

MINERALOGICAL EXAMINATION OF GRAPHITE (?) POTTERY. EXAMPLE – VALLEY SETTLEMENT IN THUNAU AM KAMP, LOWER AUSTRIA.

Badania mineralogiczne ceramiki grafitowej (?) Przykład – stanowisko dolinne w Thunau am Kamp, Dolna Austria

Maciej Pawlikowski Maciej Karwowski***

**/ AGH-Univ. Science and Technology, Cracow, Poland: mpawlik@agh.edu.pl,*

***/ University of Vienna, Austria: maciej.karwowski@univie.ac.at*

Abstract

This article presents the results of mineralogical and petrographical research of so called graphite pottery. The La Tène culture pottery samples from the valley settlement in Thunau am Kamp were tested. Stereoscopic, polarized and Raman microscopy methods were used in the studies. In addition to examination of graphite from archaeological pottery, Carboniferous Age coal was tested as a potential additive in the La Tène culture pottery masses. Studies were also carried out on graphites from a Bohemian deposit in Český Krumlov, not far from the La Tène culture settlement area of Lower Austria. Another examination included contemporary pottery masses made from local raw materials with natural carbon additives, fired at 750° C in both oxidizing and reducing atmosphere.

It was determined that the studied pottery contains coal (probably from Carboniferous Age), not graphite. Due to firing of pottery in reducing atmosphere, it did not burn and did not turn into graphite. "Counterfeit" ceramic pots have been found at the site of Thunau, with only a dark surface layer containing a carbon additive.

Key words: mineralogy, pottery, graphite

Streszczenie

Artykuł prezentuje wyniki badań mineralogicznych i petrograficznych ceramiki grafitowej. Wykonano badania próbek ceramiki kultury lateńskiej pochodzących ze stanowiska dolinnego w Thunau am Kamp w Dolnej Austrii. Oprócz badań grafitu (?) z ceramiki archeologicznej wykonano badania węgla kamiennych wieku karbońskiego jako potencjalnego dodatku do mas garncarskich kultury lateńskiej. Wykonano także badania grafitów z czeskiego złoża w Czeskim Krumlovie. Przeprowadzono także badania współczesnych mas garncarskich wykonanych z dodatkami węgla, które to masy wypalono w 750° C zarówno w utleniającej jak i redukcyjnej atmosferze. W badaniach stosowano metody mikroskopii stereoskopowej, polaryzacyjnej jak też mikroskopii ramanowskiej.

Słowa kluczowe: mineralogia, ceramika, grafit

Wprowadzenie

Archeologiczna kultura lateńska – utożsamiana przez wielu badaczy z osadnictwem starożytnych Celtów – obejmowała w późnym okresie żelaza znaczne obszary kontynentalnej Europy. Pomimo, że w obrębie tej kultury wyróżnić można wiele silnie zróżnicowanych grup lokalnych, to równolegle wskazać można na cały szereg wspólnych cech kulturowych. Za jedną z takich ponadregionalnych cech kultury lateńskiej uważany jest zwyczaj dodawania mineralnego grafitu do mas ceramicznych wykorzystywanych do produkcji naczyń. Tak wykonane naczynia szczególnie charakterystyczne były dla środkowych i wschodnich obszarów kultury lateńskiej.

Przedmiotem przeprowadzonych badań – realizowanych w ramach projektu finansowanego przez Fundację Nauki Austriackiej (FWF, projekt nr P27057) – były znaleziska ceramiczne pochodzące z dolinnej osady kultury lateńskiej w Thunau am Kamp w Dolnej Austrii. Osada ta stanowi element kompleksu osadniczego, w którego skład wchodzi także druga, wyżyna osada położona na wzgórzu Schanzberg. W wyniku wieloletnich prac wykopaliskowych na obu osadach stwierdzono obecność śladów osadnictwa kultury lateńskiej. Datowane są one głównie na późny okres lateński, czyli drugą połowę II w. i pierwszą połowę I w. przed Chrystusem.

Przeprowadzone w latach 2016-2017 w Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie badania mineralogiczne wykazały występowanie w badanym zbiorze

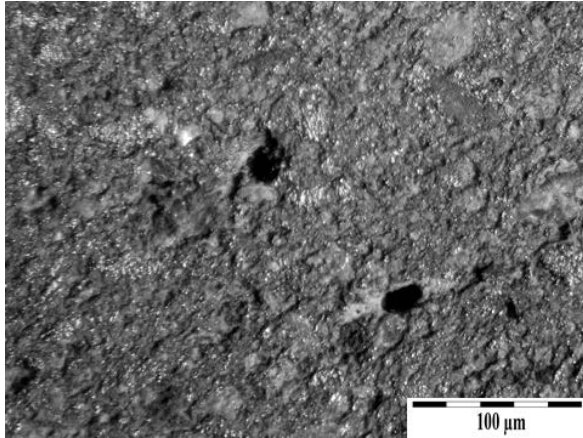
naczyń ceramicznych, wykonanych zarówno z lokalnych surowców zawierających domieszki lokalnych skał, jak też wykonanych z surowców innych - najpewniej nie lokalnych. Ceramika "lokalna" zawiera zazwyczaj bogatą domieszkę grubszych okruchów różnego rodzaju skał oraz ziaren o wyglądzie grafitu (Fot. 1). Powoduje to, że ma ona charakterystyczną ciemną barwę, a w archeologicznej literaturze zazwyczaj określana jest jako "grafitowa". Ceramika wykonana z surowców innych, niż lokalne posiada przeważnie jaśniejsze zabarwienie. Widoczna jest w niej domieszka drobnoziarnista, a zawartość w niej okruchów grafitu (?) jest niewielka. Przeprowadzone badania wykazały także, że niektóre naczynia "nie lokalne" pokrywane były ciemną warstwą, co w pewnym sensie upodabniało je do produktów "lokalnych".



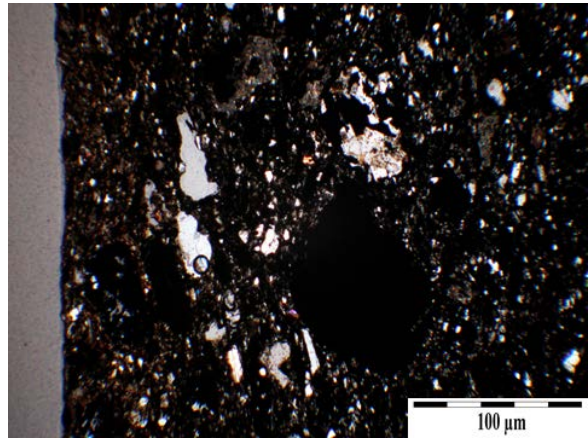
Fot 1 Archeologiczne stanowisko w Thunau. Makro fotografie fragmentów naczyń z grafitem (?) przeznaczonych do prezentowanych badań.

Wyniki badań

Obserwacje prowadzone zarówno przy pomocy mikroskopu stereoskopowego jak i mikroskopu polaryzacyjnego ujawniły (Fot, 2, 3) w ceramice archeologicznej wykonanej z miejscowych surowców bogatą domieszkę czarnych okruchów o wyglądzie grafitu (?), węgla (?). Ponieważ jednoznaczna identyfikacja tych małych, czarnych okruchów obiema metodami okazała się niepewna wykorzystując spektroskopie Ramana wykonano analizy czarnych ziarn (fig. 1 , 2A). Otrzymane widma ramanowskie (Fig. 1 (B), Fig, 2 (B) dowodzą, że czarne ziarna barwiące masę camiczną obu naczyń są słabo krystaliczne i ich wewnętrzna struktura atomowa jest niemal nieuporzadkowana.



51 a

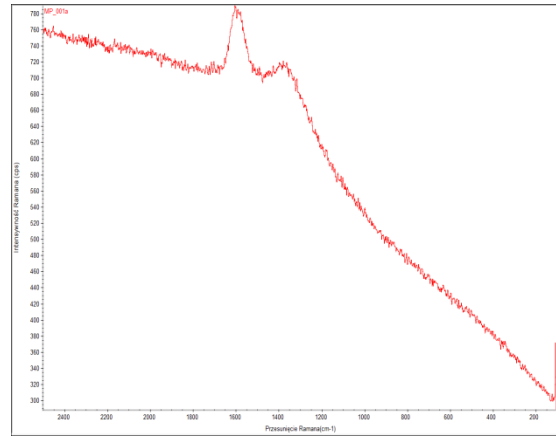


51 b

Fot. 2 Naczynie nr 51. Obraz struktury mas garncarskich z czarnymi ziarnami grafitowymi . 51a - lupa binokularna, B - mikroskop polaryzacyjny, polaroidy X.

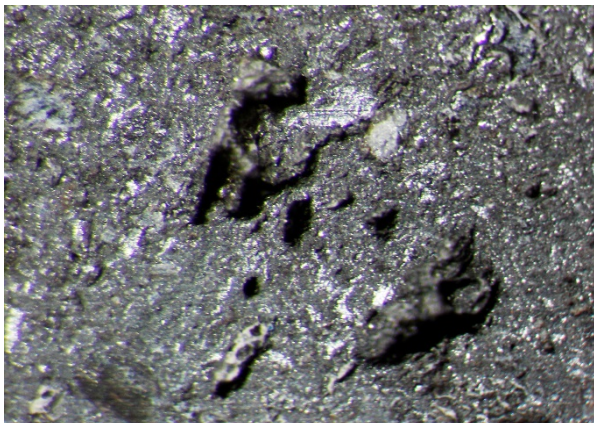


A

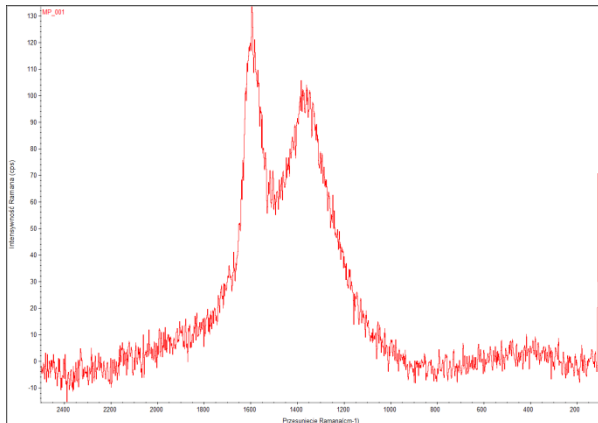


B

Fig. 1 A - Mikrofotografia ziarna grafitowego (?) z ceramiki nr 51. B – widmo spektroskopii ramana ziarna pokazanego na fot A.



A



B

Fig. 2 A - Mikrofotografia ziarna grafitowego (?) z ceramiki nr 53. B – widmo spektroskopii ramana ziarna pokazanego na fot A.

W związku z powyższymi badaniami poddano współczesną ceramikę, którą wykonano w lokalnej pracowni ceramicznej z miejscowego surowca znajdującego się w pobliżu stanowiska archeologicznego. Po jej wypaleniu w temperaturze zbliżonej do temperatury wypału ceramiki archeologicznej wykonano z niej szlif mikroskopowy. Następnie badano ją przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego identycznie jak ceramikę archeologiczną. Otrzymane wyniki wskazują, że masa ceramiczna jest droboziarnista i zawiera również czarne ziarna (węglu?, grafitu?) które znajdują się w surowcu i nie były tendencyjnie dodawane do masy ceramicznej (Fot. 3A). Sugeruje to, że w lokalnych surowcach ilastych znajduje się naturalna domieszka czarnych ziarn (węglu?, grafitu?). Oznacza to, że nie musiały być one dodawane tendencyjnie do mas garncarskich. Jednak po wykonanych badaniach otrzymane wyniki nadal nie rozstrzygnęły czy czarne ziarna w ceramice to węgiel czy grafit. Otrzymane widmo Ramana z tych czarnych ziarna ma identyczny charakter jak widmo węgla kamiennego i ziarn z ceramiki archeologicznej (Fig. 3 B)

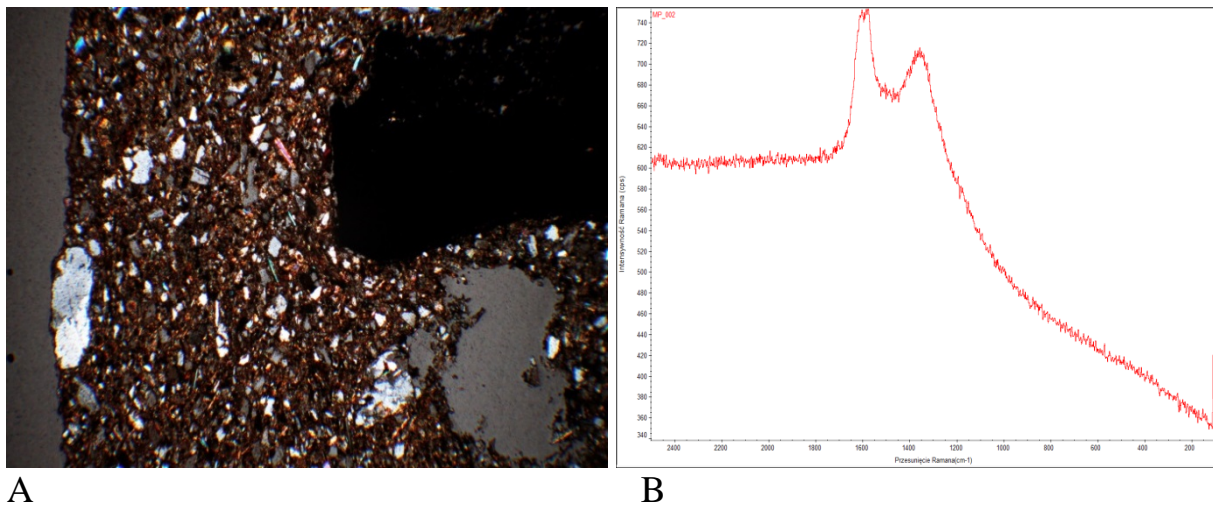


Fig. 3 A - mikrofotografia masy ceramicznej współczesnej ceramiki zawierającej czarne ziarna karbońskiego węgla kamiennego. B – widmo spektroskopii Ramana czarnego ziarna pokazanego na fot A.

Badania karbońskiego węgla kamiennego (nie wygrzewanego)

W związku z otrzymanymi wynikami badań czarnych ziarn z węgla wykonano dodatkowe badania mineralogiczne typowego karbońskiego węgla kamiennego oraz grafitu ze złoża grafitowego w Czeskim Krumlowie. Otrzymane wyniki porównano z badaniami czarnych ziarn znajdujących się w masach ceramicznych ceramiki archeologicznej.

Badania węgla kamiennego obejmowały spektroskopie Ramana oraz dyfraktometrię rentgenowska. Widmo spektroskopii Ramana okazało się bardzo zbliżone do widma otrzymanego z czarnych ziarn występujących w ceramice archeologicznej (Fig. 4 A,B) i równocześnie zupełnie inne od widma Ramana z Cieskiego Krumlova (Fig. 6 A, B).

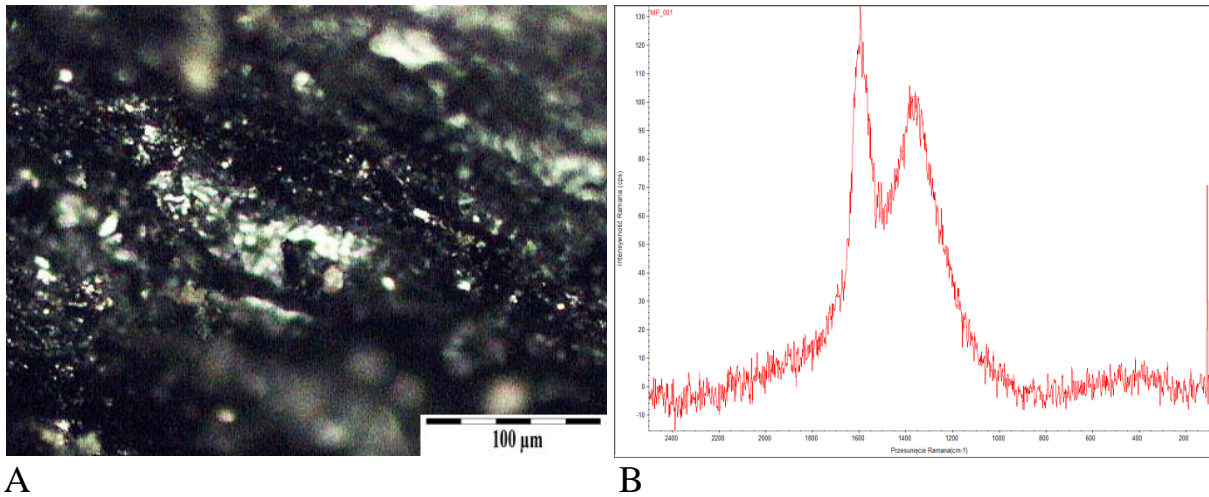


Fig. 4 A - Mikrofotografia ziarna karbońskiego węgla kamiennego. B – widmo spektroskopii Ramana ziarna pokazanego na fot A.

Fazowa analiza dyfraktometryczna wykazała, że zarówno naturalny węgiel kamienny jak i czarne ziarna wydzielone z ceramiki archeologicznej mają jednakowe dyfraktogramy (Fig. 5), które są zupełnie odmienne od dyfraktogramu rentgenowskiego naturalnego grafitu (Fig. 7).

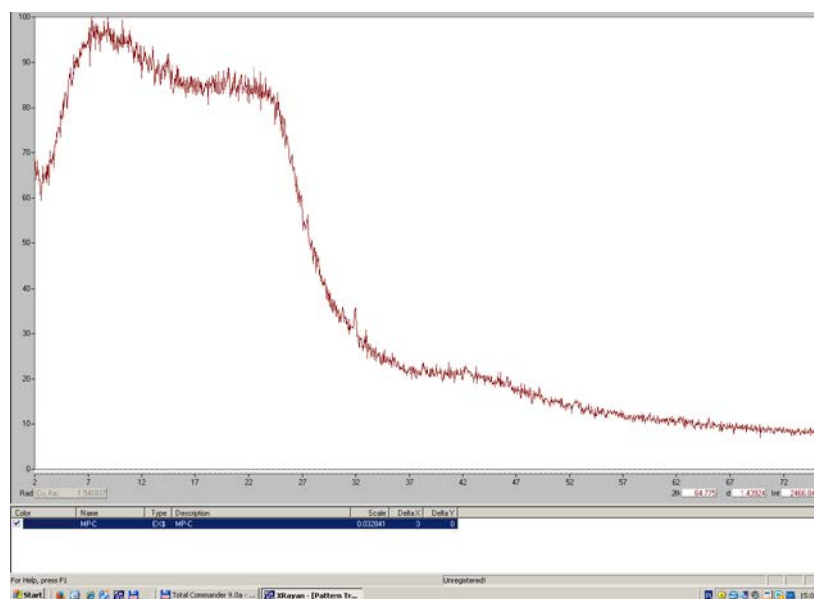


Fig. 5 Dyfraktogram rentgenowski węgla kamiennego dodanego do współczesnej masy ceramicznej, która wypalano w redukcyjnych warunkach laboratoryjnych.

Po wypaleniu z tych wygrzanych węgielków otrzymano niemal identyczny dyfraktogram rentgenowski. Dowodzi to, że wygrzenie węgla w 700°C nie spowodowało jego grafityzacji.

Badania wykonane na przykładowym graficie (Fig. 6 A) z Czeskiego Krumlova dowodzą, że w przeciwieństwie do ziarn węgla kamiennego daje on typowe widmo Ramana (Fig. 6B) i czytelna dyfrakcje rentgenowska z najintensywniejszym refleksem o wartości $d_{hkl} = 3,35 \text{ \AA}$ (Fig. 7).

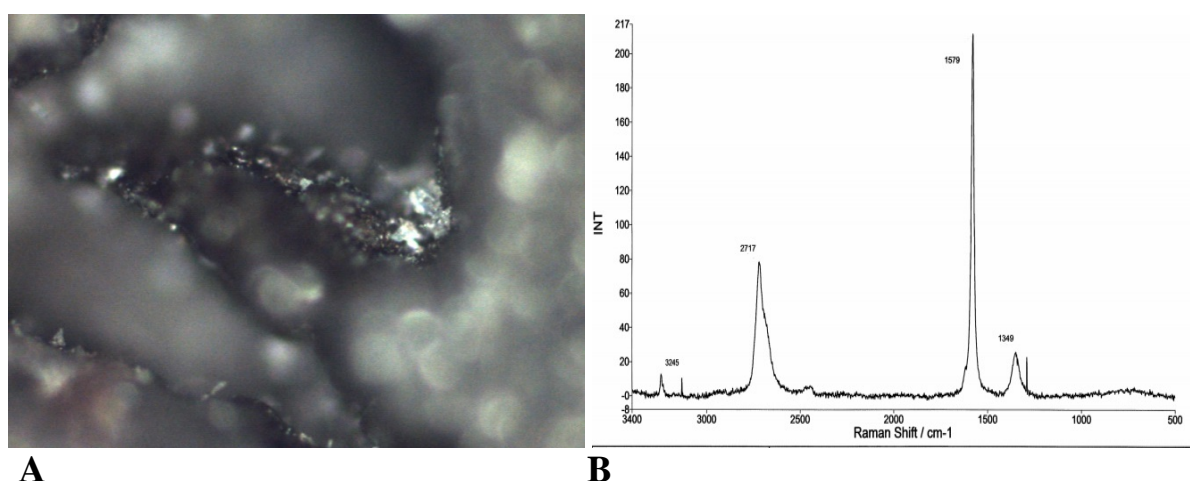


Fig. 6 A – mikrofotografia grafitu z Czeskiego Krumlova, B – widmo Ramana grafitu z Czeskiego Krumlova

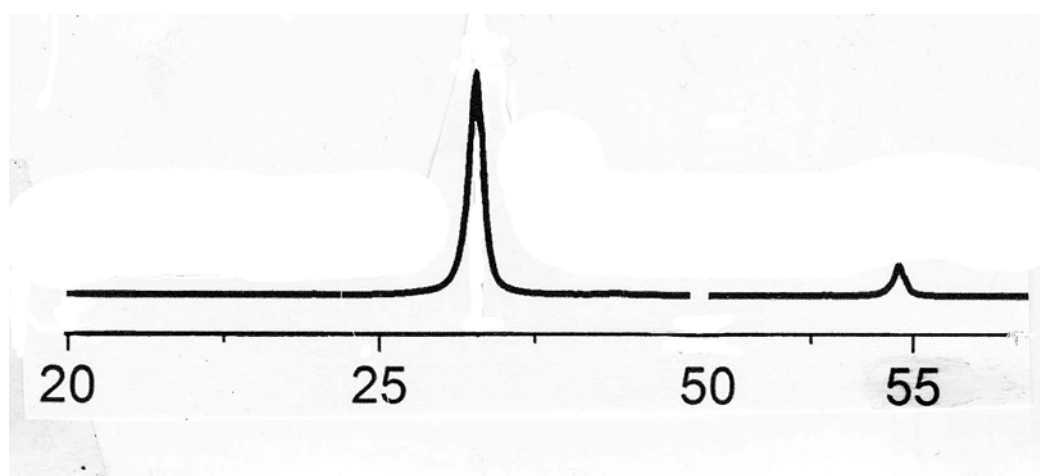


Fig. 7 Dyfraktogram rentgenowski naturalnego grafitu o uporządkowanej strukturze. $d_{100} = 3,35 \text{ \AA}$, 2θ .

Badania ceramiki wykonanej z surowca z dodatkiem węgla (wypał w warunkach utleniających i redukujących)

Po otrzymaniu powyższych wyników dodatkowo uformowano małe cegielki masy ceramicznej z dodatkiem pokruszonego węgla kamiennego i wypalono je w warunkach utleniających i redukcyjnych (Fig. 8 A, B, C, D).

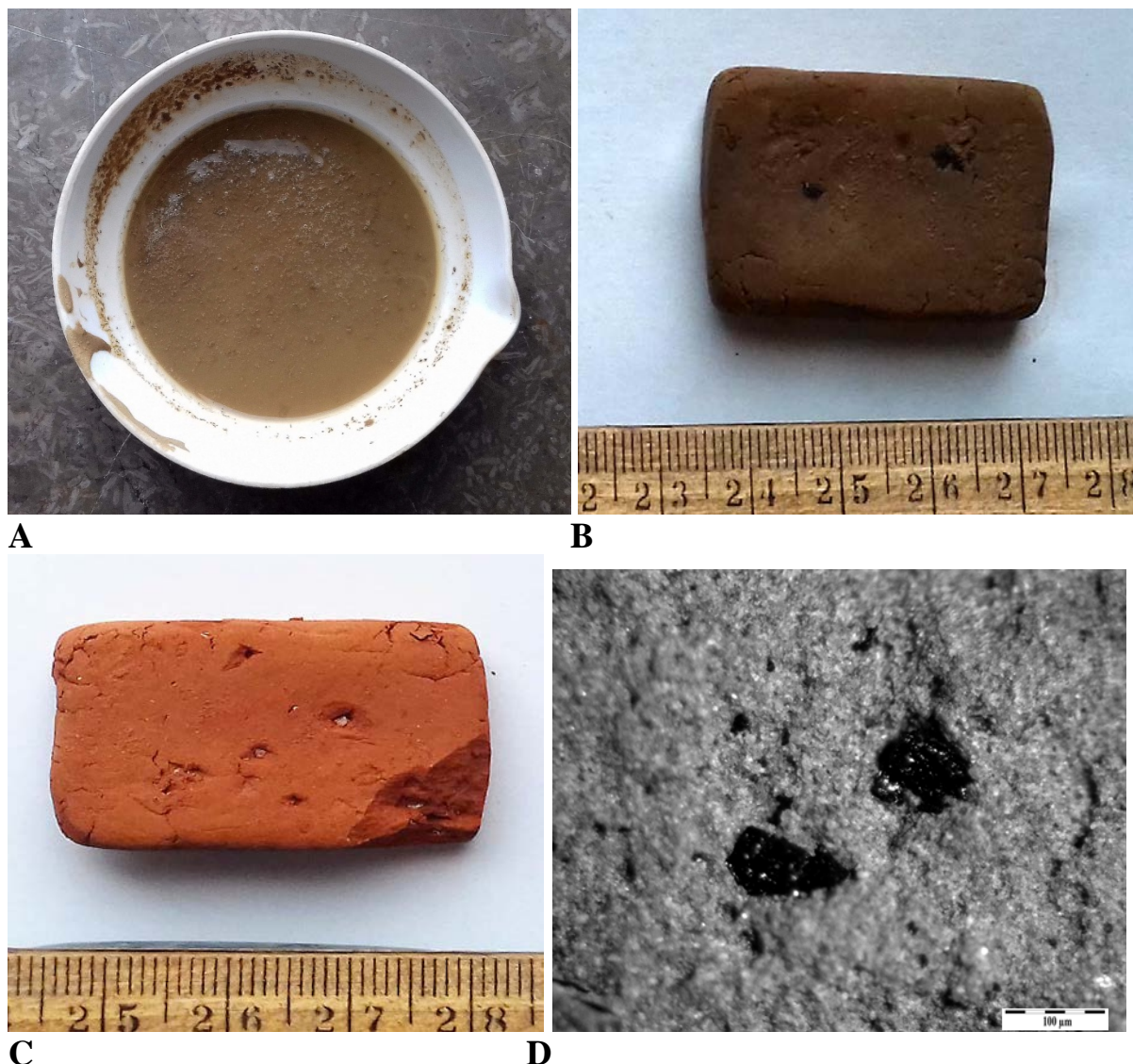


Fig. 8 A – rozlany surowiec przeznaczony do wykonania eksperymentu (w parownicy). B – „cegielka” wykonana z surowca z dodatkiem pokruszonego węgla (przed wypalaniem), C - „cegielka” wykonana z surowca z dodatkiem pokruszonego węgla (po wypalniu w atmosferze utleniającej), D – Obraz mikroskopowy ceramiki wykonanej surowca (Fot. 6A) z dodatkiem pokruszonego węgla (po wypalniu w atmosferze redukcyjnej). Widoczne

niespalone węgielki o cechach morfologicznych indetycznych z ziarnami występującymi w ceramice archeologicznej ze stanowiska Thunau.

Otrzymane wyniki dowodzą, że znajdujące się w masie ceramicznej ziarna węgla kamiennego podczas wypału utleniającego uległy spaleniowi a podczas wypału redukcyjnego zachowały się w nienaruszonym stanie nie ulegając grafityzacji.

Wnioski.

W ramach realizowanego projektu wykonane zostały mineralogiczno-technologiczne badania serii znalezisk ceramicznych z archeologicznego stanowiska kultury lateńskiej w Thunau am Kamp (Dolna Austria). W wyniku przeprowadzonych badań rozpoznany został skład mineralny i ziarnowy ceramiki, jak też warunki jej wypału. Stwierdzono, że w badanym zbiorze występują naczynia wykonane z ceramiki "lokalnej" i "nie lokalnej". Gлина wykorzystana do produkcji tych naczyń różni się składem mineralnym i ziarnowym, w tym zwłaszcza obecnością domieszki ziaren węgla kamiennego. Ceramika "lokalna" zawiera jej nawet do kilkunastu procent, podczas gdy ceramika "nie lokalna" praktycznie jej nie zawiera lub zawiera w ilościach śladowych. Powoduje to, że ceramika "lokalna" posiada charakterystyczne ciemne zabarwienie (szare lub czarne), podczas gdy zabarwienie ceramiki "nie lokalnej" jest znacznie jaśniejsze (od żółtego do jasno-szarego).

Przeprowadzone badania mikroskopowe wykazały jednak, że w niektórych przypadkach naczynia "nie lokalne" pokrywane były ciemną warstwą, co upodabniało ją do ciemnej ceramiki "lokalnej".

Stosując rentgenowskie badania dyfraktometryczne i metodę spektroskopii Ramana do analizy czarnych ziaren zabarwiających ceramikę na ciemno oraz do analizy grafitu ze złóż w okolicach Czeskiego Krumlova w Południowych Czechach, wykazano jednoznacznie, że ziarna pochodzące z ceramiki są węglem kamiennym, a nie grafitem.

W ramach eksperymentu wykonana została także próbka ceramiczna z lokalnego surowca pozyskanego w rejonie stanowiska w Thunau. Przeprowadzone badania potwierdziły obecność w niej naturalnej domieszki ziaren węgla kamiennego. Ponadto, w warunkach laboratoryjnych wykonano także masy ceramiczne z intencjonalnym dodatkiem ziaren pokruszonego węgla kamiennego. Tak uformowane masy wypalono w warunkach utleniających i redukcyjnych, obserwując zachowanie się ziaren węgla. W warunkach utleniających ceramika wypaliła się na kolor czerwony, a ziarna dodanego węgla spaliły się, przeobrażając w szary popiół. Wypalenie masy w warunkach redukcyjnych spowodowało, że ceramika wypaliła się bardzo dobrze, nabrała koloru ciemno-szarego, a ziarna węgla zachowały się niezmiennie. Ich dalsze

badania wykazały także, że węgiel kamienny użyty jako dodatek, podczas wypału nie przekształcił się w grafit.

Konkludując można stwierdzić, że przynajmniej w niektórych przypadkach wytwarzanie ceramiki ciemno-szarej lub czarnej było skutkiem naturalnego występowania w lokalnym surowcu domieszki węgla. Odpowiednie wypalenie takiego surowca możliwe było tylko w warunkach redukcyjnych. Jak wykazały wykonane doświadczenia, przy dostępie tlenu węgiel ulegał spalaniu, a ceramika rozpadła się. Następowало to pod wpływem dwutlenku węgla, który wydzielал się podczas spalania domieszki węgla.

Można zatem przypuszczać, że w niektórych rejonach kultury lateńskiej wytwarzanie ciemno zabarwionej ceramiki nie było spowodowane intencjonalnym dodawaniem domieszki zawierającej węgiel, ale skutkiem właściwości lokalnych surowców. Zwrócić warto jednak uwagę, że w przypadku niektórych naczyń badanego zbioru okazy wykonane z surowców "nie lokalnych" i nie zawierających domieszki węgla, posiadały na powierzchni cieniutką warstwę zabarwioną na ciemno. Sugerować to może, że takie zabarwienie naczyń ceramicznych mogło mieć znaczenie nie tylko technologiczne.

Na obecnym etapie badań trudno jednoznacznie orzec, czy zaobserwowane przez nas zjawisko ma charakter wyłącznie lokalny. Istotnym wydaje się więc przeprowadzenie większej serii badań mineralogicznych, zarówno ceramiki "grafitowej" z różnych rejonów kultury lateńskiej, jak też złóż lokalnych surowców.