkou teplotou výpalu.

6.2 Van der Weerd et al. 2004



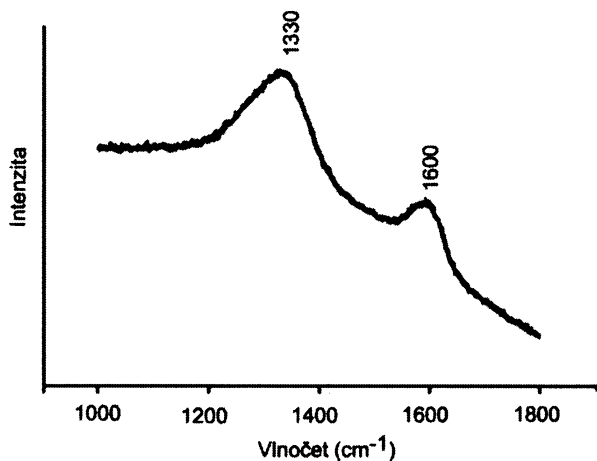
Obr. 6: Ramanovské spektrum – černý pigment (Van der Weerd et al. 2004).

Dalším příkladem aplikace RS je práce zaměřená na identifikaci složení černých pigmentů keramiky, která byla produkována kulturou lidí z Puebla Wallace ruin, Colorado. Tato keramika byla dekorována nanesením černého pigmentu v geometrických obrazcích na povrch střepu. Ramanovo spektrum na obr.6 bylo naměřeno v černé oblasti střepu, který byl nejprve analyzován metodou SEM/EDX, pomocí které byl identifikován určitý obsah železa, zbývající specifické fáze nebyly určeny. Ramanův pás v oblasti 672 cm⁻¹ byl přiřazen magnetitu. Ramanovské pásy v oblastech 1584 a 1341cm⁻¹ byly přiřazeny uhlíku. Absence Ram. pásu odpovídající fosfátů v oblasti 961 cm⁻¹, ukazuje, že černý pigment nevznikl spálením živočišných kostí

Jedná se tedy směsí amorfního uhlíku a magnetitu (van der Weerd et al. 2004). Ostatní metody (SEM, XRF) lze k analýze pigmentů použít, ale jak ukazuje tato aplikace, RS je ve srovnání s ostatními metodami přesnější a spolehlivější a to v oblasti identifikace uhlíkatých komponent a specifických fází minerálů.

6.3 Striova et al. (2006)

Studium pigmentů pravěké keramiky se zabývala Striova et al. (2005), výzkum byl zaměřen na analýzu artefaktů vytvořených původními obyvateli USA konkrétně kmenem Navajo. Data byla získána primárně pomocí RS (měření probíhalo za pomoci laseru o vlnové délce 785nm), následně byly některé fáze určeny pomocí SEM/EDX. Analyzované artefakty byly dekorovány různobarevnými pigmenty (černé, červené a bílé). Data získaná pomocí RS rozdělila černé pigmenty do tří skupin (sloučeniny uhlíku, železa či manganu) Pigmenty na uhlíkaté bázi byly tvořené uhlíkem bez grafitického prekurzoru (obr. 7). Získaná spektra obsahovaly dva charakteristické pásy 1330 a 1600 cm^{-1} . U analyzovaných artefaktů taktéž nebyl detekován pás připadající fosfátům ($\sim 960\text{cm}^{-1}$), což indikuje použití výlučně rostlinného materiálu při výpalu.



Obr. 7: Ramanovské spektrum - černý pigment z uhlíku (Striova et al. 2006).

Černé pigmenty obsahující železo, jsou indikativní pro určení prostředí výpalu. V případě redukčních podmínek lze na objektu identifikovat magnetit, zatímco při oxidačním výpalu hematit. Pigmenty na manganaté bázi měly charakteristické Ramanovské pásy 450 – 600 cm^{-1} a 600–750 cm^{-1} , odpovídající vazbě Mn-O. Avšak analýza pomocí RS u Mn oxidů je problematická, neboť dochází tepelným změnám, znesnadňující měření RS. Bílý pigment podle charakteristickým pásům (194 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 514 cm^{-1} , a 637 cm^{-1}) odpovídal anatasu. Získané informace o použitých materiálech, jak při výrobě tak u dekorování, napomohly přiřadit artefakty jednotlivým severoamerickým kulturám.

7. FORMY UHLÍKU V RAMANOVĚ SPEKTRU A MOŽNOSTI JEHO ZPRACOVÁNÍ A INTERPRETACE

Jak již bylo popsáno v kapitole 2.2.1, má uhlík několik podob. Ramanovská mikrospektrometrie byla několikrát s výhodou použita pro charakterizaci uhlíkatých materiálů (např. Jehlička a Bény 1999, Beyssac et al. 2003). Každá forma uhlíku je charakteristická určitým typem Ramanovského spektra (obr 8). Grafit a diamant mají jednoznačné Ramanovské spektrum, typické spektrum grafitu má ostrý Ramanovský pás o vlnočtu 1580 cm^{-1} (Tuinstra et al. 1970), tento je nazýván grafitický (G; O) a odpovídá hybridizaci vazby sp^2 . Diamant (hybridizace vazby sp^3) má Ramanovský pás v oblasti 1330 cm^{-1} .

Méně uspořádaná uhlíkatá hmota (UH) má Raman. spektrum s pásy o vlnočtu $1350, 1600\text{ cm}^{-1}$. Ramanův pás s hodnotou cca 1350 cm^{-1} je v literatuře označován jako neuspořádaný (disorder D) a odpovídá hybridizaci sp^3 . Pozice těchto pásů je popsána v práci Ferrari (2002).

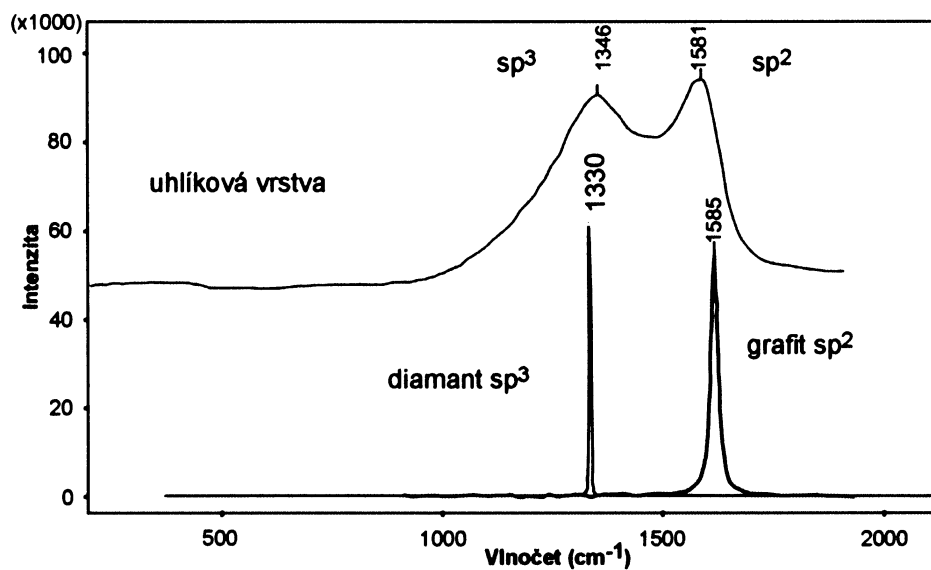
Upřesnění znalostí procesu strukturní přeměny negrafitizujících a grafitizujících prekurzorů pomocí Ramanovy spektrometrie publikovali nejprve Nakamizo et al. 1974, Lespade et al. 1984, Bény-Bassez a Rouzaud 1984. Pro grafitizující sloučeniny je charakteristické výrazné zužování pásu G s rostoucí teplotou a postupnou eliminací pásu defektů v oblasti 1350 cm^{-1} . V případě více strukturně uspořádaných materiálů byl zaznamenán charakteristický vývoj v oblasti spektra $2000 - 3500\text{ cm}^{-1}$ (podrobnosti viz citované publikace výše).

Zcela odlišnými objekty výhodnými pro aplikaci Ramanovy spektrometrie jsou uhlíkaté hmoty v metamorfovaných horninách. Prekurzory jsou v případě sedimentárních součástí poněkud odlišné ve srovnání s materiály studovanými v laboratorních podmínkách. Zásadně odlišné jsou pak podmínky přeměny v průběhu slabší či silnější regionální nebo kontaktní metamorfózy. Laboratorní pyrolýzy probíhají jako experimenty v řádu maximálně x set hodin, metamorfni procesy probíhají nesrovnatelně déle. Metamorfni procesy mají vždy nezanedbatelnou tlakovou složku. Přes uvedené rozdíly, zjistili nejprve Pasteris a Wopenka 1991 a Jehlička a Bény 1992, že Ramanova spektra dokládají obdobnou strukturní přeměnu – grafitizaci se vzrůstající teplotou a tlakem také v těchto odlišných a komplexních materiálech. Grafit bývá detekován v metasedimentárních horninách v oblasti biotitové zóny. Další autoři upřesnili možnost využití Ramanovských parametrů uhlíkaté hmoty pro přesnější odhad teplot a tlaků metamorfózy (Wopenka a Pasteris 1993, Yui 1996, Beyssac et al. 2002).

Vedle grafitu, diamantu a rozptýlené uhlíkaté hmoty existuje v horninách odlišný typ organické hmoty, který je akumulován a je strukturně více či méně neuspořádan. Jedná se o tzv. pevné bitumeny, které jsou nejčastěji produkty přeměn prekurzorových bitumenů – uhlovodíkových směsí. Jejich strukturní stav lze s výhodou studovat pomocí Ramanovy spektrometrie, jak ukázali např. Kříbek et al., 1994, Jehlička et al., 1997 či Jehlička et al., 2003. Mezi nejcharakterističtější patří tzv šungit nebo pevný bitumen z oblasti Mítova. Nejméně přeměněné jsou pak antraxolity např. z Příbrami, kde doprovázejí uranovou mineralizaci (Kříbek et al. 1994)

K charakterizaci uhlíkaté hmoty autoři (např. Jehlička a Bény 1998, Beyssac et al. 2003) používají poměrů ploch pásu D/G či poměrů intenzit D/G. Důležitým parametrem k charakterizaci UH je velikost pološířky (šířka v polovině intenzity maxima pásu) D a pološířky G. Čím nižší pološířka G a poměr intenzity D/G, tím má studovaná UH blíže ke grafitu a vyšší uspořádanost. Skupiny

definované v kapitole 9 výsledky vycházejí z těchto parametrů (i) pološířka G (ii) poměr ploch D/G (iii) poměr intenzit D/G.



Obr. 8: Ramanovské spektrum grafitu, diamantu a UH, upraveno dle Beysac (2003)

8. METODIKA

8.1. Popis studovaných vzorků

V rámci vlastního výzkumu bylo zpracováno 17 vzorků keramiky, u všech byla aplikována metoda Ramanova mikrospektrometrie, u 13 pak Rentgenová difrakční analýza. Stručný popis studovaných vzorků je uveden v Tab. 3 a fotografická dokumentace pak v příloze I. Artefakty časově pokrývaly období od mladší doby bronzové do současnosti.

Nejstarší studované výrobky (vzorky č. 6, 7, 8 lokalita Tuchoměřice) spadají do období tzv. knovízské kultury, jejíž výskyt spadá do mladší doby bronzové (1300-950 př.nl., Sklenář et al. 2002). Obecně je tato keramika reprezentována hrubými, užitkovými i vysoce kvalitními výrobky (tzv. knovízský porcelán). Archeologické doklady předpokládají sériovou výrobu specializovanými řemeslníky. Nejčastějšími tvary byly zásobnice, vejčité a dvojkonické nádoby, amfory nebo džbány. Tato keramika byla dekorována plastickými, rytými či leštěnými motivy, v průběhu vývoje docházelo dokonce i k tuhování, což dodávalo výrobkům kovový vzhled (např. vzorek č. 6).

Další skupina vzorků (č. 1-5, lokalita Hostivice) pochází z období halštatu (800-500 př.nl.). Jedná se o několik různých typů keramiky s rozdílnou technologií výroby. Vzorek č.1 byl vypálen čistě redukčním výpalem, naproti tomu vzorek č.2 byl vypálen oxidačně. Vzorky č. 3,4,5 byly vytvořeny tzv. sendvičovou technologií (podrobnosti viz kapitola 3.1). U těchto vzorků bylo měření koncentrováno na oblast vzorku, která vznikala v redukčních podmínkách.

Následující série vzorků časově pokrývá období středověku (vzorky č. 9,10, 13, 14, 17 lokalita Kyjovice). V této časové periodě byla na území střední Evropy nejrozšířenějším typem keramiky hrnčina a to pro svoji snadnou výrobu a dostupnost surovin. Studované artefakty jsou reprezentanty tohoto typu keramiky. Poněkud odlišné jsou vzorky č. 13 a 14, jejichž výpal probíhal v čistě redukčních podmínkách. Vzorek č. 14 vykazuje na povrchu pruhy způsobené vyhlazením před výpalem patrně pomocí křemene. Vzorek č. 17 reprezentuje tuhovanou keramiku (tuhování bylo prováděno za účelem zlepšení propustnosti střepu).

Poslední skupina vzorků (č. 11, 12, 15, 16) reprezentuje novodobé repliky černé keramiky.

Vzorek č. 11 je replikou neolitické keramiky vypálený v experimentální redukční peci. Vzorky č. 12,15 jsou replikami lidových keramik, které byly v 17-19. století typické pro oblast Jižních Čech. Vzorek č. 16 byl vyroben pomocí techniky zakuřování a svým tvarem reprezentuje moderní keramický výrobek.

Vzorek	Typ	Technologie	Lokalita	Stáří	Poznámka
1	střep	redukční	Hostivice	halštát	
2	střep	oxidační	Hostivice	halštát	
3	střep	sendvičový efekt	Hostivice	halštát	
4	střep	sendvičový efekt	Hostivice	halštát	
5	střep	sendvičový efekt	Hostivice	halštát	
6	střep	redukční	Tuchoměřice	ml.bronzová	kultura knovízská
7	střep	oxidačně/redukční	Tuchoměřice	ml.bronzová	kultura knovízská
8	střep	oxidačně/redukční	Tuchoměřice	ml.bronzová	kultura knovízská
9	střep	redukční	Praha	14-15. stol	
10	střep	redukční	Praha	14-15. stol	
11	nádobka	redukční	Praha	novodobé	
12	džbáneček	redukční	Praha	novodobé	
13	střep	redukční	Jižní Čechy	14-15. stol	
14	střep	redukční	Jižní Čechy	14-15. stol	
15	džbáneček	redukční	Praha	novodobé	
16	nádobka	redukční	Valašské Meziříčí	novodobé	
17	střep	redukční	Kyjovice	14-15.stol	

Tab. 3 Kulturně historická charakteristika série analyzovaných vzorků

8.2 Použité metody

Rentgenová difrakční analýza

Fázové složení keramických artefaktů bylo stanoveno pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD, podrobnosti viz kapitola 5.1) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator (operátor: Petr Drahotka PhD, ÚGMNZ PŘF UK). Kvalitativní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno programem X'Pert HighScore 1.0 s referenční databází ICDD PDF2 (2002).

Ramanova mikrospektrometrie

Pro studium uhlíkatých fází v keramice byla aplikována metoda RS (principy viz kapitola 5.5). Vzorky byly měřeny v laboratoři Ramanovské mikrospektrometrie (*LARAMIS* geologická sekce PŘF UK), která je vybavena Ramanovým mikrospektrometrem inVia Reflex firmy Renishaw. Systém zahrnuje dva lasery 514 nm (Ar, 20 mW, LaserPhysics) a 785 nm (diodový, 300 mW, Renishaw), mikroskop Leica DMLM, spektrometr vybavený CCD detektorem (576 x 384 pixelů), umožňující měření v rozsahu 70 - 4000 cm^{-1} . K měření keramických vzorků byl využit argonový laser o vlnové délce 514 nm. Vzorky byly měřeny při výkonu laseru 0.5 mW, doba měření spektra 30 s; pro optimalizaci poměru signálu k šumu bylo akumulováno 15 měření. Měření probíhalo v rozmezí vlnočtů 800 – 2000 cm^{-1} . Bylo ověřeno, že při těchto parametrech měření nedochází k tepelné destrukci vzorku ani k alteraci měřených hodnot po proběhlém měření. Součástí Ramanovského zařízení je řídicí software Wire 2.0 (od firmy Renishaw) umožňující nastavení měření a řízení analýz. K vyhodnocení naměřených spekter byl použit program GRAMS/AI 8.0 (Thermo Electron Corporation).

Část vzorků byla měřena v laboratoři VŠCHT pomocí Ramanova disperzního spektrometru firmy Horiba Jobin Yvon model Labram HR, který je vybaven konfokálním mikroskopem Olympus.

Jako excitační zdroj sloužil laser o vlnové délce 532.2 nm o vstupním výkonu 50 mW. Byla použita mřížka o 600 vrypoch/mm, štěrbina monochromátoru (split) 150 a clona (hole) 1000. Jako detektor slouží multikanálová vzduchem chlazená CCD kamera. Separace pásů byla provedena programem Omnic 7.3. Pásy při ~ 1600 a ~ 1370 cm^{-1} byly fitovány Lorentzovou funkcí a pro pásy při ~ 1550 a ~ 1220 cm^{-1} byla použita Gaussova funkce.

8.3. Příprava vzorků

Výše zmíněné metody nekladou velké nároky na přípravu vzorků. Pro metodu XRD byly vzorky rozemlety v achátové misce s ethanolem na analytickou jemnost. Získaný prášek byl uložen do plastových obalů a ty následně předány operátorovi k analýze.

Pro měření pomocí metody RS nebylo třeba objekty nijak speciálně upravovat a to z důvodu nedestruktivnosti této metody. Z artefaktů, jejichž velikost byla větší než operační prostor pod mikroskopem, byla zájmová povrchová vrstva odškrábnuta na podložní skličko a následně změřena.

8.4. Průběh měření

XRD

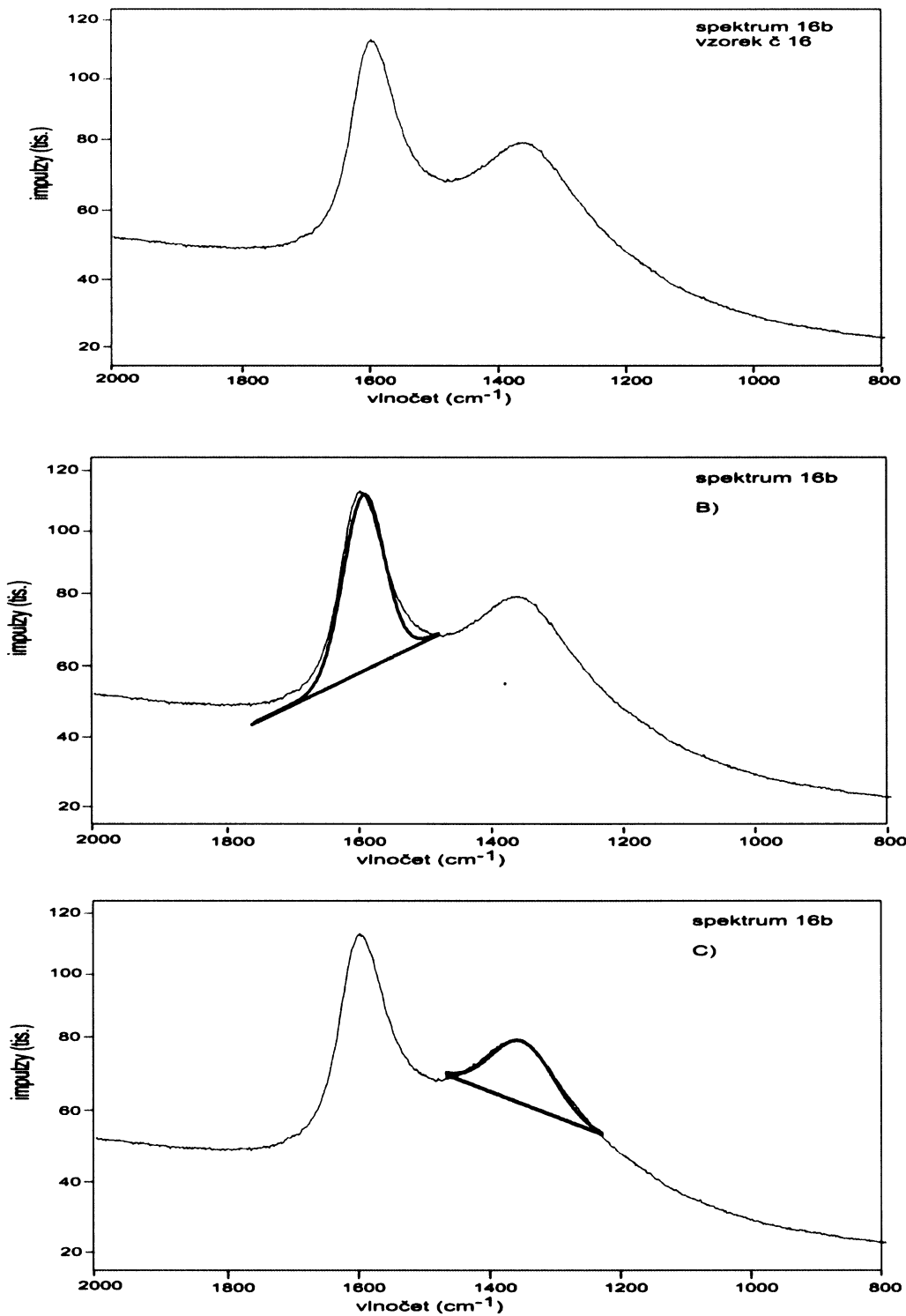
Vzorky byly změřeny za následujících podmínek: 40 kV a 30 mA, měření od 5° do 70° 2Θ , krok $0,02^\circ$ 2Θ , čas měření 150 s. Kvalitativní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno v programu X'Pert HighScore 1.0 s referenční databází ICDD PDF2 (2002) Ke každému měření byl vygenerován protokol měření (ukázkový protokol viz příloha II).

Ramanova mikrospektrometrie

Při studiu jednotlivých vzorků nejprve proběhlo orientační měření spektra. Následně byla spektra akumulována 15x. V průběhu měření poměrně slabě karbonizované uhlíkaté hmoty je třeba věnovat pozornost stabilitě vzorů při interakci se zářením. S ohledem na poměrně značný výkon používaných laserů a fokusaci na velmi malou plochu, může docházet k bodovému zahřívání a alteraci. Pro měření byl zvolen nižší výkon laseru a oblast vzorku byla pečlivě kontrolována před a po měření. Za zvolených podmínek nedošlo ke vzniku charakteristických struktur, které by bylo možné pozorovat optickým mikroskopem.

Získaná spektra byla následně zpracována v softwaru GRAMS/AI. S ohledem na charakter získaných spekter bylo přistoupeno ke zjednodušené interpretaci spektra, zpracováním jeho dvou charakteristických oblastí ~ 1350 a 1600 cm^{-1} .

Byla provedena charakterizace pásů G a D (dekonvoluce, peak fitting). K separaci Ramanovských pásů D (disorder) a G (grafitický) byla aplikována Gaussova funkce z důvodu velmi dobré korelace se získanými spektry. Hodnoty získané dekonvolucí. Celý proces separace pásů G a D spekter je prezentován na obr 9



Obr. 9: Ramanovské spektrum – separace pásů G a D a) surové spektrum, b,c) separace jednotlivých pásů

9. VÝSLEDKY

9.1 RTG difrakční analýza

RTG difrakční analýza byla aplikována na 13 vzorků. Výsledkem měření jsou difraktogramy, z analýzy jednotlivých difrakčních linií byly následně interpretovány minerální fáze přítomné v měřených keramických artefaktech (viz Tab. 4). Všechny analyzované vzorky obsahují ve velké míře (cca X0%) křemen a K-živce (sanidin, mikroklin). Ve větším množství (cca X%) byl identifikován také plagioklas, který ovšem nebyl detekován ve vzorcích č. 9,13,14,15. Dále každý vzorek obsahoval určité množství (do cca 10%) illitu a muskovitu (kromě vzorku č. 14). Další fáze, které byly přítomné (do cca 1%) pouze v některých vzorcích byly vermikulit, kalcit, goethit, korund, kaolinit, enstatit, granát a spinel.

č.vzorku	křemen	plagioklas	K-živce	illit/muskovit	vermikulit	kalcit	goethit	korund	kaolin	enstatit	pyrop	spinel
1	XXX	XX	XXX	XX (i>m)	X		X					
3	XXX	XX	XXX	XX (i+m)			XX					
4	XXX	XX	XXX	X (l)								
6	XXX	XX	XXX	XX (i+m)		X	X	X (?)				
7	XXX	XX	XXX	XX (i+m)								
8	XXX	XX	XXX	XX (i+m)	X				XX			
9	XXX	?	XXX	XX (m)						?		
10	XXX	XX	XXX	XX (m)			X					
11	XXX	XX	XXX	XX (i+m)								
13	XXX	?	XXX	XX (m)								
14	XXX	?	XXX							X	X	
15	XXX	?	XXX	X (l)								XX
16	XXX	XX	XXX	XX (i+m)								

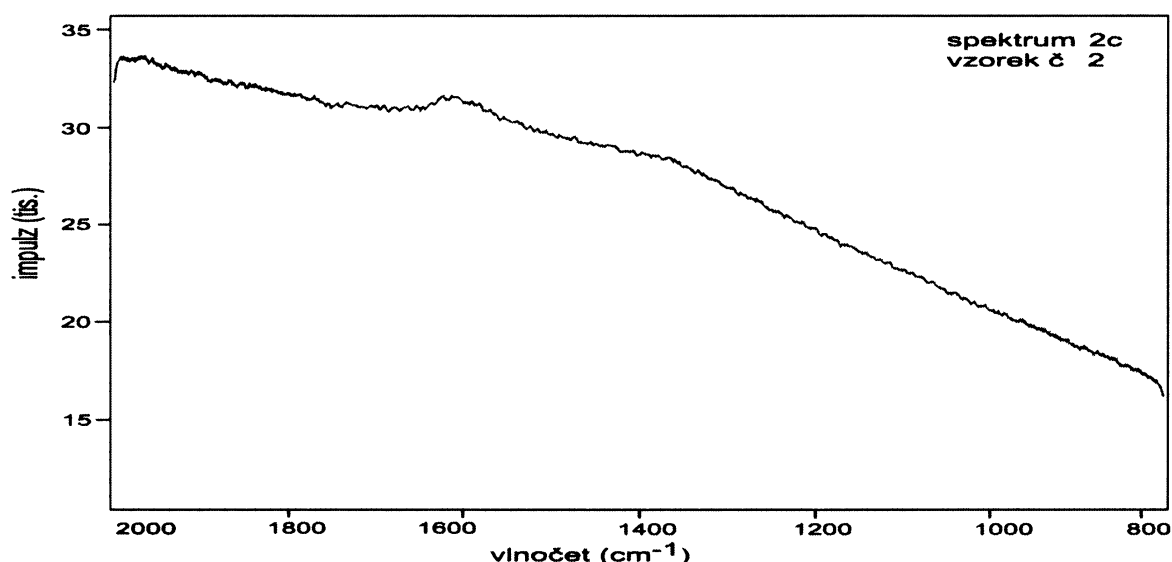
Tab. 4. Výsledky RTG analýzy, XXX – hojný; XX – přítomen; X – minoritní; diskutabilní přítomnost

9.2 Ramanova mikrospektrometrie

V této kapitole jsou prezentována data získaná aplikací Ramanovy mikrospektrometrie. Celkem bylo měřeno 17 keramických artefaktů různého stáří, u každého vzorku bylo provedeno několik měření povrchu či vnitřní hmoty (speciálně u vzorků vyrobených tzv. sendvičovou technologií). Výsledkem byl soubor 34 spekter (obr 10-26) na kterých byla dále provedena analýza obrazu. Výsledkem bylo rozčlenění studovaných artefaktů do tří skupin podle typu uspořádanosti uhlíkaté hmoty (UH). V dalších kapitolách jsou uvedeny výsledky dekonvoluce a zhodnocení vypočtených parametrů. Skupiny vycházejí z těchto parametrů (i) pološířka pásu G (WG) (ii) poměr ploch D/G (AD/AG) (iii) poměr intenzit D/G (ID/IG). Mezní hranice skupin byly pro tuto DP definovány takto: (i) Grafittická UH má nízkou hodnotu WG do 30 cm^{-1} , nízkou hodnotu AD/AG (do 0,4) i ID/IG (do 0,25), (ii) přechodný typ UH hodnota WG ($70\text{-}95 \text{ cm}^{-1}$), AD/AG (0,45-1,1), ID/IG (0,25-0,65), (iii) amorfnní typ UH WG nad 78 cm^{-1} , AD/AG (1,11-1,4), ID/IG 0,65-0,68.

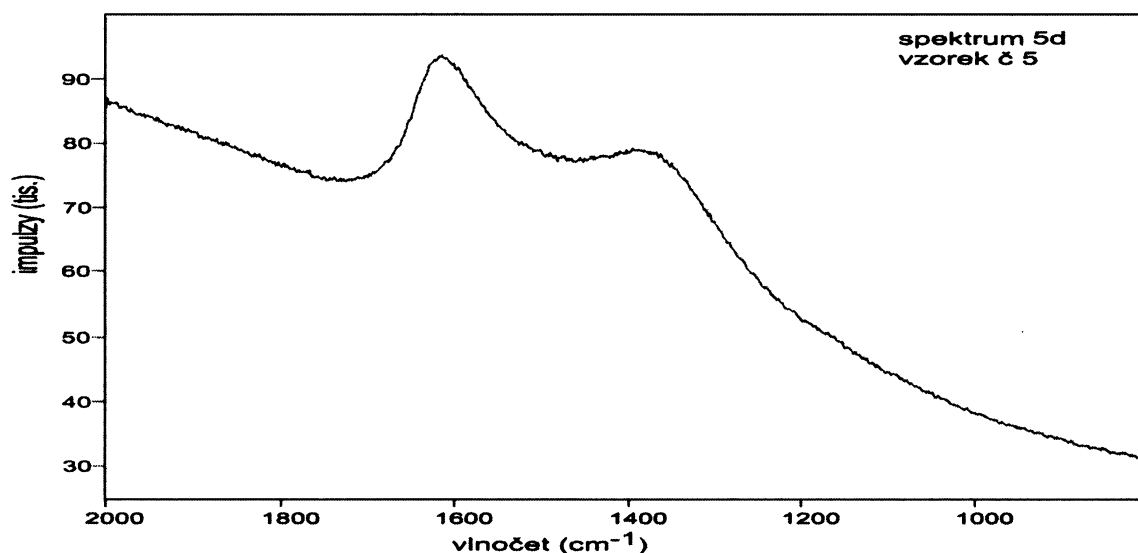
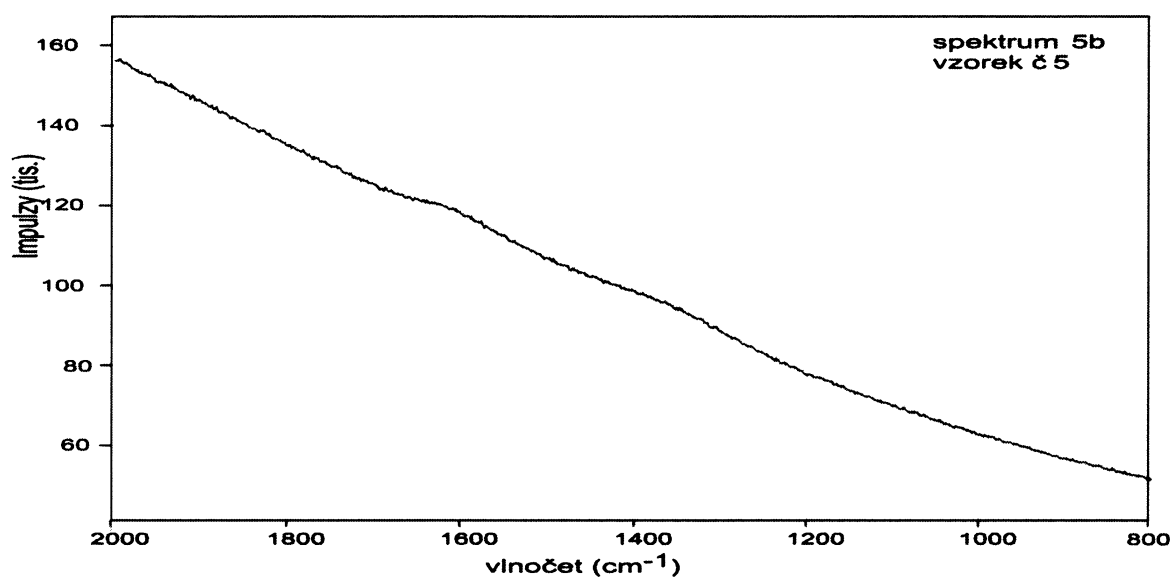
9.2.1 Vzorky obsahující amorfnní uhlík

Vzorky č. 2, 5



Obr. 10: Ramanovské spektrum vzorku č. 2 – amorfnní typ UH.

Vzorek č. 2: Artefakt vyrobený oxidačním pálením v období halštatu z lokality Hostivice. U tohoto vzorku bylo změřeno pouze jedno spektrum detekující UH. Další měření nebylo uskutečněno s ohledem na minerální matici. Ramanovské pásy odpovídají pásu D o vlnočtu 1359 cm^{-1} a pološířkou 111 cm^{-1} a pás G s vlnočtem 1599 cm^{-1} a pološířkou 101 cm^{-1} . Velikost poměrů pološířek D/G (1,10- nejnížší naměřená hodnota) koresponduje s minimálně uspořádanou UH. Toto spektrum je jediné, které obsahuje amorfnní uhlík.



Obr. 11: Ramanovské spektrum vzorku č. 5 - amorfní typ UH.

Vzorek č.5: artefakt vyrobený tzv. sendvičovou technologií v období halštatu z lokality Hostivice. Hmota střepe u vzorku č. 5 je velmi nehomogenní, což ukazují spektra 5b, 5d. Spektrum 5d (obr. 11) lze, pokud jde o pozice pásů či poměrů ploch srovnat nejlépe se spektry vzorku č. 4 (obr. 14). Naproti tomu spektrum 5b (obr. 11) je charakteristické slabými širokými pásy, plochy D a G Ramanovských pásů jsou blízké, poměr ploch D/G (1,37) je největší ze všech vzorků.

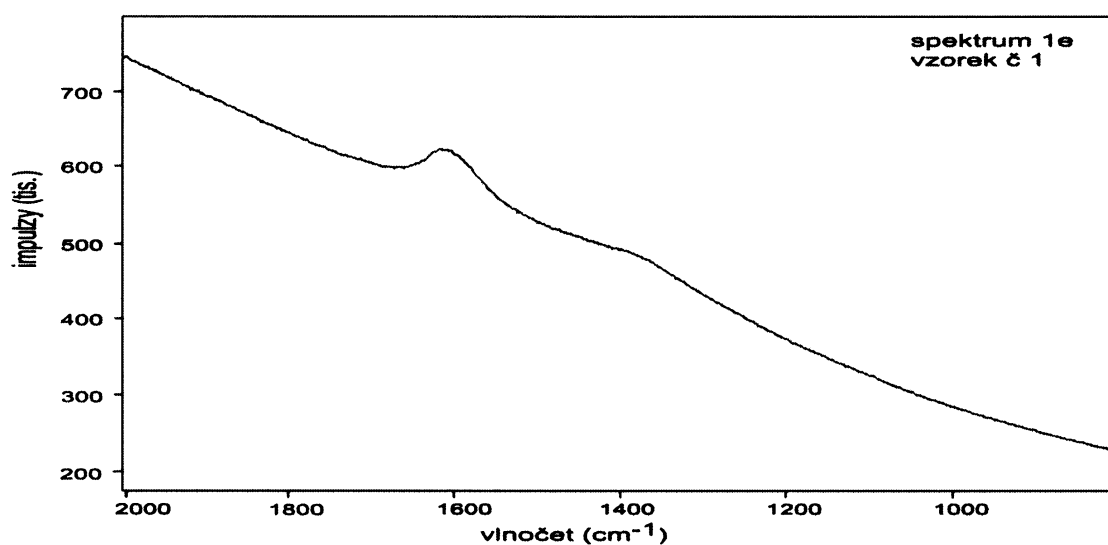
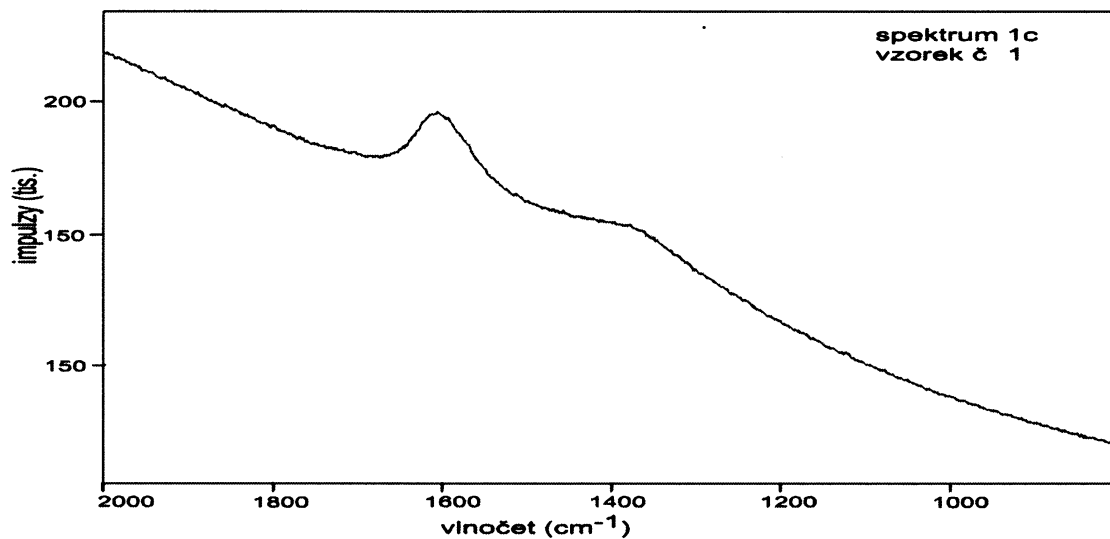
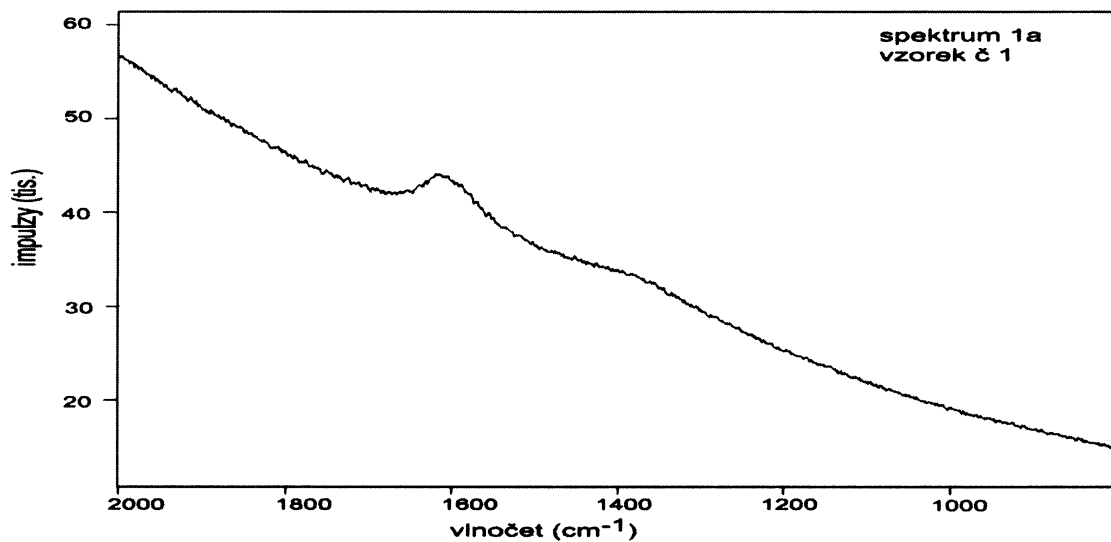
Vzorek byl několikrát analyzován Ramanovým mikrospektrometrem, přičemž určitá forma uhlíku byla nalezena pouze při dvou měření. I s ohledem na tuto skutečnost byl vzorek zařazen do skupiny s amorfním obsahem uhlíku.

	G				D				Poměry		
	Pozice	Int.	W	Plocha	Pozice	Int.	W	Plocha	WD/WG	AD/AG	ID/IG
2C	1599	908	101	96959	1359	803	111	108976	1,1	1,12	0,89
5B	1609	2119	78	175419	1358	1910	121	241020	1,55	1,37	0,9
5D	1611	16605	84	1483018	1362	11368	138	1652133	1,64	1,11	0,68

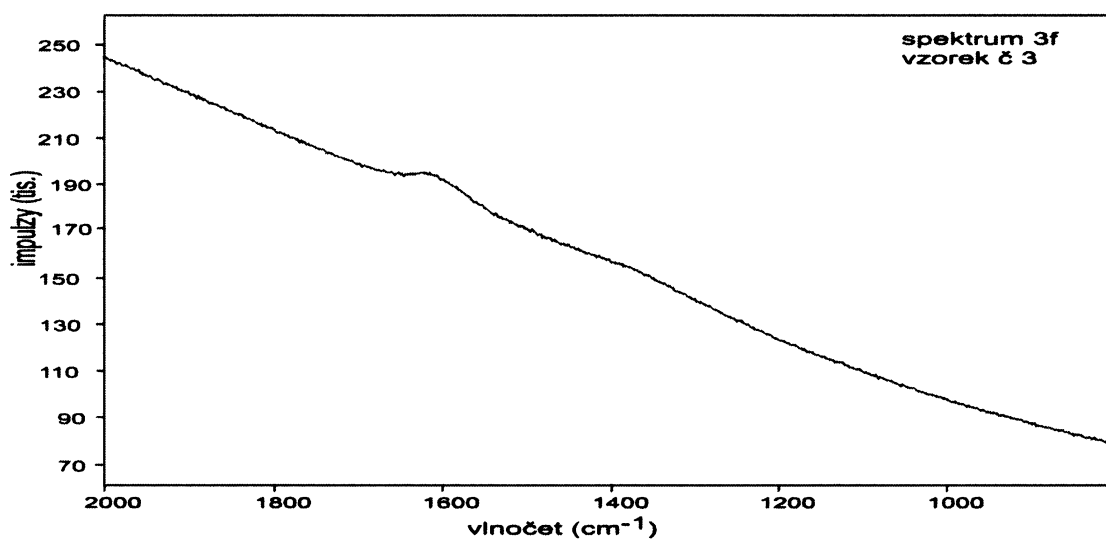
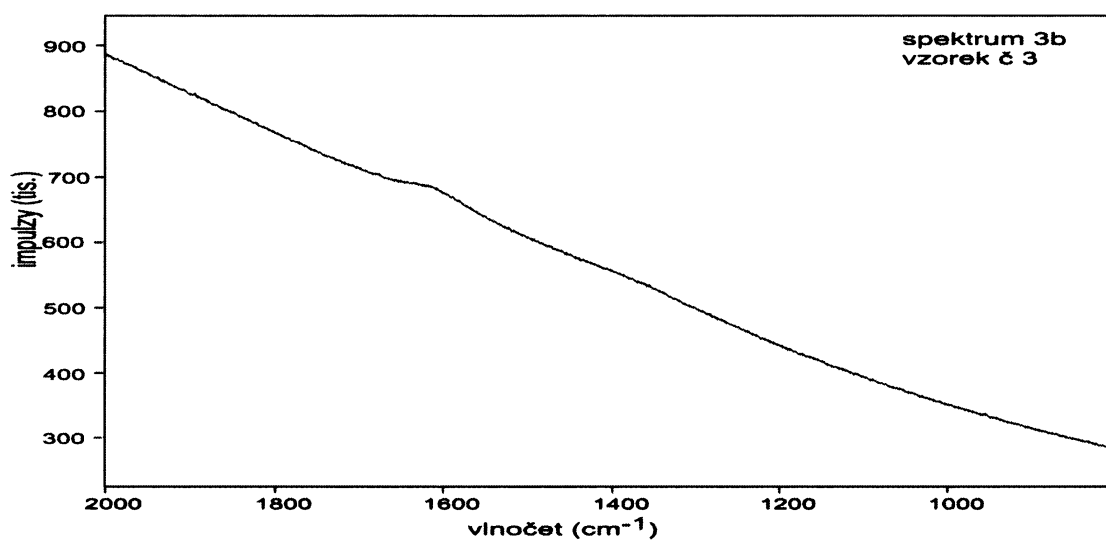
Tab. 5: Amorfní typ UH – shrnutí výsledků (pozn. Pozice: (cm^{-1}), Int = intenzita, W = pološířka (cm^{-1}), Plocha=A)

9.2.2. Vzorky obsahující UH přechodného typu

Vzorek č.1: Artefakt vyrobený v redukčním prostředí v období halštatu z lokality Hostivice. Ramanovské pásy odpovídají pásu D o vlnočtu $1368\text{-}1372\text{cm}^{-1}$ a pološířku v rozmezí $114\text{-}135\text{cm}^{-1}$ (Obr 12). Pás G koresponduje s vlnočtem $1602\text{-}1605\text{cm}^{-1}$ a pološířka tohoto pásu je v rozmezí $73\text{-}74\text{cm}^{-1}$. Uhlíkatá hmota jednoho typu je ve střepe poměrně homogenně rozptýlená, což indikuje prakticky shoda spekter 1a,c,e. Velikost hodnot poměrů ploch D/G a pološířek D/G umožňuje zařadit vzorek č. 1 do skupiny přechodné UH mezi grafitickým uhlíkem a neuspořádanou amorfni formou.

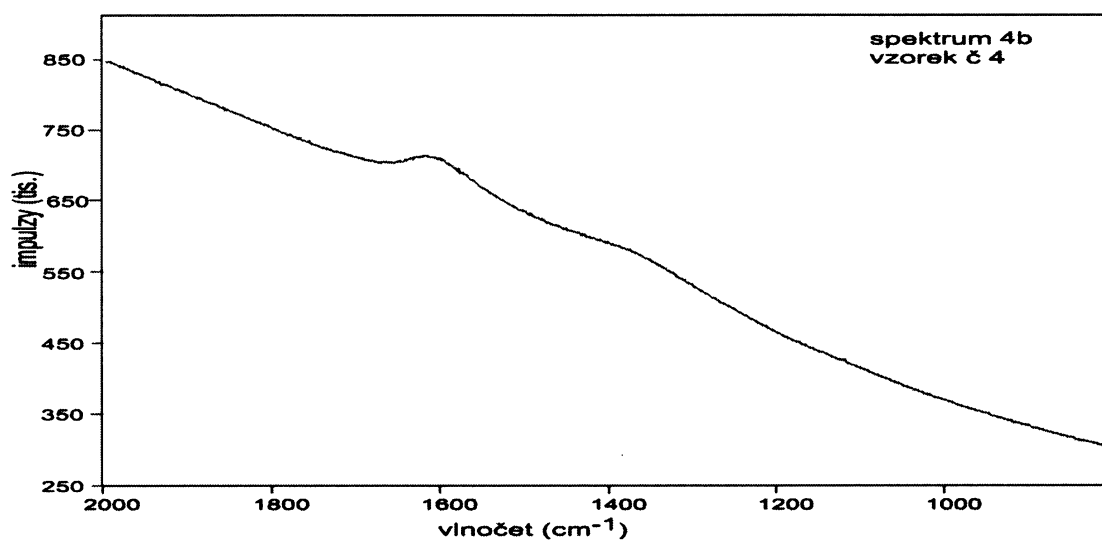
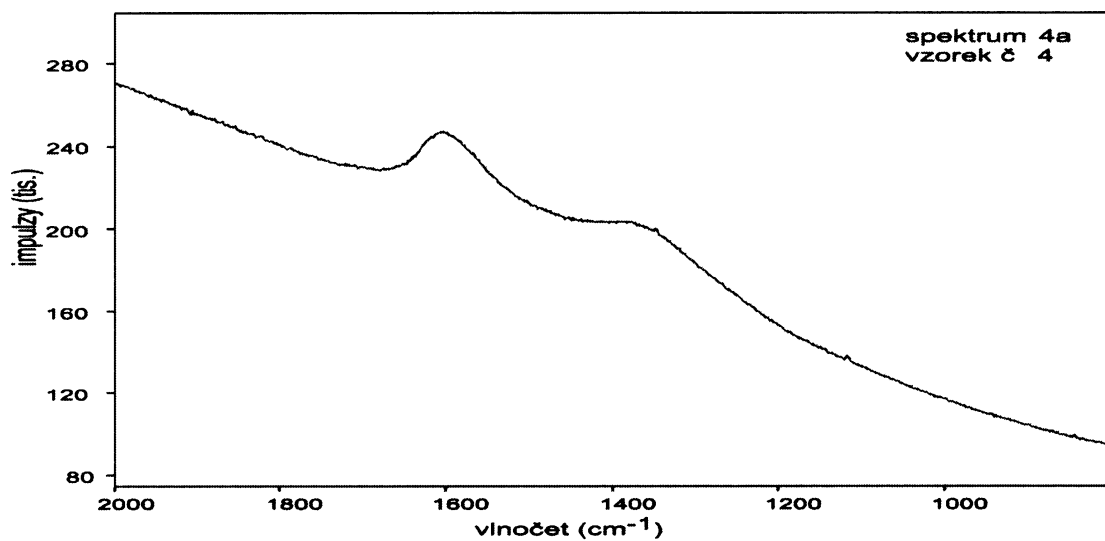


Obr. 12: Ramanovské spektrum vzorku č. 1 – přechodný typ UH.



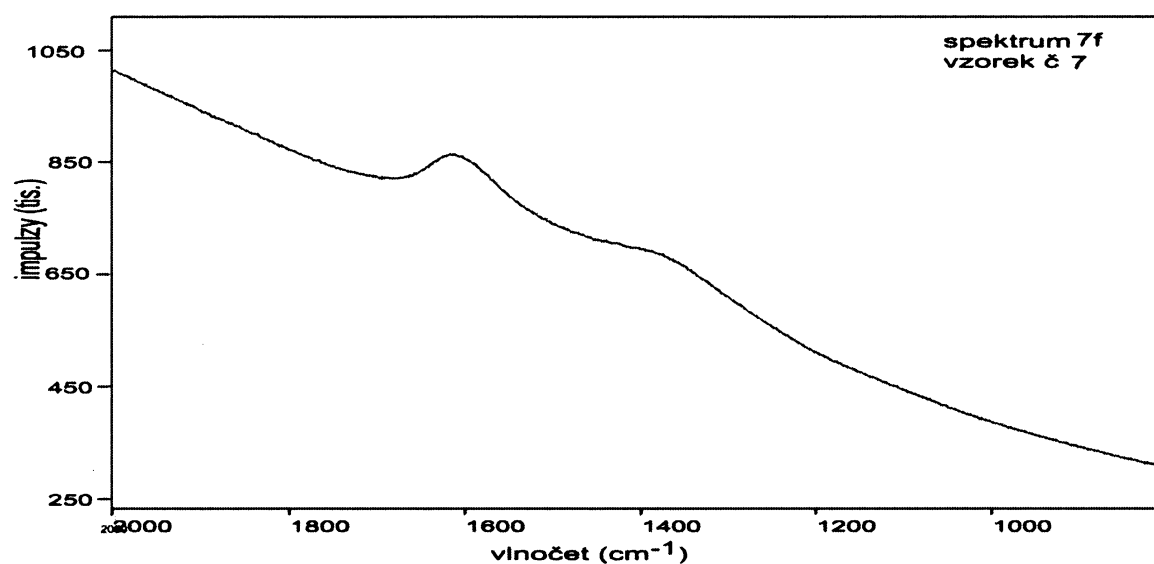
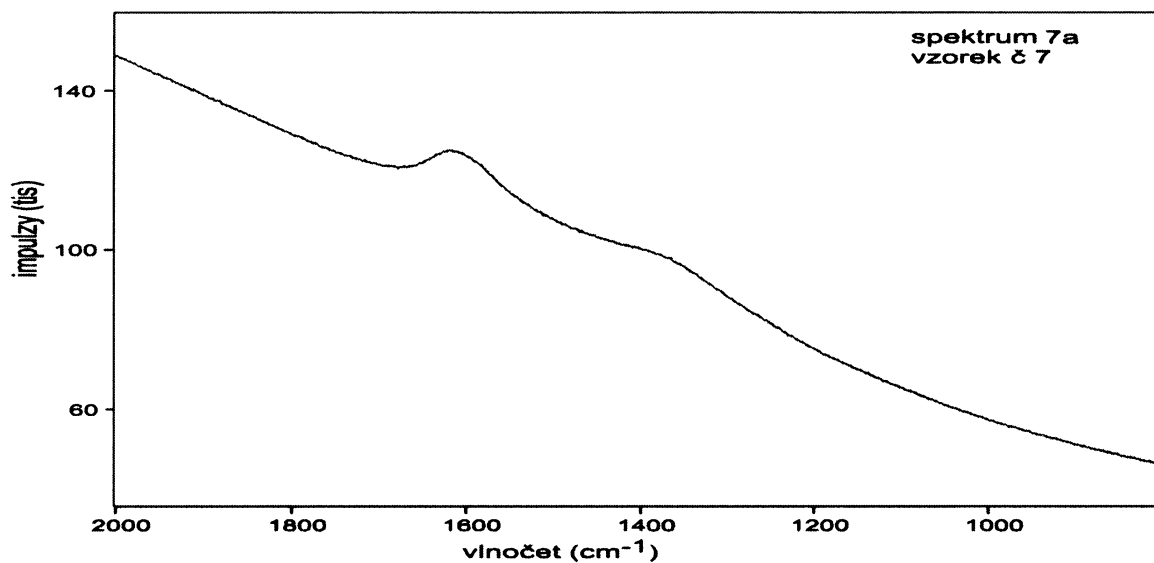
Obr. 13: Ramanovské spektrum vzorku č. 3 – přechodný typ UH.

Vzorek č. 3: artefakt vyrobený tzv. sendvičovou technologií v období halštatu z lokality Hostivice. Tento vzorek vykazoval velkou variabilitu v naměřených spektrech. Spektra 3b a 3f (obr. 13) vykazují hodnoty pološířky (G-75cm⁻¹, D -114 cm⁻¹) korespondující s hodnotami vzorku 1 a lze je zařadit do kategorie přechodného UH.

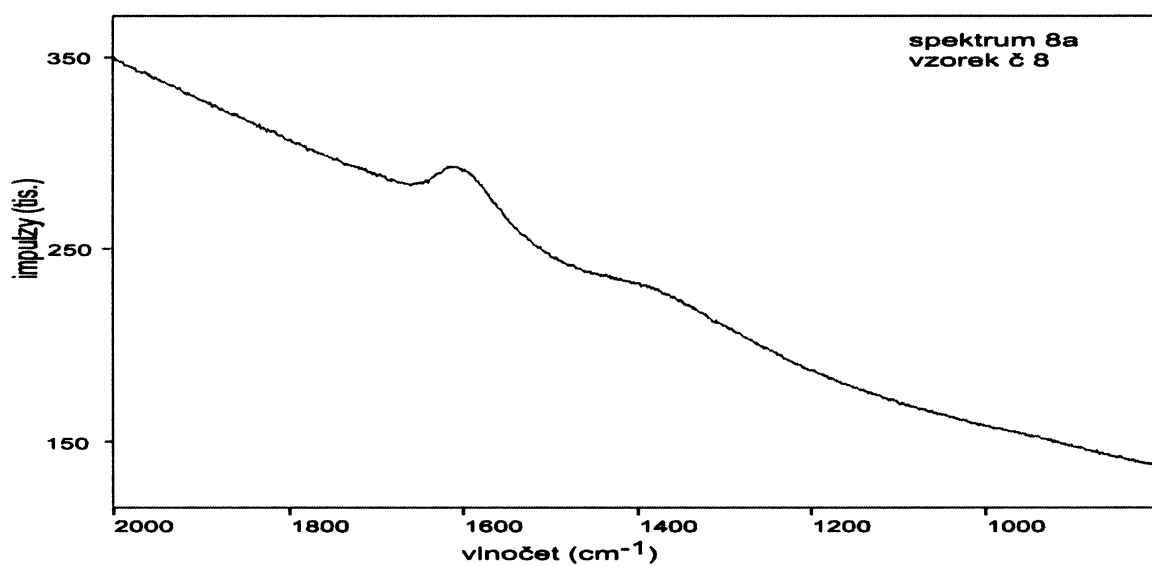


Obr. 14: Ramanovské spektrum vzorku č. 4 - přechodný typ UH.

Vzorek č.4: artefakt vyrobený tzv. sendvičovou technologií v období halštatu z lokality Hostivice. Vykazuje homogenní hmotu střepu, jak indikují naměřená spektra 4a, 4c (obr 14), která mají podobné pozice Ramanovských pásů (G 1602,1605 cm^{-1} ; D 1358,1368 cm^{-1}) a hodnoty poměrů pološířek D/G či ploch D/G. Díky těmto hodnotám ho lze přiřadit do kategorie přechodně uspořádaných UH.

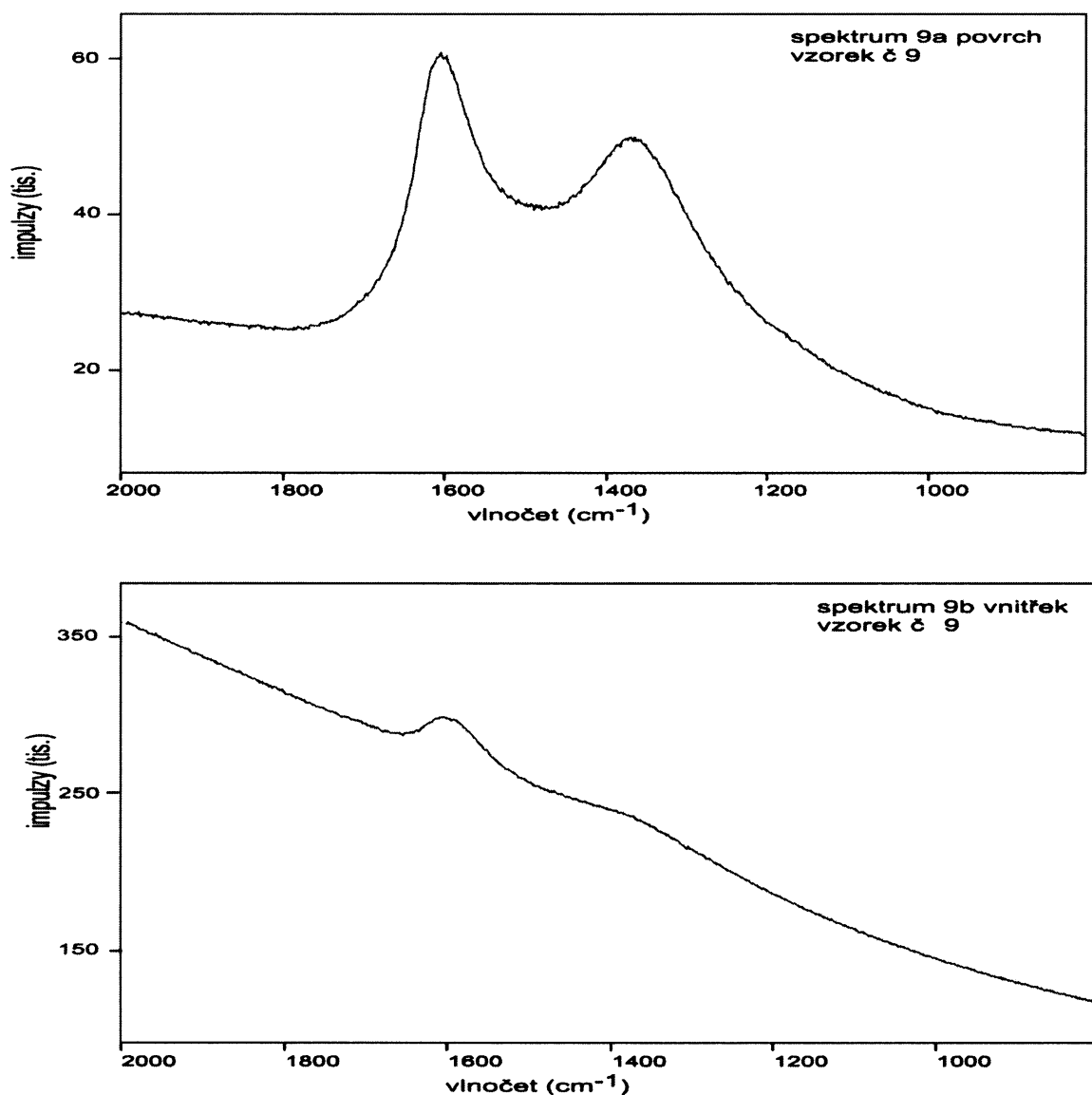


Obr. 15: Ramanovské spektrum vzorku č. 7 - přechodný typ UH.



Obr. 16: Ramanovské spektrum vzorku č. 8 - přechodný typ UH.

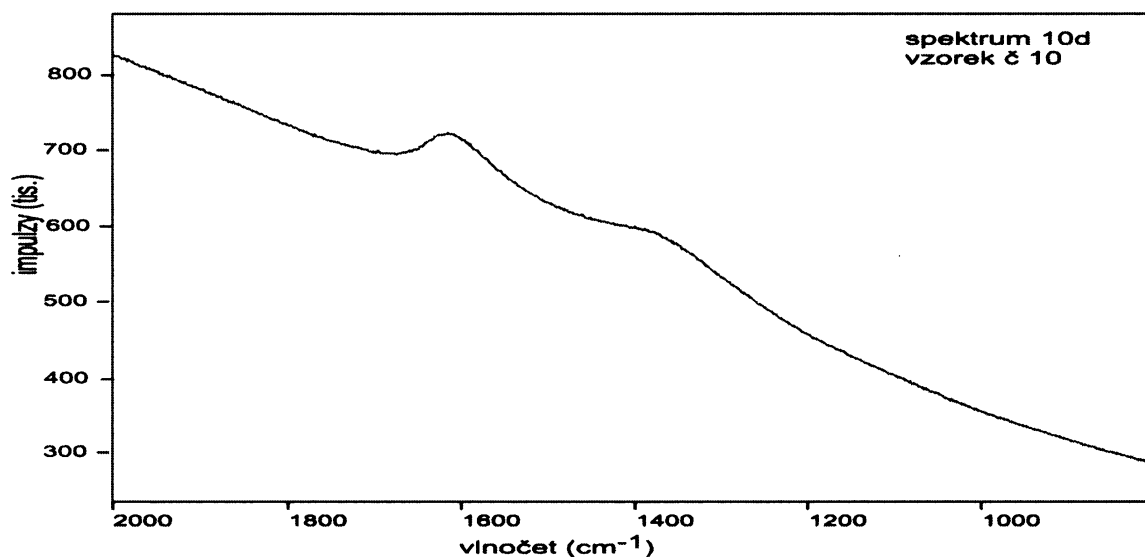
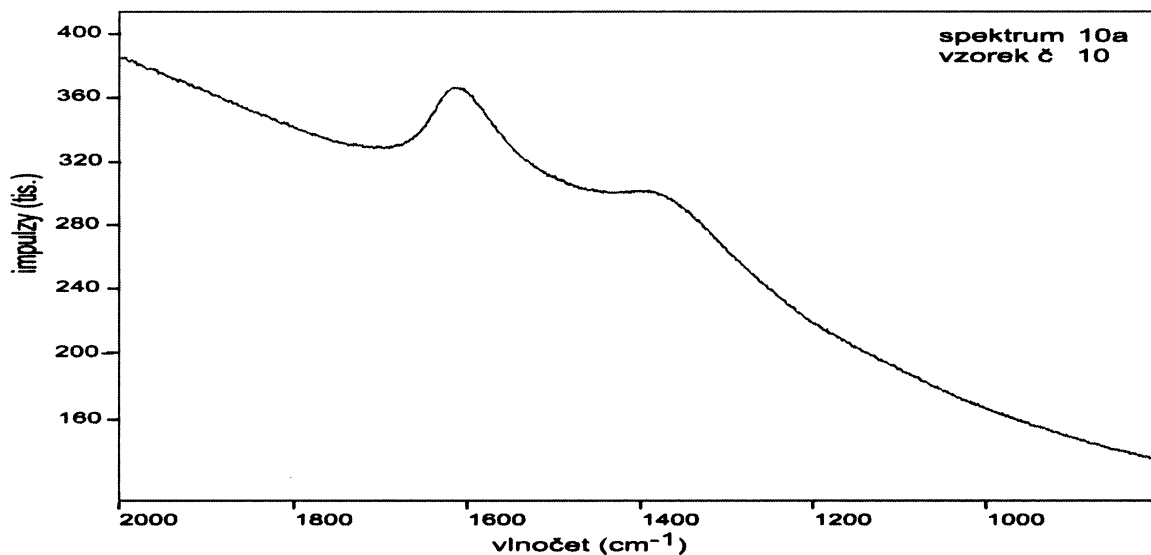
Vzorek č. 7 a 8: lokalita Tuchoměřice, mladší doba bronzová. Od vzorku č. 6 ze stejné lokality se liší technikou výpalu a dekorování. Ramanovské pásy artefaktů č. 7 a 8 mají podobný charakter. Velikost pološířek u vzorku č. 7 pásu odpovídající G je v rozmezí od 87 po 93 cm^{-1} (obr 15). Po zhodnocení všech dalších parametrů můžeme jej zařadit do skupiny přechodné UH. U vzorku č. 8 bylo naměřeno pouze jedno spektrum 8a (obr 16). Pozice Ramanovského pásu G je 1598 cm^{-1} a Ramanovského pásu D je 1372 cm^{-1} . Z dalších dat uvedených v tabulce 6 (např. poměr ploch - 0,73) vyplývá zařazení tohoto vzorku do přechodné skupiny UH.



Obr. 17: Ramanovské spektrum vzorku č. 9 - přechodný typ UH.

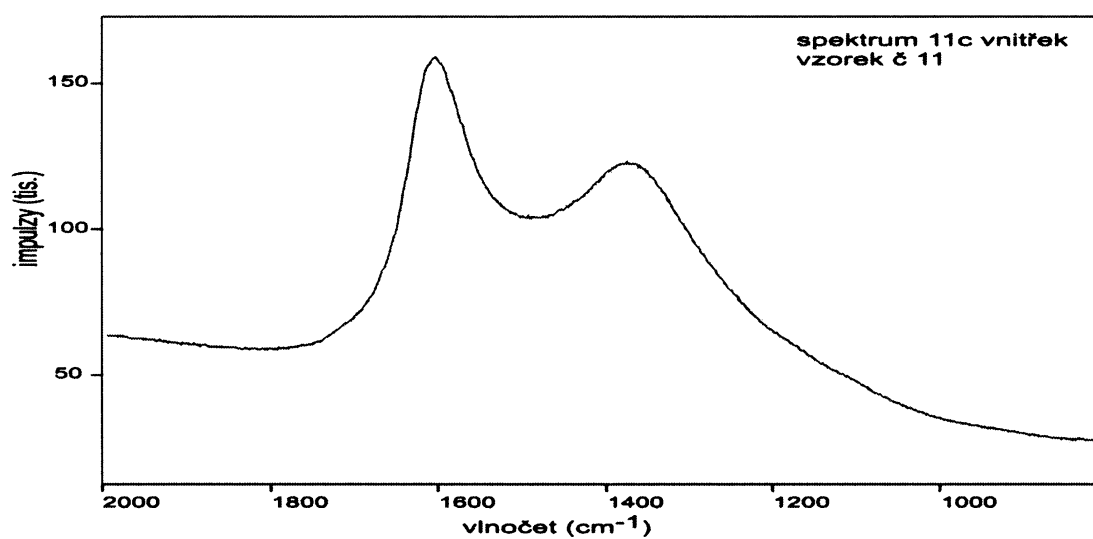
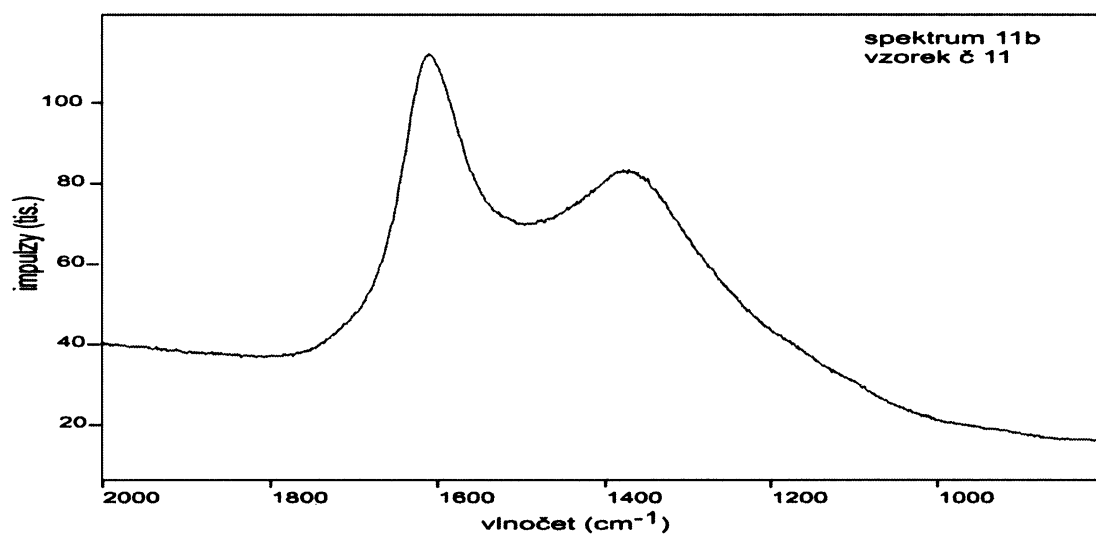
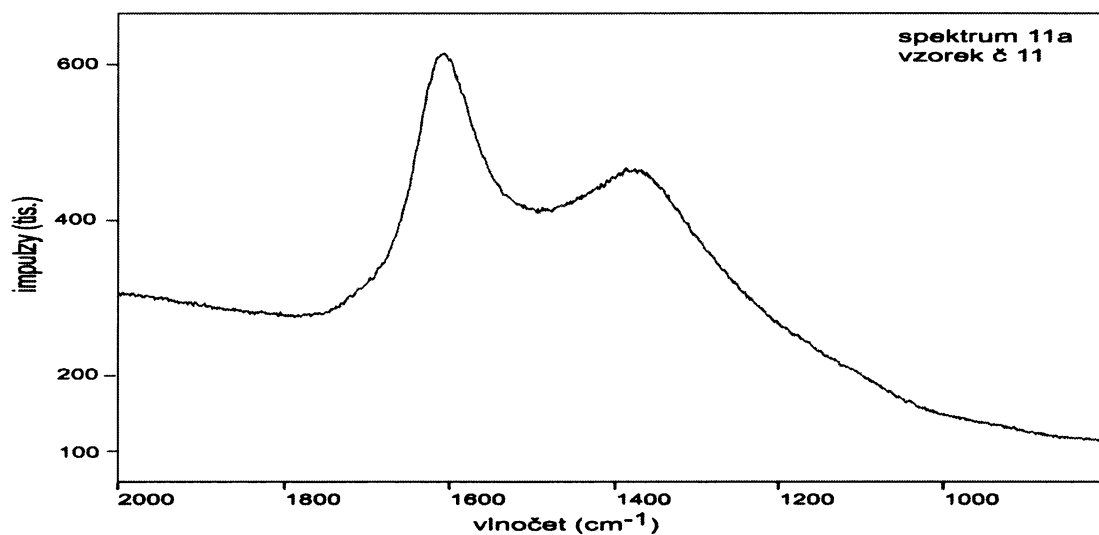
Vzorek č. 9: běžná středověká keramika. U spekter 9a a 9b (obr 17) je patrná rozdílnost spekter povrchu a vnitřní hmoty střepu. Spektrum povrchu vykazuje menší uspořádanost UH, což je

prezentováno především poměrem ploch (0,93). Ramanovské spektrum 9b má poměr ploch 0,44, což poukazuje na větší uspořádanost UH. I přes tyto rozdíly však lze vzorek č. 9 také dle dat z Tab. 6 přiřadit mezi přechodný typ UH.



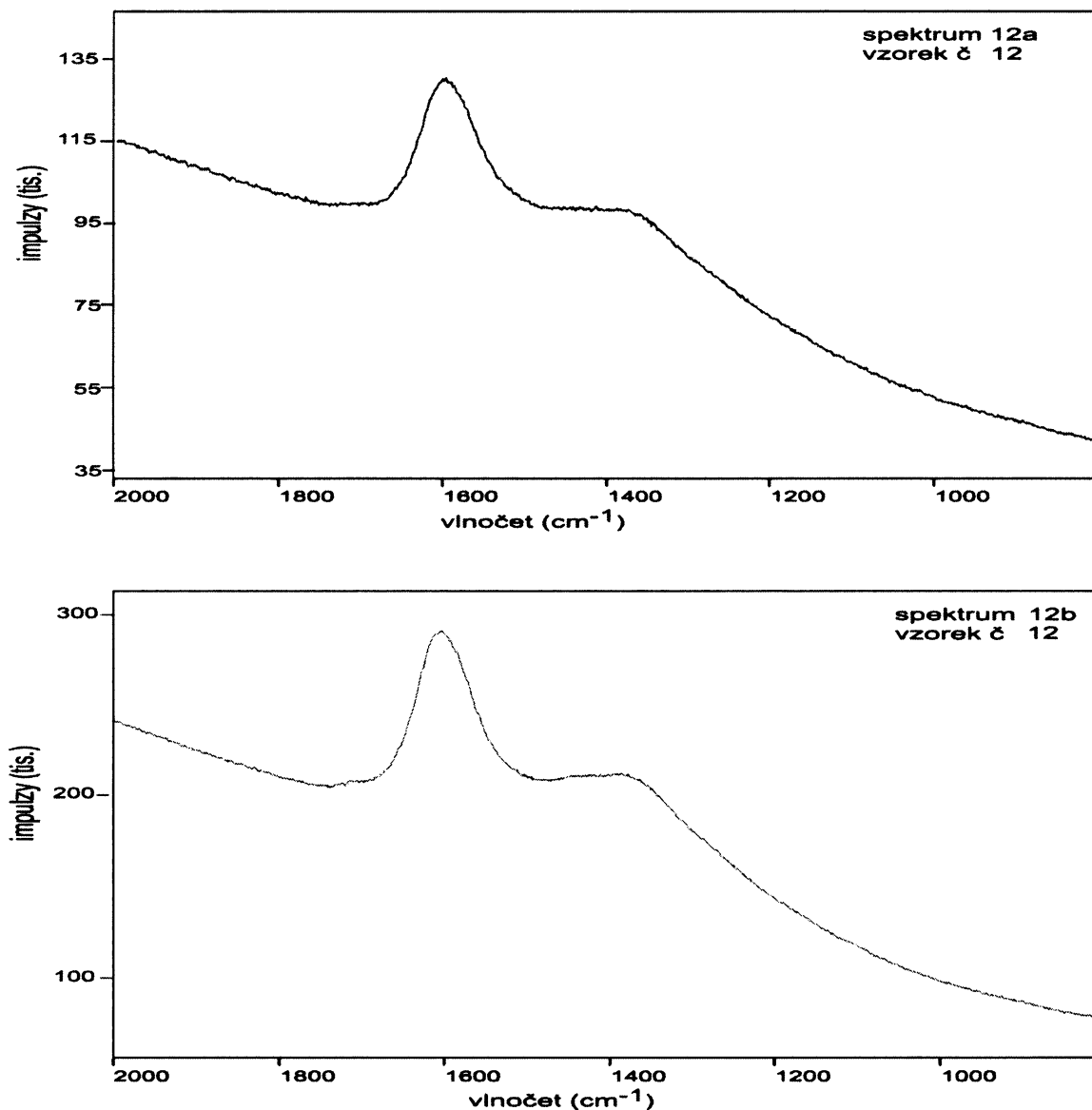
Obr. 18: Ramanovské spektrum vzorku č. 10– přechodný typ UH.

Vzorek č. 10: běžná středověká keramika. U tohoto artefaktu je pozice pásů G (1605 cm^{-1} ; 1604 cm^{-1}) a D (1360 cm^{-1} ; 1363 cm^{-1}), velikost pološírek (G- $82\text{ a }92\text{ cm}^{-1}$; D- $129\text{-}145\text{ cm}^{-1}$) a poměr ploch (1,04- 1,16), ukazují nízkou uspořádanost UH, ale stále je lze zařadit do přechodného typu UH.



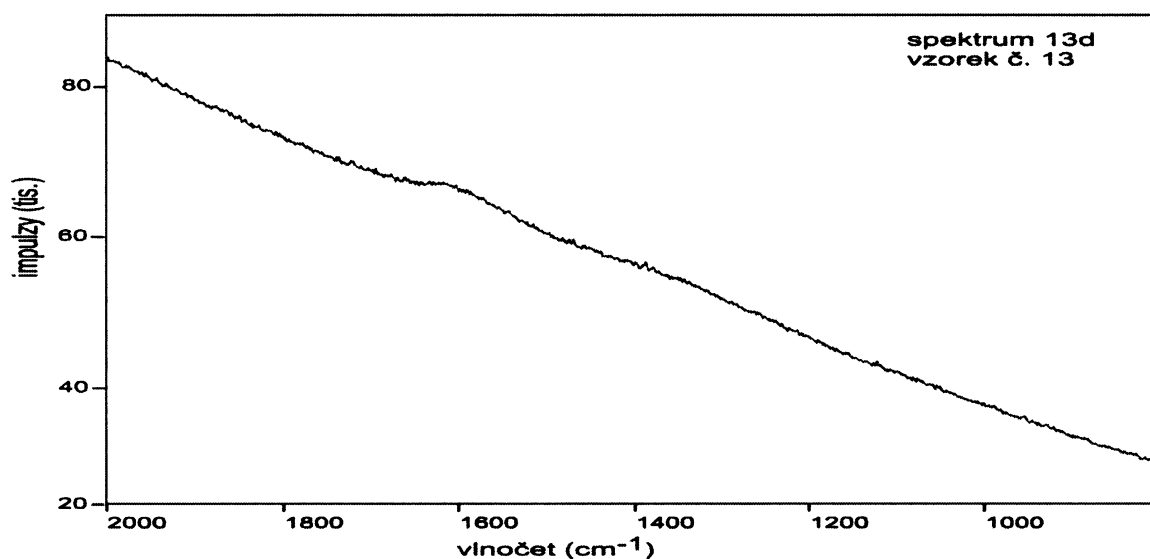
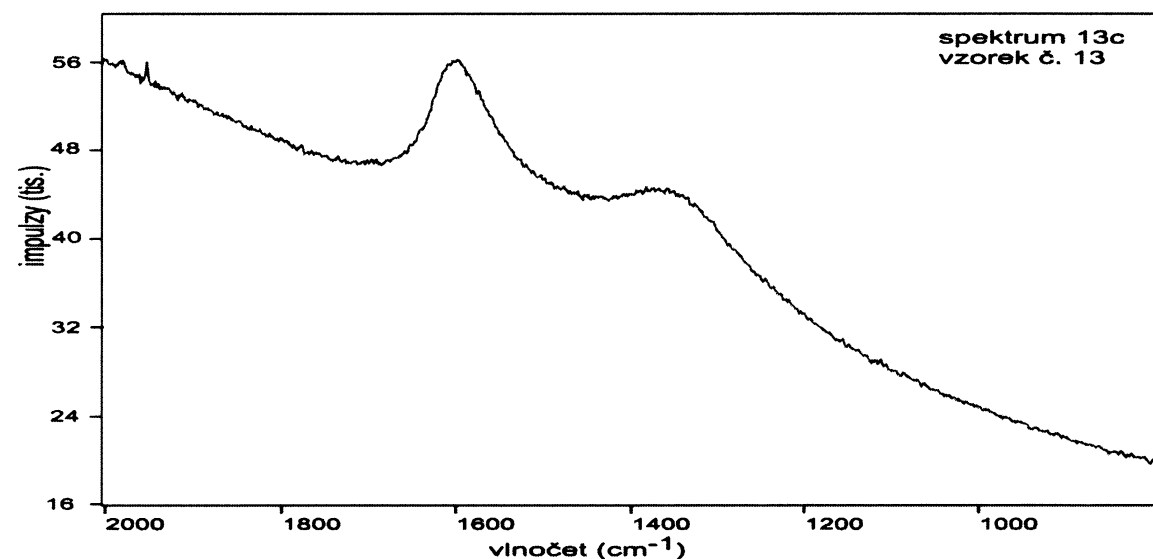
Obr. 19: Ramanovské spektrum vzorku č. 11 – přechodný typ UH.

Vzorek č. 11: replika pravěké nádoby. Všechna naměřená spektra (obr 19) shodně ukazují podobné hodnoty (pološířek G 78 cm^{-1} ; 79 cm^{-1} , poměr ploch atd.), což mimo jiné ukazuje na stejnorodost keramické hmoty. Naměřené hodnoty tento vzorek řadí do přechodného typu uspořádanosti UH.



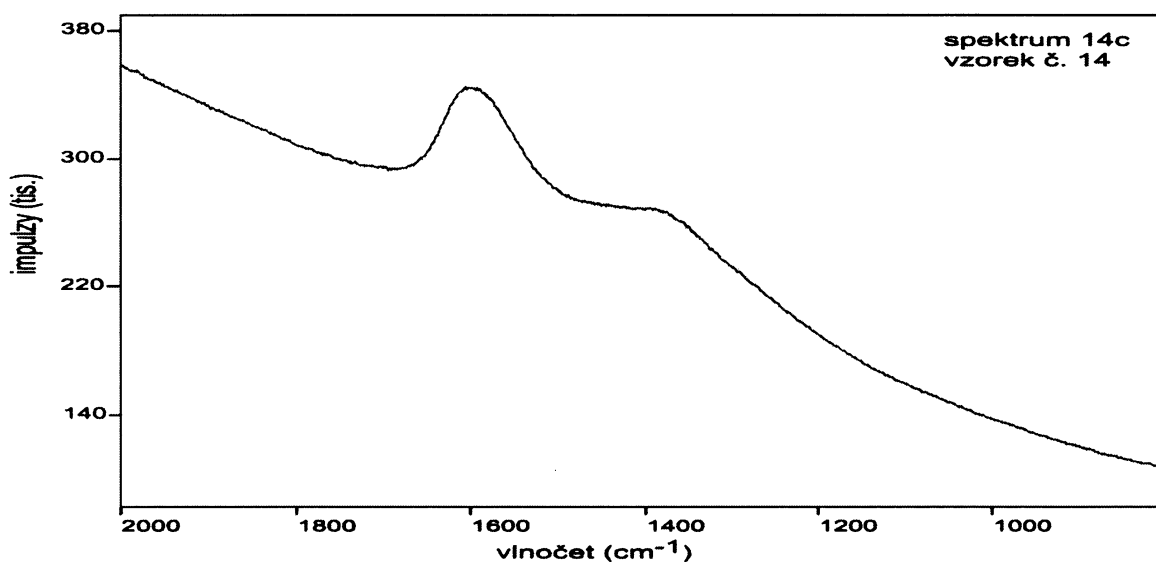
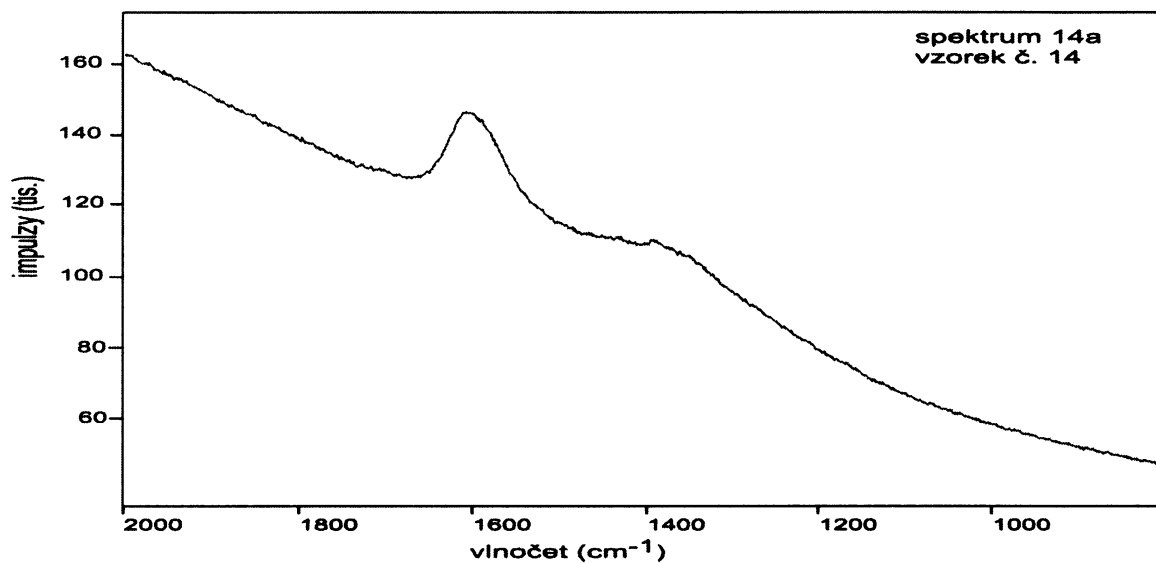
Obr. 20 – Ramanovské spektrum vzorku č. 12 – přechodný typ UH.

Vzorek č. 12: novodobá ukázka lidového umění z 16. až 19. století. U tohoto vzorku byla naměřena dvě Ramanovská spektra. Dle tab. 6 jsou hodnoty pološířek tyto: G- $76\text{ a }78\text{ cm}^{-1}$, D – $148 - 138\text{ cm}^{-1}$ a poměr ploch D/G $0,60; 0,58$. UH byla interpretována jako přechodný typ.



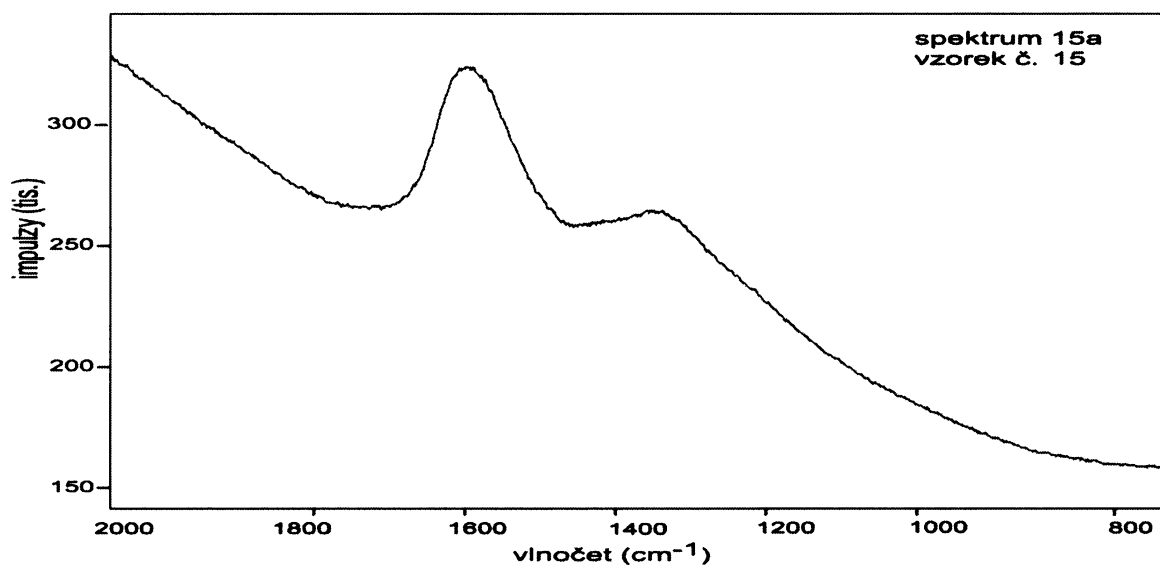
Obr. 21: Ramanovské spektrum vzorku č. 13 – přechodný typ UH.

Vzorek č. 13: artefakt z 15. století vypálený redukčním výpalem. Naměřená spektra (obr 21) mají nízkou intenzitu, přesto jak pološířky (G - 79, 87 cm^{-1} a D- 117; 129 cm^{-1}) tak poměr ploch (0,84;0,55), je možné porovnat s ostatními Ramanovskými spektry. Spektrum 13d je již na pomezí k amorfni UH. I přesto se jedná o přechodný typ UH.



Obr. 22: Ramanovské spektrum – přechodný typ UH.

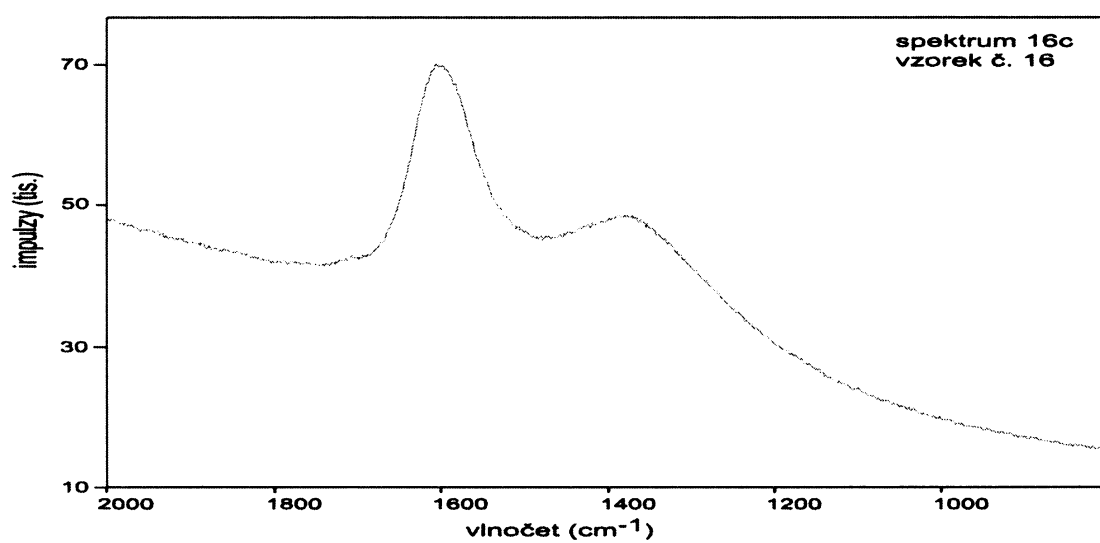
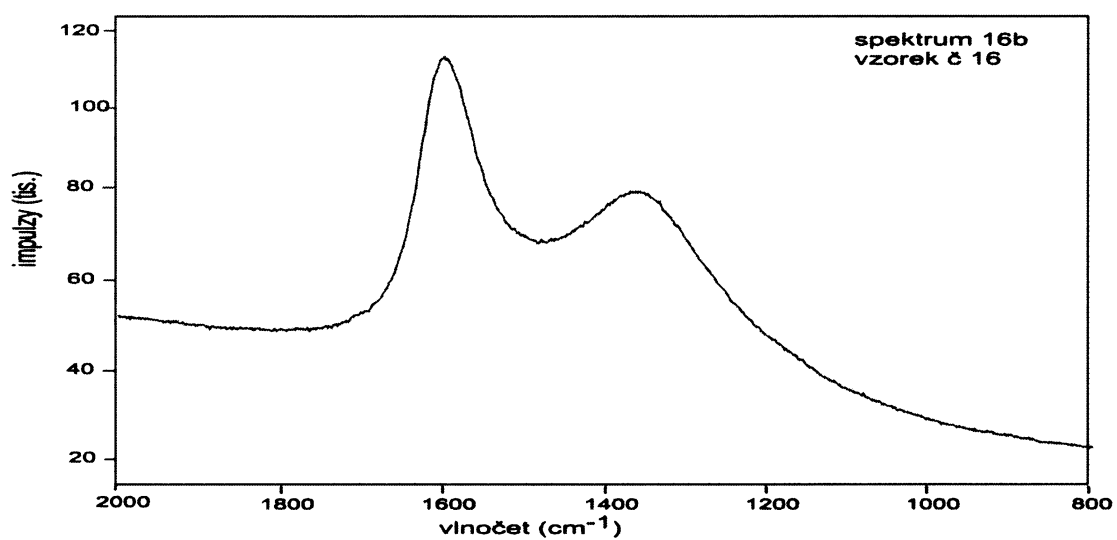
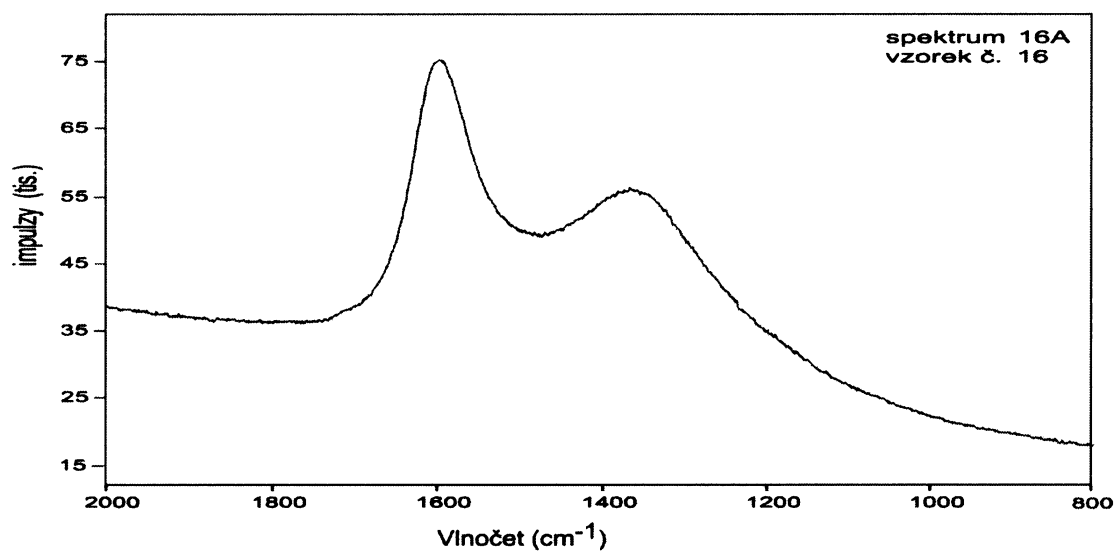
Vzorek č. 14: střep s redukčním výpalem z 15 století. Měření bylo provedeno jak v lesklé tak matné oblasti vzorku (viz příloha I). Z výsledků (Tab. 6, obr 22) však není patrný výrazný rozdíl mezi těmito dvěma spektry.



Obr. 23: Ramanovské spektrum vzorku č. 15 – přechodný typ UH

Vzorek č. 15: novodobá replika lidové keramiky vyrobená zakuřováním. Ramanovský pás v oblasti 1591 cm^{-1} má pološířku 91 cm^{-1} a v oblasti 1368 cm^{-1} má pološířku 138 cm^{-1} (obr 23). Tyto hodnoty indikují přechodný typ uspořádanosti UH.

Vzorek č. 16: moderní keramika dekorována technikou zakuřování. Ramanovské pásy a hodnoty sledovaných parametrů odpovídají přechodnému typu UH. Výsledné parametry mají podobné hodnoty pološířek (G- $75\text{--}79\text{ cm}^{-1}$; D- $141\text{--}143\text{ cm}^{-1}$) a poměr ploch (1,83- 1,88).

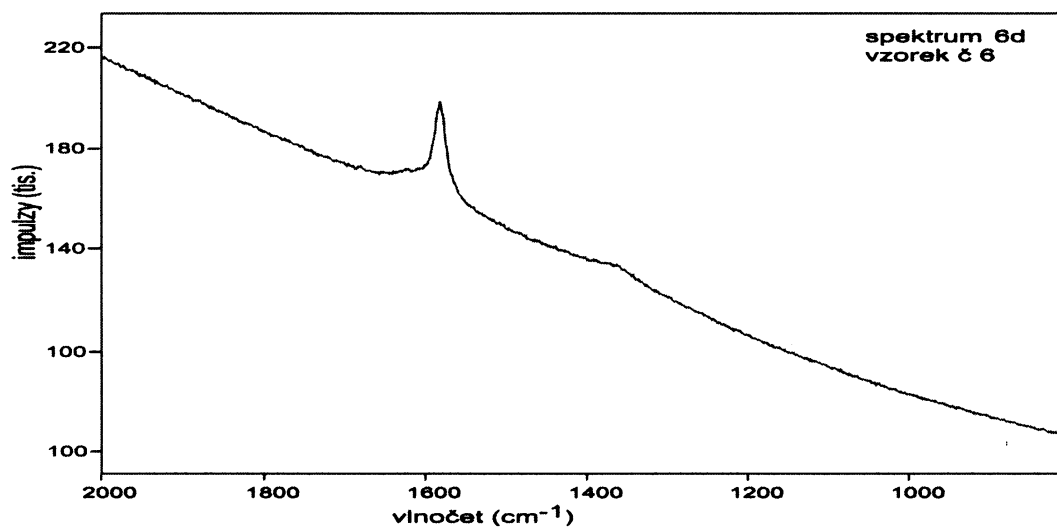
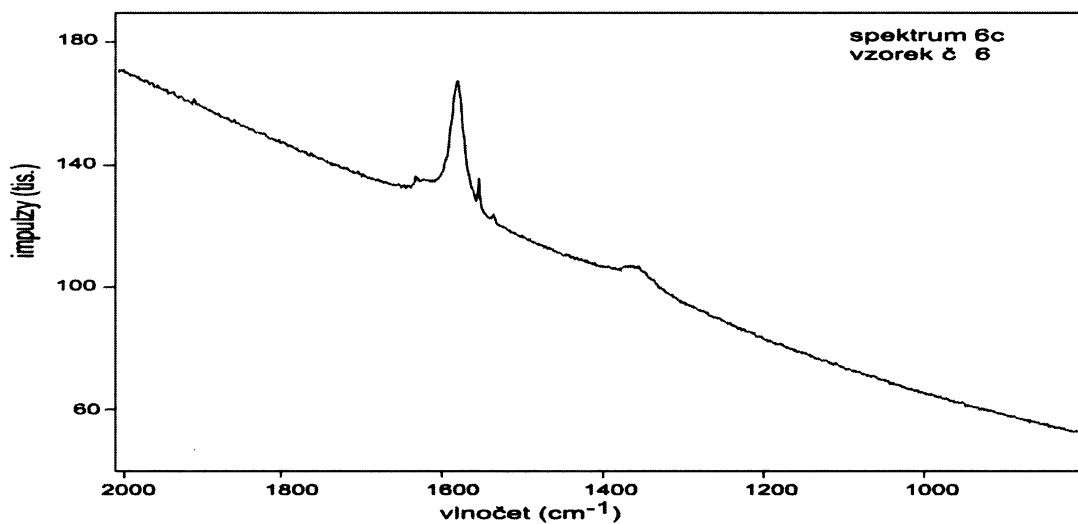
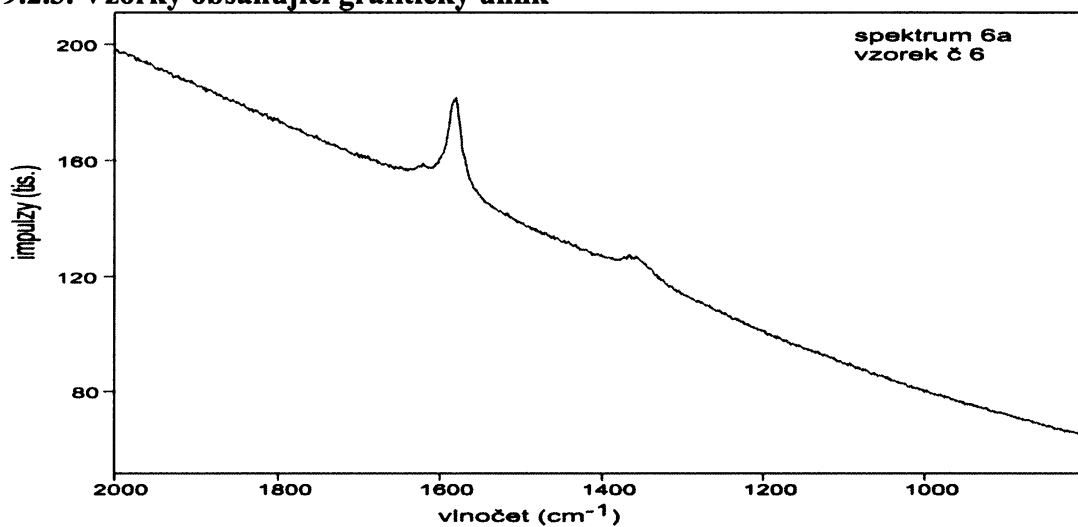


Obr. 24: Ramanovské spektrum – přechodný typ UH.

	G				D				Poměry		
	Pozice	Int.	W	Plocha	Pozice	Int.	W	Plocha	WD/WG	AD/AG	ID/IG
1A	1605	3909	73	302050	1372	1143	114	135300	1,56	0,45	0,29
1C	1602	23514	74	1860546	1368	8981	135	1267015	1,82	0,68	0,38
1E	1605	51225	74	4058812	1371	17586	130	2410841	1,74	0,59	0,34
3B	1606	16060	75	1279447	1375	6427	101	925215	1,34	0,72	0,4
3F	1604	7478	75	592004	1366	2653	114	320273	1,52	0,54	0,35
4A	1602	25462	82	2216866	1358	16292	135	2309377	1,64	1,04	0,64
4B	1605	35872	87	3327472	1367	17279	134	2414810	1,53	0,73	0,48
7A	1604	95329	87	8795893	1362	47634	140	6981901	1,61	0,79	0,5
7F	1602	79611	93	7882162	1363	40241	138	5806989	1,48	0,74	0,51
8A	1598	23689	78	1965989	1372	8842	155	1441511	1,99	0,73	0,37
9A	1599	25151	80	2143665	1351	15830	140	2354376	1,75	1,1	0,63
9B	1597	23160	75	1852492	1372	9056	160	1514006	2,13	0,82	0,39
10A	1605	45315	82	3963034	1360	28983	145	4440028	1,76	1,12	0,64
10D	1604	55078	92	5346361	1363	31570	129	4246540	1,4	0,79	0,57
11A	1607	24057	75	1926691	1365	10475	130	1439275	1,73	0,75	0,44
11B	1606	53559	79	4530201	1359	25698	150	4076228	1,89	0,9	0,48
11C	1602	71388	78	5907637	1351	35576	137	5161849	1,76	0,87	0,5
12A	1596	30142	78	2509423	1365	9637	148	1501465	1,89	0,6	0,32
12B	1600	80551	76	6476793	1370	26216	138	3757622	1,83	0,58	0,33
13C	1598	9865	79	825336	1351	5106	129	694253	1,64	0,84	0,52
13D	1600	1820	87	156478	1353	711	117	86509	1,34	0,55	0,39
14A	1598	23581	71	1769566	1365	8123	133	1137489	1,88	0,64	0,34
14C	1591	60294	87	5606579	1358	21401	128	2906935	1,47	0,52	0,35
15A	1591	62359	91	6013971	1368	23230	138	3343505	1,52	0,56	0,37
16A	1595	30527	77	2511890	1351	13508	143	2016568	1,86	0,8	0,44
16B	1597	47592	75	3792204	1353	21137	141	3136652	1,88	0,83	0,44
16C	1599	25838	79	2163232	1366	9014	144	1343494	1,83	0,62	0,35

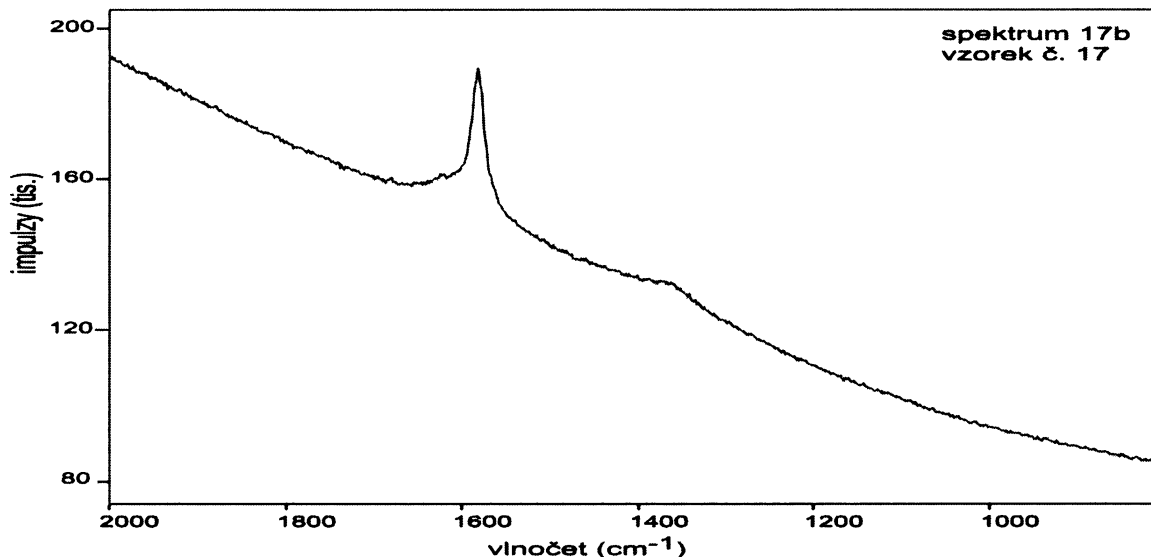
Tab. 6: Přechnodný typ UH - shrnutí výsledků (pozn. Pozice: (cm⁻¹), Int = intenzita, W = pološířka (cm⁻¹), Plocha=A)

9.2.3. Vzorky obsahující grafitický uhlík



Obr. 25: Ramanovské spektrum – grafitický typ UH.

Vzorek č. 6: artefakt náleží k tzv. knovízskému porcelánu, pochází z lokality Tuchoměřice, mladší doba bronzová. Na vzorku byla naměřena celkem tři spektra (6a,c,d obr. 25), která vykazují ostrý Ramanovský pás v oblasti G ($1582,1583\text{ cm}^{-1}$), pološířka má nízké hodnoty ($21\text{-}26\text{ cm}^{-1}$). Všechny tyto naměřené parametry indikují grafitický uhlík.



Obr. 26: Ramanovské spektrum – grafitický typ UH.

Vzorek č. 17: středověká tuhovaná keramika z oblasti Kyjovice. Ramanovské spektrum vzorku má typicky ostrý pás v oblasti G (pološířka 22 cm^{-1}) a pás s malou plochou a intenzitou v oblasti D (poměr ploch D/G 0,13). Tyto hodnoty řadí vzorek do skupiny artefaktů obsahující grafitický uhlík.

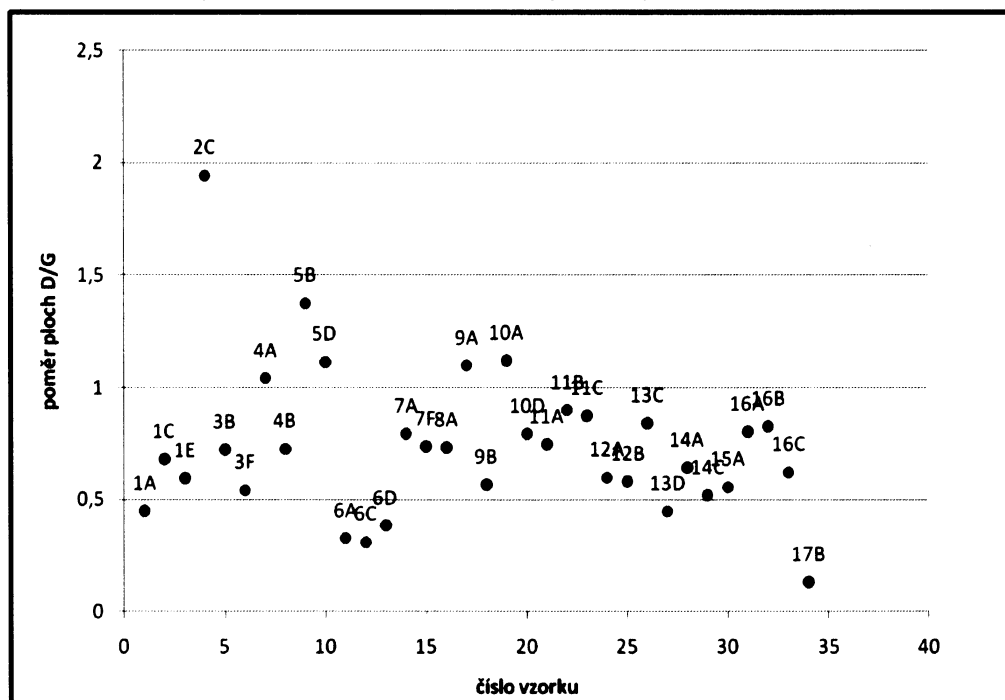
	G				D				Poměry		
	Pozice	Int.	W	Plocha	Pozice	Int.	W	Plocha	WD/WG	AD/AG	ID/IG
6A	1583	28319	26	772848	1355	5078	47	252005	1,82	0,33	0,18
6C	1582	41396	21	1268133	1359	5926	50	392353	2,39	0,31	0,14
6D	1583	36657	22	1172103	1363	4564	74	449121	3,42	0,38	0,12
17B	1583	36677	22	1206372	1361	3065	49	156865	2,2	0,13	0,08

Tab.7: Výsledky RS - grafitická UH (pozn. Pozice: (cm^{-1}), Int = intenzita, W = pološířka (cm^{-1}), Plocha=A)

9.2.4 Zjištěné korelace

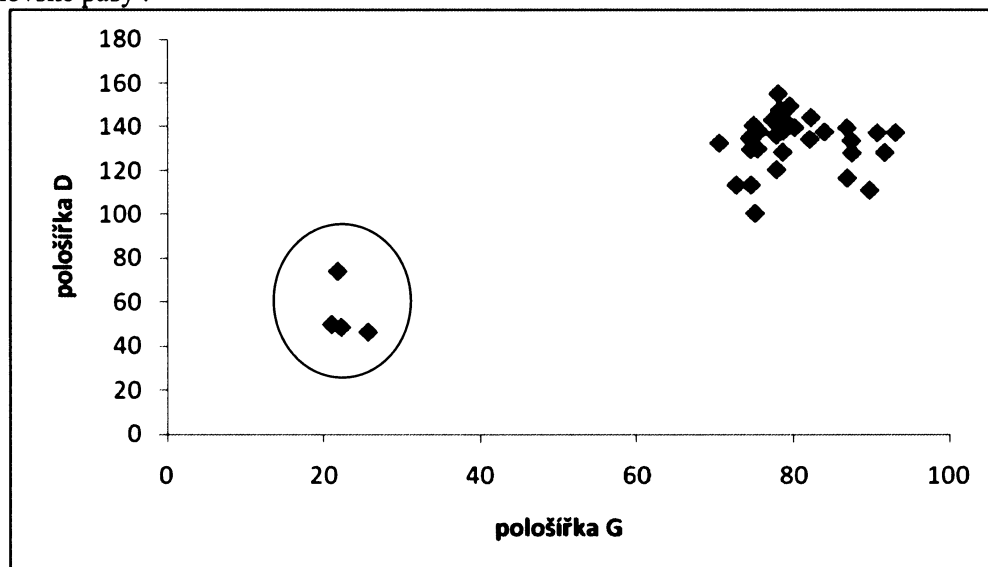
Hodnoty prezentované v tabulkách 6-8, byly použity jako výchozí data v následujících grafech (obr. 27 - 30), které popisují závislosti mezi pološířkami Ramanovských pásů G a D, poměry ploch D/G, možný vztah mezi poměrem ploch G/D a poměrem intenzit D/G.

Obr. č. 27 prezentuje rozptyl hodnot poměru ploch D/G. Nejnížší hodnoty odpovídají vzorkům s obsahem grafitu. Naopak nejvyšších hodnot dosahují vzorky s amorfni UH.



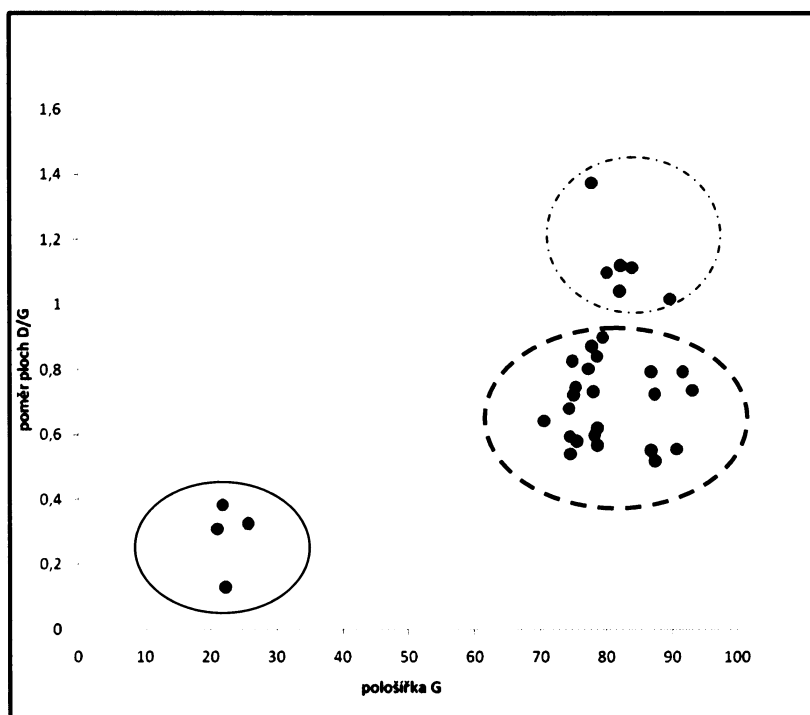
Obr. 27 velikost poměru ploch D/G

Velmi důležitým parametrem pro charakterizaci UH je pološířka jak pásu G, tak pásu D, především jejich poměr (obr 28). Plnou čarou jsou ohraničeny vzorky č. 6,17, které mají velmi úzké Ramanovské pásy .

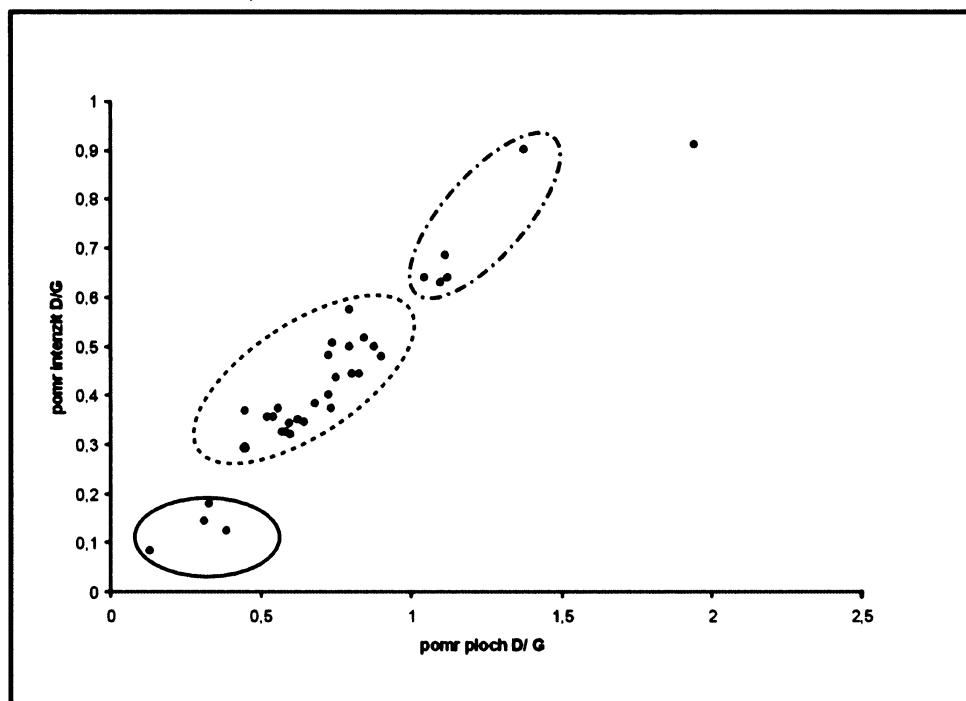


Obr. 28: Vztah pološířek pásů G a D, plná čára – grafitická UH

Obr. č. 29 prezentuje pro formu UH velmi charakteristickou pološířku G a poměr ploch D/G. Při použití poměru ploch D/G dochází k normalizaci výsledků, které mohou být v rámci studované série lépe porovnatelné. Grafitická UH je i v tomto případě označena plnou čarou a má nízké hodnoty, neboť Ramanovský pás G výrazně co se týká plochy, převažuje nad pásem D a tím pádem i poměr ploch nabývá nízkých hodnot. Na opačné straně se nalézají největšími hodnotami poměru ploch D/G UH amorfni.



Obr. 29: Vztah mezi pološířkou G a poměrem ploch D/G (plná čára-grafitická UH, přerušovaná-přechodná UH, čerchovaná – amorfni UH).

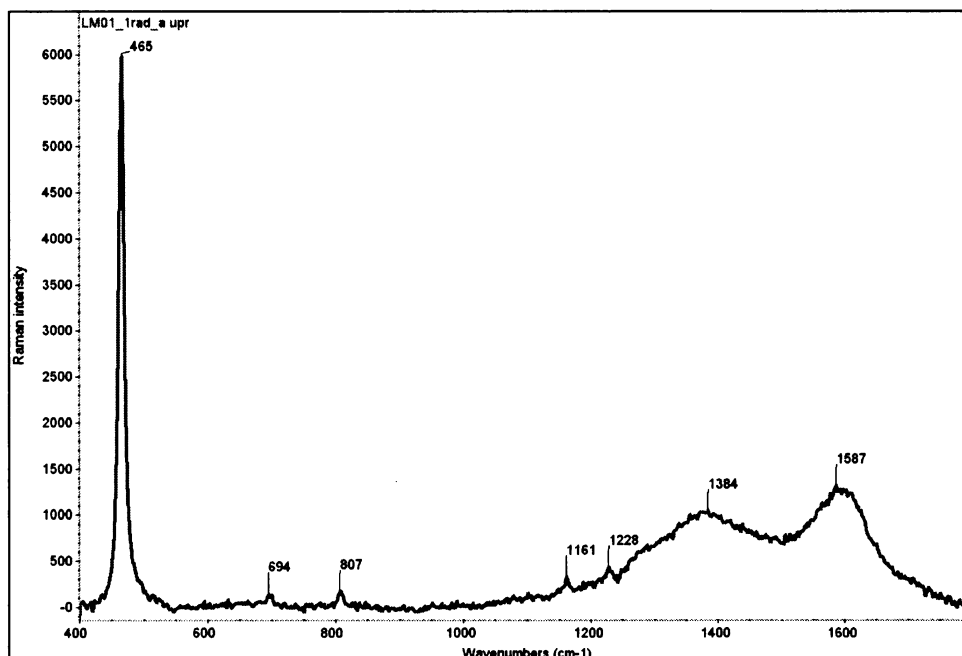


Obr. 30: Vztah mezi poměrem ploch D/G a poměrem intenzit D/G (plná čára-grafitická UH, přerušovaná-přechodná UH, čerchovaná – amorfni UH).

Velmi zajímavý vztah prezentuje Obr 30. Jedná se o závislost poměru ploch D/G a intenzit D/G. Využití poměru jak ploch, tak intenzit má oproti absolutním hodnotám výhodu v porovnatelnosti různých výsledků.

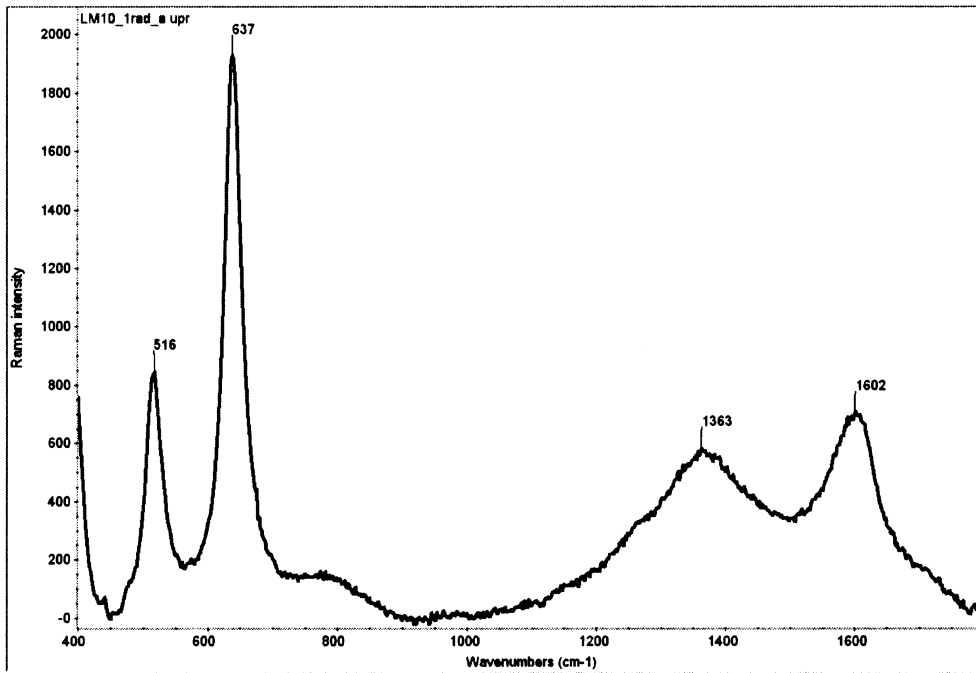
9.2.5 Minerální příměsi v analyzovaných spektrech

Pomocí RS lze také do určité míry detekovat minerální složení keramických artefaktů. Protože se však jedná vždy o bodové měření povrchu keramiky je, obtížné korelovat výsledky získané pomocí RTG difrakční analýzy a RS. Prezentovaná spektra byla naměřena v laboratořích VŠCHT (operátor Ing. Vladimír Machovič CSc.). Výsledky jsou prezentovány v obr. 31-33.

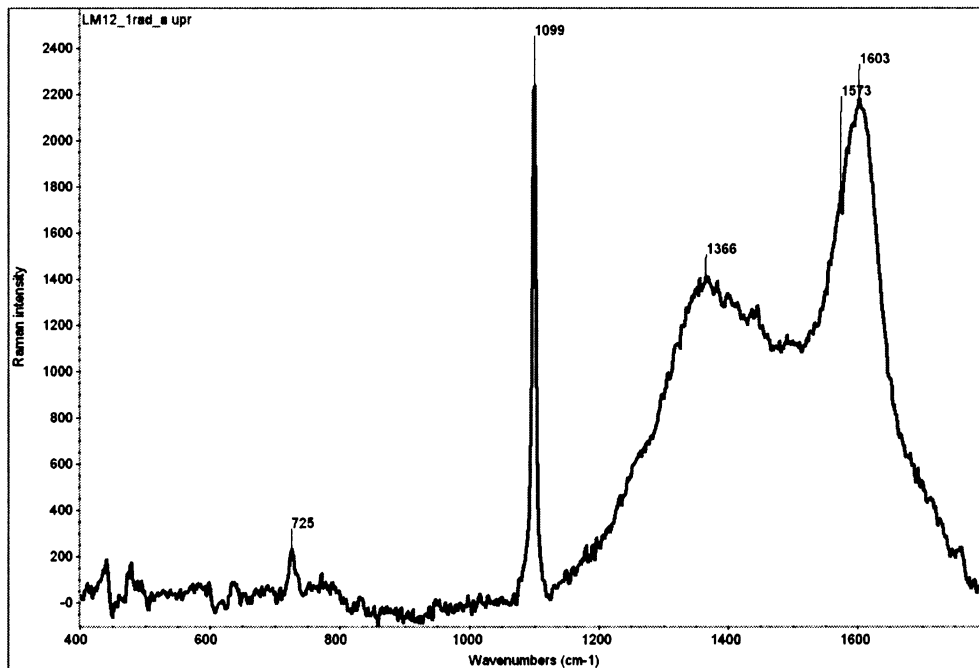


Obr. 29: Ramanovské spektrum vzorku č. 1 - pásy při 465, 694, 807, 1161 a 1228 cm^{-1} náleží křemenu

Ramanovské spektrum vzorku č. 1 (obr. 31) má charakteristické Ramanovské pásy odpovídající jak přítomnosti uhlíkaté hmotě (pásy 1587 a 1384 cm^{-1}), tak křemenu (Ram. pásy 465, 694, 807, 1161 a 1228 cm^{-1})



Obr. 32: Ramanovské spektrum vzorku č. 10 - pásy při 637 a 516 cm⁻¹ náleží anatasu.



Obr. 33: Ramanovské spektrum vzorku č. 12 - pásy při 1099 a 725 cm⁻¹ náleží dolomitu.

Další minerální fáze (obr 32) určená pomocí RS byl anatas TiO₂. Ve vzorku č. 10 byly identifikovány Ramanovské pásy odpovídající anatasu o vlnočtu 637 a 516 cm⁻¹ (Ohsaka et al. 1978).

Obr 33 prezentuje další minerální fázi, detekovanou pomocí RS a to dolomit (Ramanovské pásy 1099 a 725 cm⁻¹, Griffith 1987). Dolomit byl identifikován ve vzorku č. 12.

10. DISKUZE

10.1 Rekapitulace

V rámci zpracování této diplomové práce bylo zkoumáno 17 vzorků černé keramiky z pocházejících ze střední Evropy z různých časových období dějinného vývoje. Měření bylo aplikováno také na novodobé repliky i vzorky se současným designem výroby. Aplikace rentgenové difrakční analýzy určila hlavní studované komponenty v keramické hmotě, kterými jsou: křemen, K-živce, plagioklas, illit a muskovit, minoritně jsou v některých vzorcích přítomny, kalcit, goethit, korund, kaolin, enstatit, pyrop, spinel.

Aplikace RS byla zaměřena především na bližší určení strukturního stavu uhlíkatých fází ve vzorcích. Ramanova spektra získaná studiem všech analyzovaných objektů obsahovala pásy charakteristické pro uhlík v oblasti spektra $1580-1620\text{ cm}^{-1}$ a $1350 - 1380\text{ cm}^{-1}$. Ve většině vzorků měřené keramiky pak převládá uhlík přechodného typu odpovídající negrafitizujícímu prekursoru. Ve vzorcích 6, 17 je hlavní fází grafitický uhlík, ve vzorcích 2, 5 amorfni UH. Analýza spekter (pološířek) ukázala na možnosti predikce formy UH.

10.1 RTG difrakční analýza

V literatuře byla popsána celá řada v keramice se vyskytujících minerálních fází identifikovaných pomocí metody XRD. Výsledky RTG difrakční analýzy získané v rámci vlastního výzkumu jsou dále srovnány s dříve publikovanými daty (Legodi a de Waal 2007, Roberts et al. 2007, Nagy 2000).

Jako majoritní složka keramické hmoty byly identifikovány živce. Dvě hlavní skupiny živců (K-živce a plagioklas) jsou při RTG difrakční analýze dobře identifikovatelné a to díky odlišným difrakčním liniím. V studované sérii byly identifikovány tyto druhy živců: sanidin vz. č. 3,6,10, mikroklin vz. č. 1, 4, 15, albit vz. č. 1, 3, 4, 6, 10. V ostatních vzorcích byla jejich přítomnost variabilní. Tyto minerály jsou chemicky stabilní v celém teplotním rozsahu výpalu, proto jejich identifikace v určitých případech napomáhá k určení místa původu materiálu (Zhu et al. 2004). Další důležitou složkou keramického střeptu, která byla detekována pomocí RTG difrakční analýzy je křemen, který i přes vzrůstající teplotou v průběhu výpalu zůstává stabilní fází keramické hmoty, což je doloženo jeho přítomností ve všech studovaných vzorcích.

Množství kalcitu je ve studovaných vzorcích minoritní (detekován pouze u vzorku č. 6), což je v přímém kontrastu s Marianem et al (2006). Tento rozdíl je pravděpodobně způsoben použitím různých surovin. Další často vyskytující se skupinou prezentované v dřívějších pracích (Nagy et al. 2000) jsou minerální fáze obsahující železo (hematit, magnetit, goethit). V analyzovaných vzorcích byl identifikován pouze goethit a to konkrétně ve vzorcích č. 1,3,10. Nepřítomnost ostatních Fe fází může být způsobena variací ve složení keramického protolytu. Použité zdroje surovin, především přítomnost specifických minoritních fází, mohou poukázat na lokalitu výroby artefaktu (Nagy et al. 2000). V sérii studovaných vzorků byla pouze u vz. č. 14 minoritní přítomnost enstatitu a pyropu, nicméně studium provenience použitých surovin je v případě této DP vzhledem k heterogenitě studovaného souboru vzorků problematické.

Důležitou implikací při určení specifických minerálních asociací v keramice je odhad teplotních podmínek jejího výpalu. Přítomnost důležité součásti keramického těsta – jílových minerálů byla ve studovaných vzorcích minimální, což patrně souvisí s procesy dehydroxylace a dekompozice

krystalové struktury v průběhu výpalu. Přítomnost kaolinu u vzorku č. 8 a vermikulitu ve vzorcích 1 a 8 indikuje nižší teplotu výpalu vzorku (max. 600°C, zejména pro artefakt č. 8). Tato hodnota je srovnatelná s daty prezentovanými v práci Legodi a de Waal 2007, ve které byla analyzována keramika s nízkou teplotou výpalu. Fáze indikující vyšší teplotu výpalu (spinel) byla určena u vzorku č. 15. Jeho výskyt je indikativní pro teploty nad 850°C (Marian et al 2006). Difraktogramy analyzované série vzorků navíc ukazují určitý podíl amorfni hmoty.

10.2 Ramanova mikrospektrometrie

Ramanova spektroskopická analýza série studovaných keramických artefaktů byla zaměřena na detailní analýzu uhlíkaté hmoty. Všechny analyzované vzorky obsahovaly určitou formu UH.

Hodnoty, potřebné k detailní charakteristice UH, vycházející z naměřených spekter, jsou shrnuty v tabulce 6-8.

Pro učení typu UH důležitý Ramanovský pás, odpovídající grafitu (G), měl ve studovaných vzorcích maxima v rozmezí 1582 – 1611 cm^{-1} . Na pozici vrcholu Ramanovského pásu G má vliv celkové uspořádaní vazeb uhlíkatého materiálu. V pracech Ferrari (2002) a Beyssaca (2003) je definován vliv hybridizace vazby sp^2 a sp^3 na pozici maxima pásu G. V případě, čistě grafitického materiálu, odpovídá pozice Ramanovského pásu G vlnočtu $\sim 1585\text{cm}^{-1}$, naopak materiál s minimální uspořádaností uhlíkatých látek a tudíž s převahou sp^3 vazeb má pozici pásu G posunutou k 1610 cm^{-1} , což je v perfektní shodě s naměřenými spektry. Vliv poměrného zastoupení vazby sp^2 a sp^3 na pozici Ramanovského pásu D není v literatuře přesně definován. V sérii měření se pozice pásu D pohybovala od 1351 do 1375 cm^{-1} .

Velmi důležitou hodnotou při charakterizaci UH je pološířka (šířka pásu v polovičním maximu intenzity pásu) a poměr intenzit pásů G a D. Čím více je studovaný materiál grafiticky uspořádanější, tím více má pás G ostřejší charakter a tudíž i velikost pološířky je menší (Wopenka a Pasteris 1993, Jehlička a Bény 1999, Beyssac 2003). Nejmenší hodnota pološířky pásu G v naměřené sérii vzorků byla 21 cm^{-1} u spektra 6d, naopak největší hodnota byla 101 cm^{-1} u spektra 2c. Hodnoty pološířky dokazují, že v sérii vzorků se vyskytují jak vzorky obsahující grafitický uhlík tak amorfni uhlíkaté částice. Podobně jako u pozice maxima Ramanovského pásu D, není velikost hodnoty pološířky pásu D pro charakteristiku UH důležitým parametrem.

Rozdělení výsledků RS do tří skupin reflektuje stupeň uspořádanosti UH. Skupina zahrnující objekty s grafitickým uhlíkem obsahuje artefakty různého staří (vz. č 6 - ml. doba bronzová a vz. č. 17 – středověk). Tato forma uhlíku souvisí s aplikací technologie tuhování při výrobě keramiky.

Ve skupině charakteristické uhlíkem přechodného typu (odpovídající pravděpodobně negrafitizujícímu prekurzoru) jsou také obsaženy vzorky z různých časových období. Při detailnější analýze Ramanovských spekter lze vysledovat velkou podobnost spekter keramických objektů z 20. století (vzorky č. 15, 16, 11, 12).

Vznik UH v keramice

Ve studované keramice by bylo možné uvažovat přibližně tři hypotézy vzniku uhlíkaté hmoty

Hypotéza 1: studovaná uhlíkatá hmota představuje teplotou málo modifikovaný prekurzor, existující v základní hmotě již před výpalem

Hypotéza 2: studovaná uhlíkatá hmota je strukturně přeměněný „koks“ vzniklý karbonizací prekurzoru, existujícího v základní hmotě před výpalem

Hypotéza 3: studovaná uhlíkatá hmota je produktem kondenzace produktů hoření na keramických artefaktech v průběhu chladnutí keramické pece

Yamauchi a Kurimoto (2003) studovali pomocí Ramanovy spektrometrie přeměny, ke kterým dochází při pyrolyze dřeva japonského cedru (*Cryptomeria japonica* D. Don) do teplot 1100°C. Podobné charakteristiky laboratorně získaných koksů byly popsány i jinde (Lespade et al. 1984, Beny-Bassez a Rouzaud 1984), kterými dále byly rozlišeny rozdíly, které jsou charakteristické pro koksy získané z grafitizujících a negrafitizujících prekurzorů.

Ramanova spektra, která byla získána Yamauchim a Kurimotou (2003) studiem pevných pyrolyzátů při teplotách 200 – 400 °C jsou značně podobná spektrům získaným v této diplomové práci: poloha pásů G cca 1565 – 1585 cm^{-1} , poloha pásů D 1360 – 1370 cm^{-1} , pološířka pásů G asi 90 – 150 cm^{-1} , pološířka pásů D cca 200 – 300 cm^{-1} . Pro vznik UH ve vzorcích dřeva je nejpravděpodobnější hypotéza 2. Nicméně s ohledem na odlišnost vzorků keramiky studovaných v této diplomové práci, technologii jejich výroby při které takovýto druh přeměny nebyl doložen, nepředstavuje hypotéza 2 proces vzniku UH v keramice.

S ohledem na postup, který vedl ke vzniku většiny studované keramiky, se zdá nejpravděpodobnější, že většina spekter odpovídá uhlíkaté hmotě vzniklé v/na artefaktech kondenzací kouře vzniklého při výpalu při chladnutí pece a keramiky (tedy postupem navrženým v „Hypotéze 3“).

Odlišnými vzorky keramiky jsou č. 6 a 17. V těchto historických artefaktech RS prokázala přítomnost grafitické UH. Nejpravděpodobnějším zdrojem uhlíku mohou být pravděpodobně zrna grafitu, která byla obsažena ve výchozích surovinách použitých při dekorování keramických objektů.

Využitelnost dalších metod k charakterizaci keramiky

V případě možnosti pořízení práškových vzorků základní hmoty či povrchových partií je třeba zmínit využitelnost dalších metod fyzikálně chemického výzkumu pro určení přítomnosti minerálních fází. Jejich přítomnost může být vhodně využita pro určení teploty výpalu. Jedná se o RTG difrakční analýzu a transmisní elektronovou mikroskopii (TEM).

Ramanova mikrospektrometrie má jistě řadu výhod při řešení problematiky strukturní charakterizace uhlíkaté hmoty *s.l.* přírodních či syntetických vzorků. Lze uvést možnost charakterizace minimálních objemů (ploch) vzorků, snadnost a rychlost získání dat a nedestruktivnost stanovení. Poslední vlastnost je samozřejmě zásadní v oblasti výzkumu historických a uměleckých předmětů, kde není v principu umožněno získat vzorek „odloupntím“ z povrchu apod. Ačkoli sada vzorků keramiky studovaná v této diplomové práci nezahrnovala

vzorokly mimořádné hodnoty, práce ukazuje na možnost nedestruktivní analýzy fragmentů, ev. celých “váz, nádobek, sošek atp.” přímým vložením takových objektů pod objektiv mikroskopu Ramanova mikrospektrometru.

Vedle Ramanovy mikrospektrometrie lze jmenovat další významné metody strukturního studia, které by bylo možno pro zadanou úlohu s výhodou použít, pokud by okolnosti umožnily získat alespoň malý vzorek “odloupnutím”: RTG difrakční analýzu, transmisní elektronovou mikroskopii (TEM). V obou případech se jedná o metody destruktivní, kdy by bylo nezbytné malé množství rozetřít na práškový vzorek.

Informace, které by bylo možno získat RTG difrakční analýzou by mohla vést snáze k výpočtu mezivzrostkové vzdálenosti d_{002} a velikosti krystalů L_c uhlíkaté hmoty. To by bylo značnou výhodou a lze doporučit zejména v případě existence jedné uhlíkaté fáze ve studovaném materiálu. V minulosti (od 70. let) se RTG difrakční analýza ukázala jako velmi výhodnou při charakterizaci struktury grafitických a subgrafitických složek metamorfik. Po okalibrování by se metoda mohla využít hlavně jako vhodný “teploměr výpalu”, při využití získaných strukturních charakteristik a předpokladu ireverzibility karbonizace a grafitizace. Nicméně zmíněné aplikace jsou nad rámec této diplomové práce.

Pomocí metody TEM by bylo možné vizualizovat některé významné aspekty uhlíkaté hmoty a identifikovat odlišné mikrotexturní a strukturní typy uhlíkaté hmoty. Výhody takových studií byly prokázány pro syntetické uhlíky od 80. let 20. století (Oberlin et al. 1980, Rouzaud et al. 1983) i pro uhlíkaté látky metamorfických hornin (Jehlička et al. 2003, Kříbek et al. 1994, Urban 2003). Mikrotexturní charakteristiky by mohly zásadně přispět především k objasnění charakteru organického prekurzoru aplikací poznatků oblasti laboratorní karbonizace (ev. grafitizace). Jak vychází z průkopnických prací Rosalyn Franklin (1950) a jak bylo dobře dokumentováno v pracích Oberlin et al. 1980 grafitizující a negrafitizující prekurzory jsou odlišitelné při studiu charakteristik “koksů” získaných laboratorní pyrolýzou (varianta bez aplikace jakéhokoli tlaku). Vzhledem k tomu, že objekty studované v této diplomové práci jsou zhotoveny anebo vyrobeny výpalem za teplot dosahovaných běžně v keramických pecích nebo v primitivních ohništích, podobnost s laboratorní pyrolýzou jsou nasnadě. Zásadním rozdílem je možnost vyššího zastoupení vzduchu v polních podmínkách, na rozdíl od testovacích podmínek laboratorních pyrolýz, kde je používán inertní N_2 či Ar.

Navazující studie zahrne zpracování sady černé keramiky souborem metod Ramanovy mikrospektrometrie, práškové RTG difrakční analýzy a TEM, tak, aby mohla být prokázána vhodnost výzkumu několika fyzikálními metodami, jejichž informace se navzájem doplní.

11. ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce bylo analyzováno 17 vzorků černé keramiky z území dnešní ČR z různých časových období. Tyto keramické artefakty byly studovány za účelem zhodnocení uhlíkatých forem, které vznikají v černé keramice v průběhu výpalu. Pro stanovení minerálního složení střepů byla použita Rentgenová difrakční analýza, pro studium uhlíkatých fází pak Ramanova mikrospektrometrie. Výsledky obou analytických metod vytvořily komplexní informaci o složení keramického střepu a formě UH.

Dominantní složkou keramického střepu detekovanou pomocí RTG difrakční analýzy, byl křemen a K-živce. Mezi další minerální fáze obsažené v keramické hmotě patří plagioklas, illit a muskovit, minoritně vermikulit, kalcit, goethit, korund, kaolinit, enstatit, granát a spinel. Přítomnost a proporce těchto minerálních fází jsou závislé na lokálních zdrojích surovin. Přítomnost některých minoritních fází koresponduje s teplotou výpalu. Obecně se dá říci, že téměř všechny vzorky byly vypáleny nad teplotu 600°C, kromě vzorku č. 8, u něhož přítomnost kaolinitu indikuje nižší teplotu výpalu. Doplňkově bylo minerální složení studováno i pomocí metody RS (a to konkrétně i vzorků č. 1, 10 a 12). U těchto artefaktů byly zjištěny kromě křemene a byly navíc také anatas a dolomit.

Aplikací metody RS byla získána sada několika desítek spekter, které byly dále kvantifikovány. Jednalo se zejména o tyto parametry: intenzita, pološířka, pozice Ramanovského pásu, plocha pásu, poměr ploch pásů D a G. Na základě těchto parametrů byly definovány tři skupiny s rozdílnými formami UH:

(i) grafitický typ UH (vzorky č. 6, 17): tato skupina je charakterizována následujícími parametry: pološířka pásu G: 20-21, poměr pološířek WD/WG: 1,82-3,42, poměr ploch AD/AG: 0,13-0,3, poměr intenzit ID/IG: 0,08-0,18. Nejvíce uspořádaná forma uhlíku. Jako jeho zdroj sloužila patrně zrna grafitu, která byla obsažena ve výchozích surovinách použitých k dekorování keramických objektů.

(ii) přechodný typ UH (vzorky č. 1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16): tato největší skupina vzorků je charakterizována následujícími parametry: pološířka pásu G: 71-93, poměr pološířek WD/WG: 1,34-2,14, poměr ploch AD/AG: 0,45-1,1, poměr intenzit ID/IG: 0,29-0,64. Jedná se o středně uspořádanou formu uhlíku pocházející z negrafitického prekurzoru. Vznik pravděpodobně souvisí kondenzací kouře obsahujícího grafitické prekurzory na povrchu artefaktů při výpalu a chladnutí keramiky

(iii) amorfní typ UH (vzorky č. 2, 5): tato skupina je charakterizována následujícími parametry: pološířka pásu G: 78-101, poměr pološířek WD/WG: 1,1-1,64, poměr ploch AD/AG: 1,11-1,37, poměr intenzit ID/IG: 0,68-0,9. Jedná se o nejméně uspořádanou uhlíkatou fázi, jejíž vznik souvisí s přítomností negrafitického prekurzoru. Proces vzniku uhlíku byl pravděpodobně analogický s procesem popsáním ve skupině (ii).

RS představuje nedestruktivní metodu s minimálními nároky na přípravu vzorků, která je využitelná při analýze keramických objektů jako užitečný nástroj k identifikaci UH nebo minerálního složení. Případné další aplikace RS v oblasti keramiky (např. závislost UH na stupni výpalu, přibližné určení stáří vzorku aj.) zůstávají stále otevřenými otázkami, které by rozhodně bylo vhodné v dalším výzkumu zodpovědět.

POUŽITÁ LITERATURA

Bernard J.H., Rost R., Bernardová E., Bernardová E., Breiter K., Kašpar P., Lang M., Metelka K., Novák F., Rost J., Řídkošil T., Slivka D., Ulrych J., Vrána S. 1992. Encyklopedický přehled minerálů. Academia, Praha, 701 str.

Bény-Bassez C. and Rouzaud J. N. 1985 Characterization of carbonaceous matter by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectrometry. *Scanning Electron Microsc.* 1, 119-132.

Beysac O., Goffe B., Chopin C, Rouzaud J.N. 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. metamorphic Geol.*, 20, 859–871

Beysac O., Goffe B, Petit J.P., Froigneux E., Moreau M., Rouzaud J.N. 2003 On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 59 2267-2276

Clark R.J.H., Wang Q., Correia A., 2007. Can the Raman spectrum of anatase in artwork and archaeology be used for dating purposes? Identification by Raman microscopy of anatase in decorative coatings on Neolithic (Yangshao) pottery from Henan, China *Journal of Archaeological Science* 34 1787-179

Colomban P., Liem N.Q., Sagon G., Tinh H.X., Hoành T.B., 2003. Microstructure, composition and processing of 15th century Vietnamese porcelains and celadons. *Journal of Cultural Heritage* 4 187–197

Colomban P., 2004. Raman spectrometry, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses. *Appl. Phys. A* 79, 167–170,

Colomban P., Tournie A., Bellot-Gurlet I., 2006. Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: a tentative differentiation guide *J. Raman Spectrosc.* 37: 841–852

Edwards H.G.M., Chalmers J.M., 2005. *Raman Spectroscopy in archeology and art history*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 476 str

Ferrari A.C. 2002. Determination of bonding in diamond-like carbon by Raman spectroscopy, *Diamond and Related Materials* 11 1053–1061

Gregerová, M., 1996. *Petrografie technických hmot*. Masarykovy univerzity v Brně, Brno, 139 str.

Hanykýř V., Kutzendörfer J., 2008. *Technologie Keramiky*. Silikátový svaz, Praha, 387 str

Hložek M., 2008. *Encyklopedie moderních metod v archeologii – archeometrie*, Libri, Praha, 230 str.

Chvátal M., 2002. *Mineralogie pro 1. ročník- krystalografie*, Univerzita Karlova v Praze – nakladatelství Karolinum, Praha, 169 str

Jehlička J.; Bény, C. 1992 Application of Raman microspectrometry in the study of structural changes in Precambrian kerogens during regional metamorphism. *Org.Geochem.*, 18, 211 - 213

Jehlička, J.; Bény, C.; Rouzaud, J.-N. 1997. Raman microspectrometry of accumulated non-graphitized solid bitumens. *J. Raman Spectrosc.*, 28, 717-724

- Jehlička, J.; Urban, O.; Pokorný, J. 2003 Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochim. Acta A.*, 59, 2341-2352
- Kříbek, B., Hrabal, J., Landais, P., Hladikova, J., 1994. The association of poorly ordered graphite, coke and bitumens in greenschist facies rocks of the Ponickla Group, Lugicum, Czech Republic: the result of graphitization of various types of carbonaceous matter. *Journal of Metamorphic Geology*, 12, 493–50.
- Legendre A., 2001. Uhlíkaté materiály, Informatorium, Praha, 173 str.
- Legodi M. A., de Waal D., 2007. Raman spectroscopic study of ancient South African domestic clay pottery, *Spectrochimica Acta Part A* 66 135–142
- Lespade, P., Marchand, A., Couzi, M., Cruege, F., 1984. Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. *Carbon*, 22, 37 5-385
- Maritan L., Nodari L., Mazzoli C., Milano A., Russo U., 2006. Influence of firing conditions on ceramic products: Experimental study on clay rich in organic matter *Applied Clay Science* 31 1–15
- Nagy S., Kuzmann E., Weiszburg T., Gyökeres-Tóth M., Riede M. 2000. Oxide Transformation during preparation of black pottery in Hungary. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 246, 91-96
- Nakamizo M., Kammereck R., Walker P.L. ,1974. Laser Raman studies on carbons. *Carbon*, 12, 259-267
- Nekuda V.- Reichertová K. 1968: Středověká keramika v Čechách a na Moravě. Moravské muzeum Brno, Brno, 462str
- Němcová I., Čermáková L., Rychnovský P., 2004. Spektrometrické analytické metody I. vydala Univerzita Karlova, Karolinum, Praha, 166 str.
- Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y., 1978. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *Journal of Raman Spectroscopy* 7, 321e324
- Oberlin A., Boulmier J.L., Villey M. 1980 Electron microscopic study of kerogen microtexture: Selected criteria for determining the evolution path and evolution stage ofkerogen. In B. Durand, Ed., *Kerogen-Insoluble organic matter from sedimentary rocks*, p. 191-241. Editions Technip, Paris
- Pasteris J. D. ,Wopenka B., 1991. Raman spectra of graphite as indicators of degree of metamorphism. *Canadian Mineralogist* 29, 1–9.
- Roberts S., Sofaer J., Kiss V., 2008. Characterization and textural analysis of Middle Bronze Age Transdanubian inlaid wares of the Encrusted Pottery Culture, Hungary: a preliminary study. *Journal of Archaeological Science* 35 322-330
- Rouzaud J .N., Oberlin A., Beny-Bassez C. .1983 Carbon films Structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy. *Solid Films*, 105,7 5-96
- Sklenář K.,Sklenářová Z.,Slabina M., 2002. Encyklopedie pravěku v Čechách, na Moravě a ve Slezku. Libri, Praha, 428 str
- Striova J., Lofrumento C. Zoppi A., Castellucci E.M 2006. Prehistoric Anasazi ceramics studied by micro-Ramanspectroscopy. *J. Raman Spectrosc.*; 37: 1139–1145

Tschegg C, Ntaflos T., Hein I., 2009. Thermally triggered two-stage reaction of carbonates and clay during ceramic firing — A case study on Bronze Age Cypriot ceramics, *Applied Clay Science* 43. 69–78

Tuinstra F., a Koenig J.L. 1970 Raman spectrum of graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53, I 126-1 130.

Urban O., Jehlička J., Pokorný J. Rouzaud J.N., 2003. Influence of laminar flow on preorientation of coal tar pitch structural units: Raman microspectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A* 59 2331-2340

Vacík J., Barthová J., Pacák J., Strauch B., Svobodová M., Zemánek F., 1995. *Přehled středoškolské chemie, SPN-pedagogické nakladatelské, Praha, 365 str.*

van der Weerd J., Smith G.D., Firth S., Clark R.J.H, 2004. Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy. *Journal of Archaeological Sc.* 31 1429-1437

Velde B., Druc I.C., 1999. *Archaeological ceramic materias: origin and utilization. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 342 str.*

Vondrušková A., Vondruška V., 1988. *Tradice lidové tvorby. Artia, Praha, 192 str*

Weiss G., 2007. *Keramika umění z hlíny. Grada Publishing, Praha 2007, 256 str*

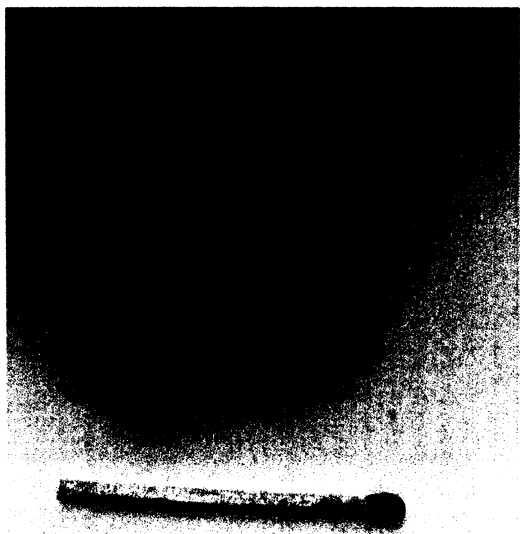
Wopenka B. Pasteris J. D., 1993. Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, 78, 533–557

Yui T.-F., Huang, E., Xu, J., 1996. Raman spectrum of carbonaceous material: a possible metamorphic grade indicator for low-grade metamorphic rocks. *Journal of Metamorphic Geology*, 14, 115–124.

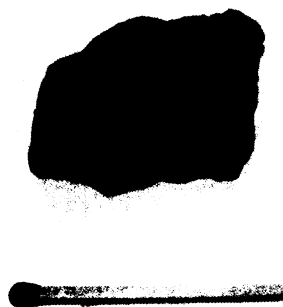
Zhu J., Shan J., Qiu P., Qin Z., Wang Ch., He D., Sun B., Tong P., Wu S., 2004. The multivariate statistical analysis and XRD analysis of pottery at Xigongqiao site *Journal of Archaeological Science* 31 1685-1691

Žíla K., 2005. *Průvodce keramika, Grada Publishing, Praha, 132 str.*

PŘÍLOHA I FOTOGRAFIE STUDOVANÝCH VZORKŮ



vzorek 2



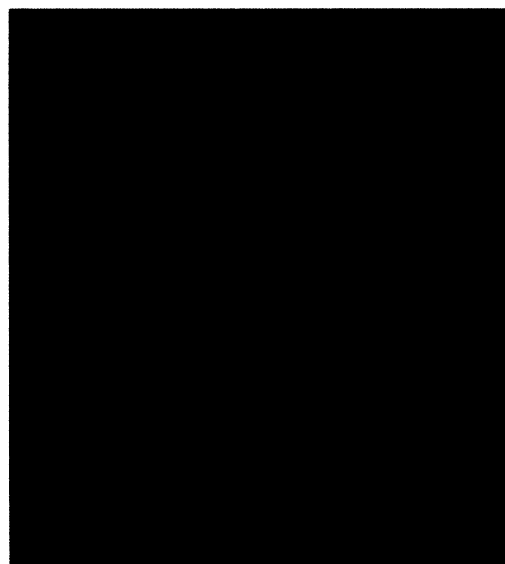
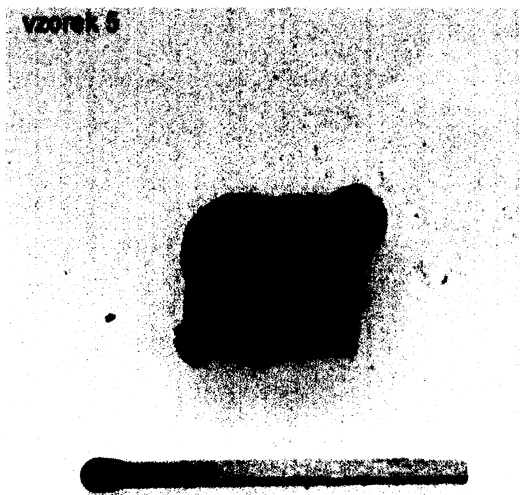
vzorek 3

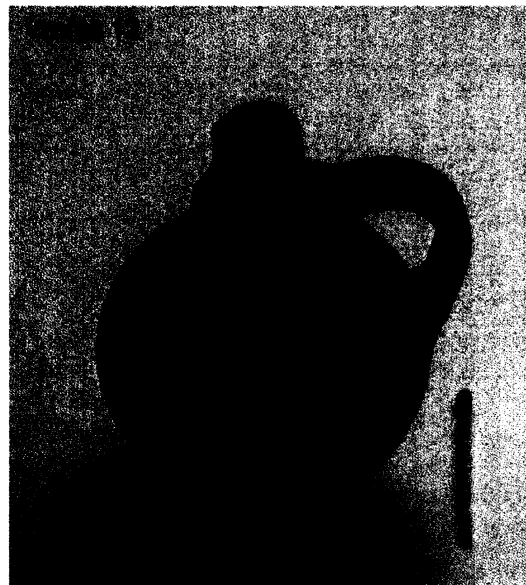
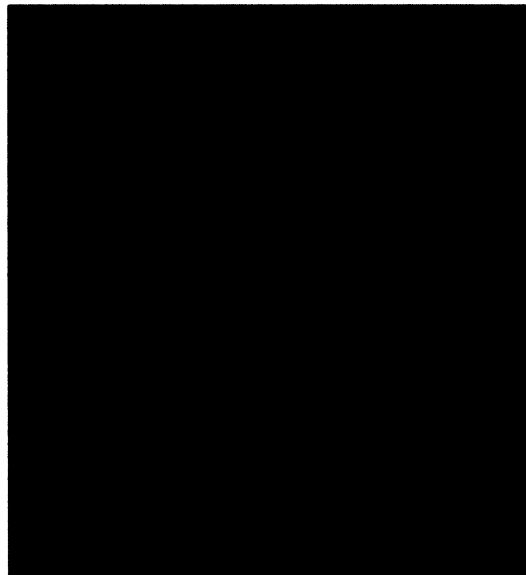
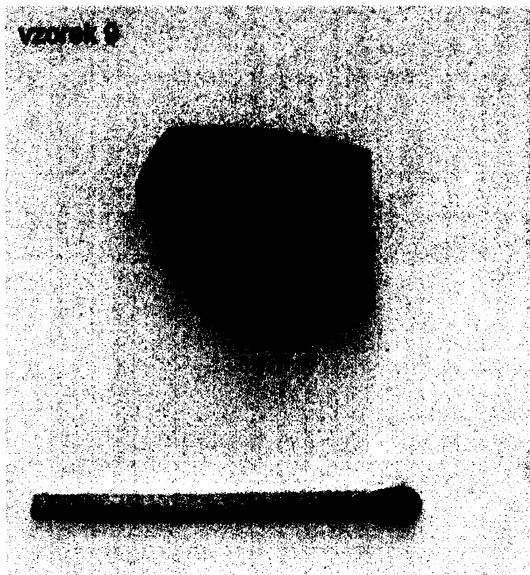
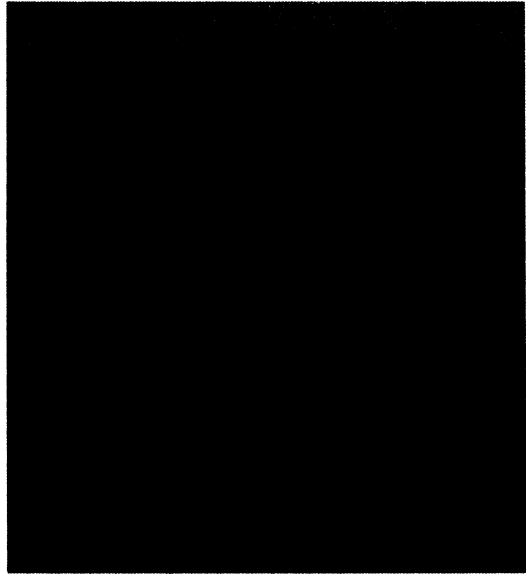


vzorek 4



vzorek 5

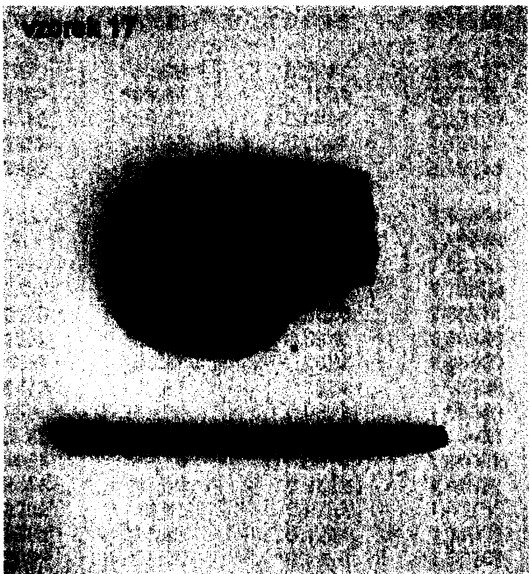
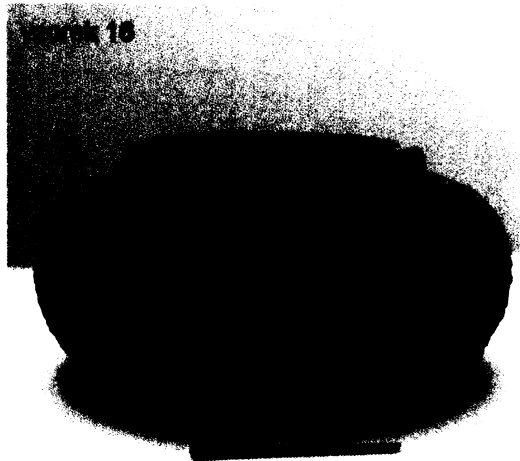
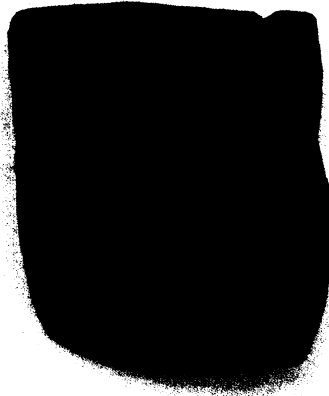




vzorek 13



vzorek 14



PŘÍLOHA II REPREZENTATIVNÍ DIFRAKTOGRAM VZORKU 7

Charles University in Prague – Faculty of Science, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Albertov 6, 128 43 Prague 2

analyst: Petr Drahota, tel. 22195 1516, fax. 22195 1496, e-mail: drahota@mail.natur.cuni.cz

equipment: X'Pert Pro, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands

software: X'Pert HighScore 1.0d, PANalytical B.V., Almelo, the Netherlands

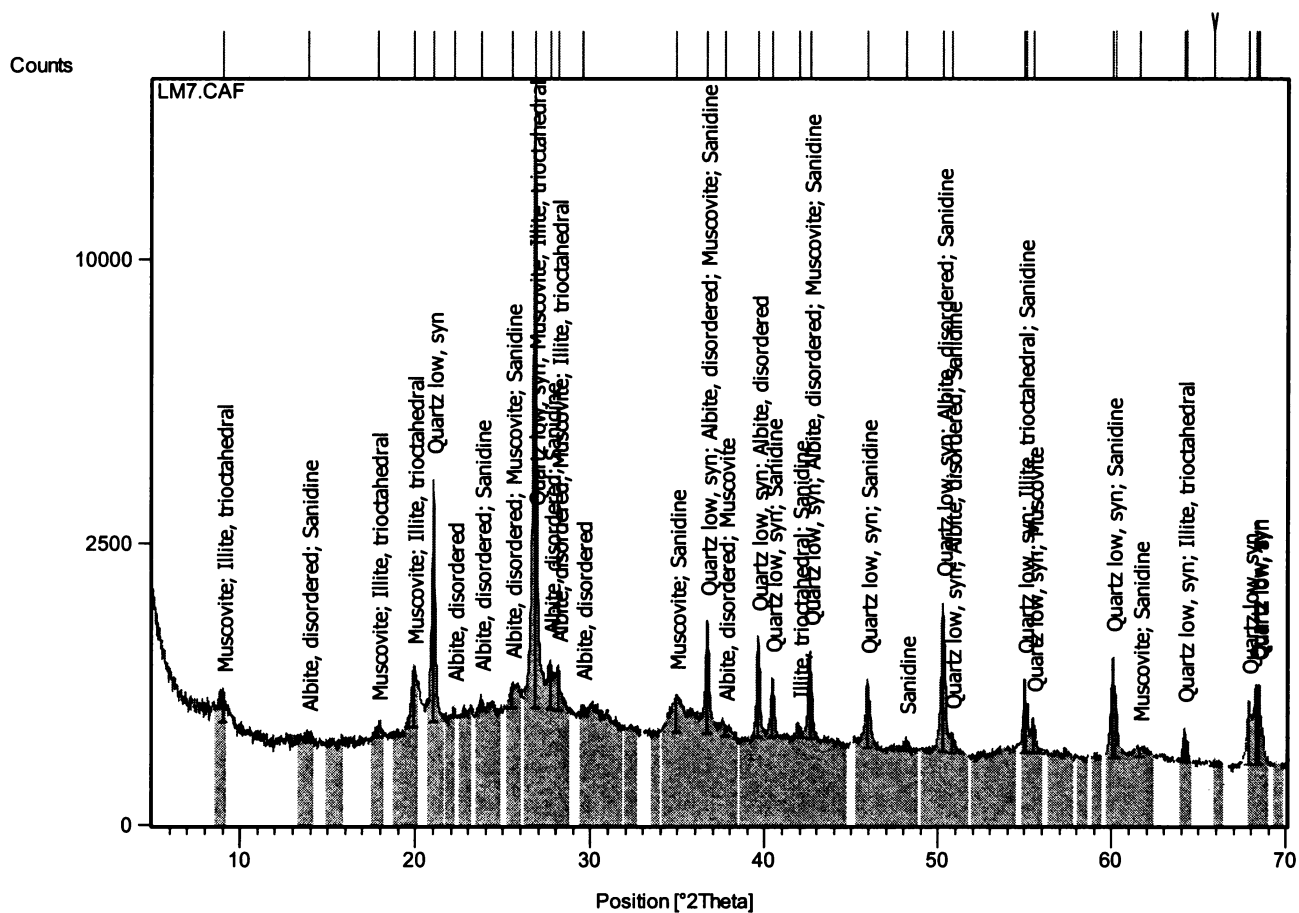
Measurement Conditions:

Sample Identification	LM7
Measurement Date / Time	3.7.2009 1:38:00
Operator	Administrator
Raw Data Origin	XRD measurement (*.XRDML)
Scan Axis	Gonio
Start Position [°2Th.]	5,0080
End Position [°2Th.]	70,1520
Step Size [°2Th.]	0,0170
Scan Step Time [s]	149,8600
Scan Type	Continuous
PSD Mode	Scanning
PSD Length [°2Th.]	2,12
Offset [°2Th.]	0,0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [°]	0,5000
Specimen Length [mm]	10,00
Measurement Temperature [°C]	25,00
Anode Material	Cu
Generator Settings	40 kV, 30 mA
Goniometer Radius [mm]	240,00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	100,00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

Peak List:

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Tip width [°2Th.]	Matched by
9,0599	166,71	0,5353	9,76116	0,99	0,5440	00-002-0058; 00-009-0343
13,8820	17,33	0,1500	6,37944	0,10	0,1250	00-010-0393; 00-019-1227
17,8684	57,83	0,4015	4,96417	0,34	0,4080	00-002-0058; 00-009-0343
19,8993	454,78	0,2007	4,46188	2,69	0,2040	00-002-0058; 00-009-0343
21,0255	3392,86	0,1004	4,22536	20,09	0,1020	01-083-2466
22,1494	60,08	0,2007	4,01345	0,36	0,2040	00-010-0393
23,7135	81,04	0,2007	3,75216	0,48	0,2040	00-010-0393; 00-019-1227
25,5118	175,51	0,2676	3,49160	1,04	0,2720	00-010-0393; 00-002-0058; 00-019-1227
26,7966	16891,67	0,1004	3,32703	100,00	0,1020	01-083-2466; 00-002-0058; 00-009-0343
27,6809	415,88	0,1338	3,22272	2,46	0,1360	00-010-0393; 00-019-1227
28,1281	362,12	0,1338	3,17249	2,14	0,1360	00-010-0393; 00-002-0058; 00-009-0343
29,5473	64,23	0,2007	3,02326	0,38	0,2040	00-010-0393
34,9381	246,78	0,4684	2,56816	1,46	0,4760	00-002-0058; 00-019-1227
36,6932	1042,25	0,0669	2,44925	6,17	0,0680	01-083-2466; 00-010-0393; 00-002-0058; 00-019-1227
37,7321	55,09	0,5353	2,38417	0,33	0,5440	00-010-0393; 00-002-0058
39,6164	869,34	0,1004	2,27500	5,15	0,1020	01-083-2466; 00-010-0393
40,4316	435,52	0,0836	2,23100	2,58	0,0850	01-083-2466; 00-019-1227
41,9333	78,08	0,2007	2,15451	0,46	0,2040	00-009-0343; 00-019-1227
42,5952	711,33	0,0836	2,12255	4,21	0,0850	01-083-2466; 00-010-0393; 00-002-0058; 00-019-1227
45,9365	483,47	0,1171	1,97564	2,86	0,1190	01-083-2466; 00-019-1227
48,1637	50,25	0,2007	1,88936	0,30	0,2040	00-019-1227
50,2669	1390,24	0,1171	1,81513	8,23	0,1190	01-083-2466; 00-010-0393; 00-019-1227
50,8106	93,52	0,2007	1,79698	0,55	0,2040	01-083-2466; 00-010-0393; 00-019-1227
55,0039	500,27	0,1020	1,66811	2,96	0,0850	01-083-2466; 00-009-0343; 00-019-1227
55,1562	302,24	0,0816	1,66800	1,79	0,0680	
55,4557	194,87	0,1632	1,65559	1,15	0,1360	01-083-2466; 00-002-0058
60,0773	735,87	0,1224	1,53880	4,36	0,1020	01-083-2466; 00-019-1227
60,2595	389,90	0,0612	1,53840	2,31	0,0510	
61,6025	44,03	0,6528	1,50431	0,26	0,5440	00-002-0058; 00-019-1227
64,1659	169,74	0,0816	1,45026	1,00	0,0680	01-083-2466; 00-009-0343
64,3436	97,58	0,0612	1,45027	0,58	0,0510	
65,8259	19,11	0,9792	1,41765	0,11	0,8160	
67,8583	374,96	0,1224	1,38005	2,22	0,1020	01-083-2466
68,2605	495,05	0,1020	1,37290	2,93	0,0850	01-083-2466
68,4580	493,94	0,1020	1,36941	2,92	0,0850	01-083-2466

Analyze View:



Pattern List:

Visible	Ref. Code	Score	Compound Name	Chemical Formula	Scale Factor	Displacement [°2Th.]	RIR	SemiQuant [%]
*	01-083-2466	64	Quartz low, syn	Si O2	0,542	0,000	3,170	-
*	00-010-0393	40	Albite, disordered	Na (Si3 Al) O8	0,029	0,000	0,000	-
*	00-002-0058	18	Muscovite	H2 K Al3 Si3 O12	0,084	0,000	0,000	-
*	00-009-0343	25	Illite, trioctahedral	K0.5 (Al , Fe , Mg)3 (Si , Al)4 O10 (O H)2	0,142	0,000	0,000	-
*	00-019-1227	30	Sanidine	(K , Na) (Si3 Al) O8	0,015	0,000	0,000	-