

KAREL DRAŽŤÁK

**MINERALOGICKÁ ANALÝZA ČERVENÉHO
A ŽLUTÉHO BARVIVA NEOLITICKÉ KERAMIKY (MMK)
Z TĚŠETIC-KYJOVIC, OKRES ZNOJMO**

Úvod

Průběhem roku 1972 jsem se zabýval studiem vzorků červeného a žlutého barviva neolitické keramiky z lokality Těšetice-Kyjovice na Znojemsku. Kombinací moderních metod mineralogické analýzy jsem se snažil stanovit přesné minerální složení těchto barviv a současně jsem se pokusil interpretovat zjištěné výsledky vzhledem k problematice tzv. moravské malované keramiky. Za poskytnutí studijního materiálu tj. vzorků barviv a za konzultaci a seznámení s lokalitou v Těšeticích-Kyjovicích děkuji tímto doc. PhDr. Vl. Podborskému z katedry prehistorie filosofické fakulty University J. E. Purkyně v Brně.

Použitá metodika

A. Příprava vzorků

Při mineralogické analýze barviv jsem pracoval jednak s původním, jemně rozetřeným vzorkem a jednak s jeho frakcí o velikosti částic pod 10 μ . Tato frakce byla izolována z původního vzorku sedimentačním dělením ve vodním prostředí. Sedimentační doba při výšce sedimentačního sloupce 10 cm, teplotě 20 °C a předpokládané průměrné specifické váze sedimentujících komponent 3,4 g/cm³ činila 30 minut.

Tímto postupem lze izolovat téměř monominerální frakci vzorku o požadované velikosti částic, která je pak nejvhodnější k dalším analytickým rozborům.

B. Analytické metody

Ke kvalitativnímu stanovení minerálního složení studovaných vzorků barviv bylo použito následujících metod.

1. Rentgenometrická difrakční analýza

Rentgenometrické rozborby byly provedeny na rentgenovém goniometru fy Chirana s vyhodnocovací jednotkou NRX 501 pro RTG difrakci. Analýzy byly provedeny při následujících experimentálních podmínkách: použité záření Cu K α (Ni — filtr) proudové napětí 30 kV, proudová intenzita 20 mA, clony záření 3' /2', nastavená citlivost GM-počítače 300 imp./sec. Posun ramene goniometru 1°/min., při detailním měření pak 1/2° za minutu. Posun registračního papíru byl 500 mm/

hod. Analyzovaný preparát byl připraven ve formě tenké vrstvy vzorku nalepené na podložním sklíčku, nebo byl použit vzorek napěchovaný do standardního držáku vzorku pro rentgenovou difrakci.

2. Diferenční termická a gravimetrická termická analýza

Termické analýzy byly provedeny na automatickém přístroji zn. Derivatograph za těchto experimentálních podmínek. Navážka vzorku červeného barviva byla 1000 mg, navážka vzorku žlutého barviva byla 900 mg. Vzorek byl umístěn v platinovém kelímku střední velikosti, rychlost zahřívání vzorku v peci činila 10 °C/min., teplotní rozsah analýzy od 20 °C do 1000 °C. Nastavené hodnoty citlivosti záznamu byly pro TG = 200 mg, DTG = 1/10, DTA = 1/10 (u vzorku červeného barviva) a 1/5 u vzorku žlutého barviva.

3. Mikrochemická reakce

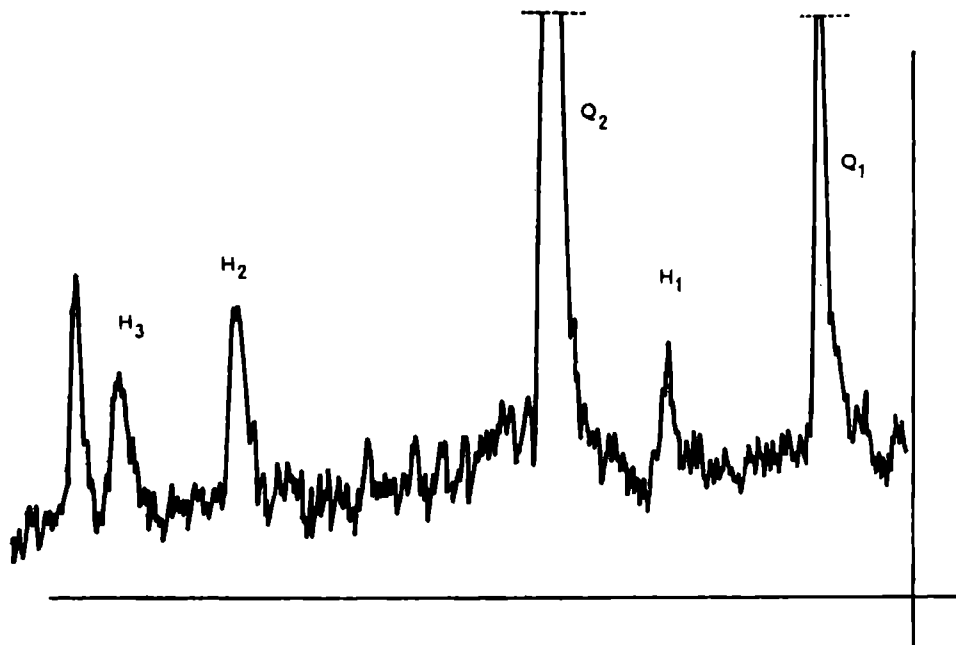
K důkazu některých kationtů a aniontů v analyzovaném materiálu bylo použito následujících kvalitativních mikrochemických reakcí.

a) důkaz Fe^{3+} : reakcí 0,1N roztoku rhodanidu draselného se slabě okyseleným roztokem vzorku

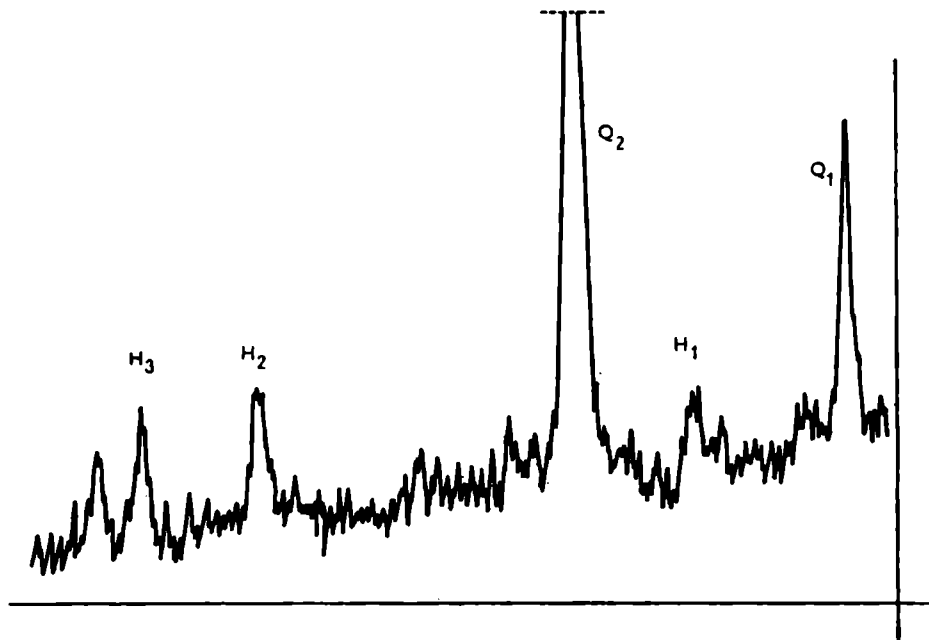
b) důkaz Fe^{2+} : reakcí 0,2% roztoku 2,2'-dipyridylu se slabě okyseleným roztokem vzorku

c) důkaz K^+ a Na^+ : kvalitativně, spektroskopicky na podkladě charakteristického zbarvení plamene

d) důkaz SO_4^{2-} : srážecí reakcí s 0,1N roztokem chloridu barnatého v kyselém prostředí



Obr. 1. Těšetice-Kyjovice. Část difrakčního záznamu z analýzy vzorku červeného barviva



Obr. 2. Těšetice-Kyjovice. Část difrakčního záznamu z analýzy vzorku červeného barviva

e) důkaz PO_4^{3-} : srážecí barevnou reakcí za použití molybdenové soluce a kyseliny vinné

f) důkaz AsO_4^{3-} : srážecí barevnou reakcí s molybdenanem amonným v prostředí okyseleném dusičnou

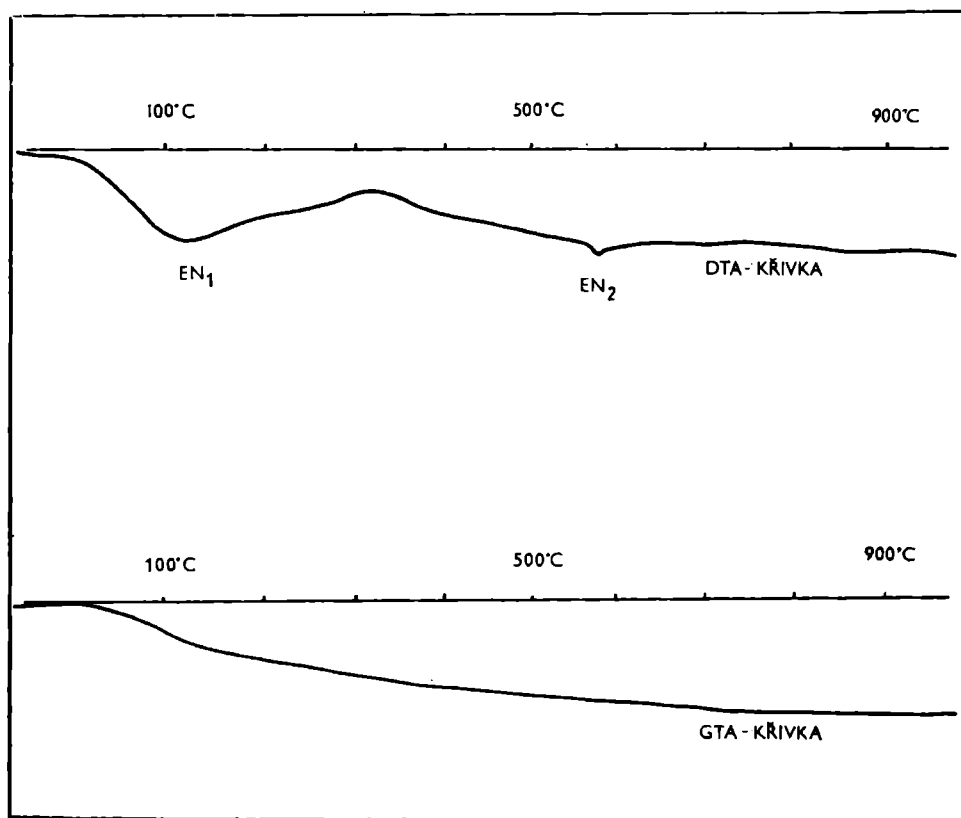
Minerální složení analyzovaných barviv

Červené barvivo

Rentgenometrické analýzy vzorků červeného barviva prokázaly, že vedle předpokládaného obsahu křemene je ve vzorku obsažen minerál s difrakcemi

Tabulka 1

Analyzovaný vzorek		Srovnávací data ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$)	
I	d(hkl) Å°	I	d(hkl) Å°
30	3,679	35	3,670
100	2,691	100	2,690
70	2,515	75	2,514
20	2,109	25	2,204
25	1,837	30	1,838
30	1,692	45	1,692
20	1,595	15	1,597
20	1,484	20	1,484
20	1,450	25	1,452



Obr. 3. Těšetice-Kyjovice. Průběh diferenční termické a gravimetrické termické analýzy vzorku červeného barviva

vrcholy o hodnotách $d(hkl)$ 3, 67 Å, 2,691 Å, 2,515 Å atp. Na připojených difrakčních záznamech (obr. č. 1 a 2) jsou difrakční vrcholy křemene označeny indexy Q_1 , Q_2 a difrakční vrcholy druhé minerální fáze přítomné v analyzovaném vzorku jsou pak označeny indexy H_1 , H_2 . Po proměření celého spektra difrakčního záznamu byly vypočteny kompletní difrakční hodnoty druhé minerální fáze, které jsou shrnuty v tabulce číslo 1.

Na podkladě srovnání zjištěných difrakčních hodnot druhé minerální fáze s difrakčními daty standardních minerálů docházíme k závěru, že tato druhá minerální fáze přítomná v analyzovaném vzorku červeného barviva je tvořena minerálem hematitem ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Tato skutečnost byla potvrzena i při analýze vzorku červeného barviva diferenční termickou analýzou a gravimetrickou termickou analýzou. Výsledky těchto analýz jsou uvedeny na obr. č. 3. Na křivce diferenční termické analýzy endotermní prodleva (EN_1) při teplotě 117 °C značí ztrátu vody, která je ve vzorku přítomná ve formě vlhkosti. Druhá endotermní prodleva (EN_2) při teplotě okolo 580 °C je vyvolána přítomností křemene v analyzovaném vzorku a tato reakce

indikuje inverzní zvrát $\alpha - \text{SiO}_2$ na $\beta - \text{SiO}_2$. Z uvedené křivky diferenční termické analýzy též vyplývá, že v analyzovaném vzorku červeného barviva nejsou přítomné jiné sloučeniny železa, a to goethit, lepidokrokrit a koloidní hydráty železa. Těmto závěrům odpovídá i průběh křivky gravimetrické termické analýzy, která ukazuje, že celkový úbytek váhy vzorku po vyžhání na teplotu 1 000 °C činil pouze 2,8 %.

Souhrnně lze o minerálním složení červeného barviva uvést, že jeho barvicí minerální složka je tvořena minerálem hematitem ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$).

Žluté barvivo

Rentgenová difrakční analýza původního, rozetřeného vzorku žlutého barviva prokázala, že vedle obsahu křemene je v analyzovaném vzorku přítomen ještě druhý minerál s intenzivními difrakčními vrcholy o hodnotách $d(\text{hkl})$ 5,94 Å, 5,64 Å, 5,04 Å, 3,11 Å, 3,06 Å, 2,27 Å atp.

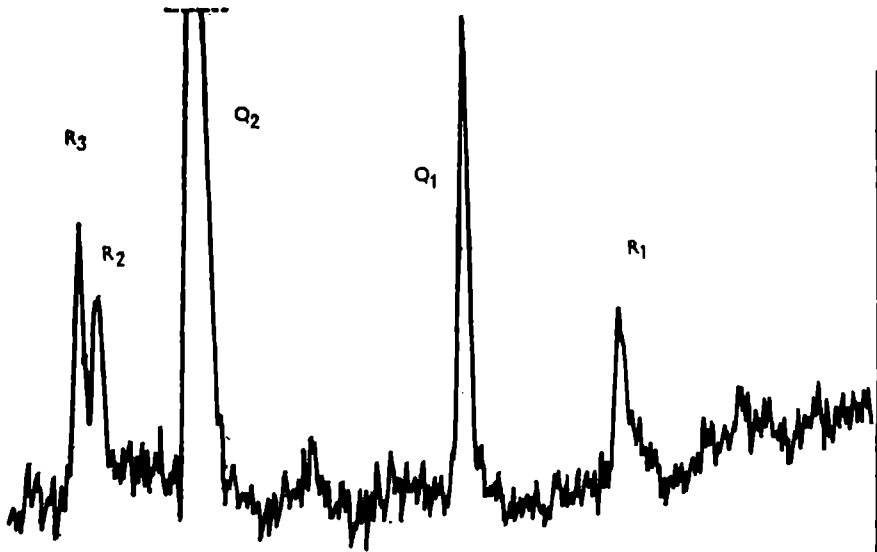
Na připojeném difrakčním záznamu na obr. č. 4 a 5 jsou difrakční vrcholy křemene označeny indexy Q_1 (4,24 Å), Q_2 (3,34 Å) a difrakční vrcholy druhého minerálu přítomného ve vzorku jsou pak označeny indexy $R_1, R_2, R_3, \dots, R_n$. K detailním rentgenografickým analýzám vzorku žlutého barviva bylo dále použito separovaného vzorku o velikosti částic pod 10 μ .

Difrakční záznam tohoto vzorku zachycuje pak převážně reflexe druhé minerální komponenty, což nám umožňuje provést přesnější kvalitativní vyhodnocení stanovených difrakčních hodnot. V tabulce číslo 2 jsou uvedeny difrakční hodnoty této druhé minerální komponenty vzorku žlutého barviva, které byly získány proměřením několika difrakčních záznamů.

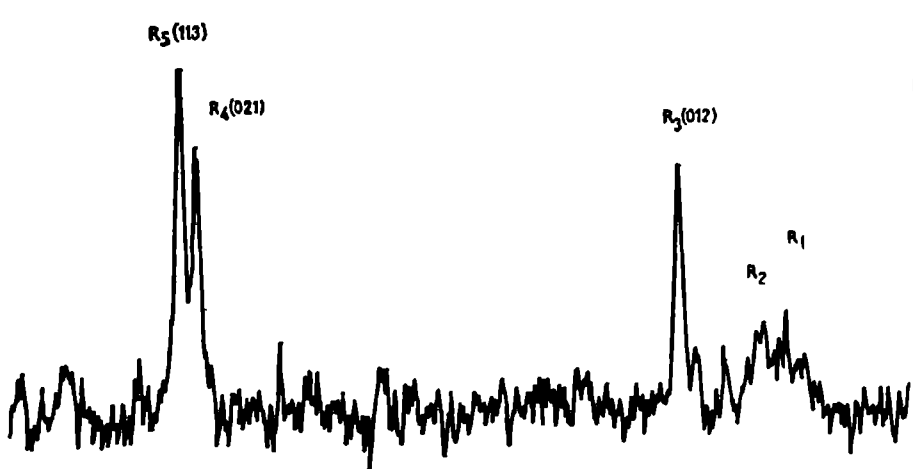
Tabulka 2

Analyzovaný vzorek		Srovnávací data (jarosit)	
I	$d(\text{hkl}) \text{ \AA}^\circ$	I	$d(\text{hkl}) \text{ \AA}^\circ$
40	5,94	60	5,94
60	5,65	70	5,63
90	5,04	90	5,04
15	3,65	20	3,66
20	3,52	30	3,52
90	3,110	90	3,112
100	3,060	100	3,050
40	2,968	50	2,960
20	2,840	30	2,853
50	2,280	70	2,283
30	2,085	40	2,088
70	1,937	70	1,971
40	1,898	50	1,896
70	1,830	70	1,829
40	1,744	50	1,735
40	1,719	50	1,716
70	1,679	60	1,681
40	1,650	40	1,647
30	1,621	50	1,619
50	1,575	40	1,575
50	1,522	50	1,524

Na základě srovnání difrakčních hodnot analyzovaného minerálu s hodnotami $d(hkl)$ uváděnými pro standardní minerály docházíme k závěru, že druhá minerální komponenta vzorku žlutého barviva je tvořena minerálem jarositem — $(K, Na) Fe_3^+ (OH)_6 (SO_4)_2$.



Obr. 4. Těšetice-Kyjovice. Část difrakčního záznamu z analýzy vzorku žlutého barviva



Obr. 5. Těšetice-Kyjovice. Část difrakčního záznamu z analýzy vzorku žlutého barviva

Z uvedeného krystalochemického vzorce je zřejmé, že tento minerál obsahuje mimo trojmocného železa i draslík a sodík, přičemž obsah těchto prvků kolísá v rozmezí od 0,15 % do 8,06 % u K_2O a v rozmezí od 0,78 % do 6,09 % u Na_2O . Určitému obsahu K_2O a Na_2O ve struktuře jarositu odpovídají zhruba různé hodnoty $d(hkl)$ difrakčních vrcholů v oblasti hodnot 5 Å, 3,10 Å, 3,05 Å. Tato skutečnost je blíže demonstrována v tabulce čís. 3, upravené podle údajů G. Browna (1965).

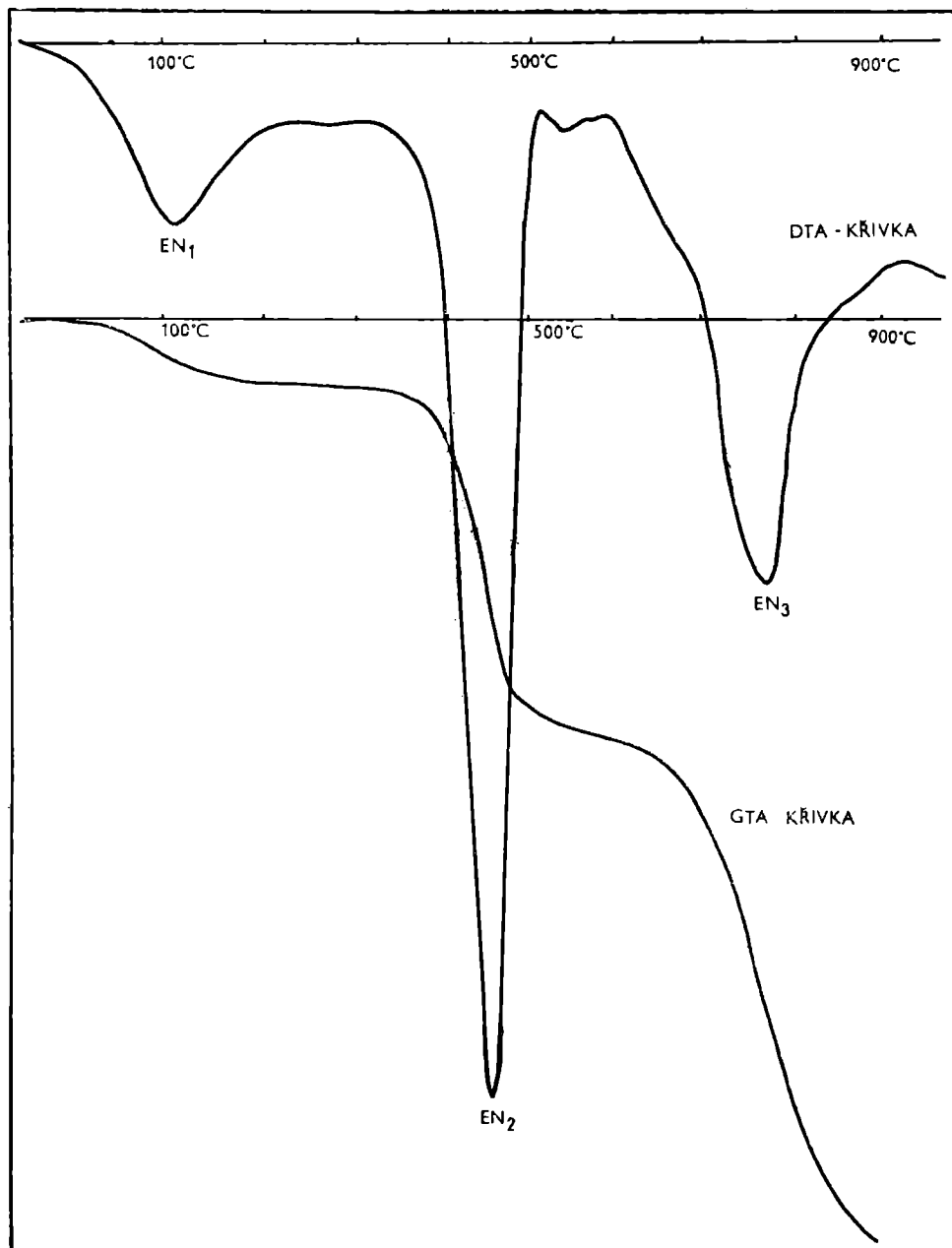
Tabulka 3

Obsah K_2O a Na_2O ve struktuře jarositu	Hodnoty $d(hkl)$ Å°		
	reflex (012)	reflex (021)	reflex (113)
0,15 % K_2O 6,09 % Na_2O	5,04	3,112	3,048
6,60 % K_2O 1,56 % Na_2O	5,09	3,108	3,073
8,06 % K_2O 0,98 % Na_2O	5,11	3,084	
Analyzovaný vzorek žlutého barviva (jarosit)	5,06	3,110	3,063

Po prostudování uvedené tabulky se naskytá otázka, zda by kolísání hodnot $d(hkl)$ u reflexů s indexy (012), (021), (113), které je vyvoláno kolísáním a proměnným obsahem K_2O a Na_2O ve struktuře jarositu nešlo využít v tom smyslu, že by bylo možné navzájem zhruba korelovat jednotlivé vzorky žlutého barviva „izolované“ z keramických střepů různé provenience.

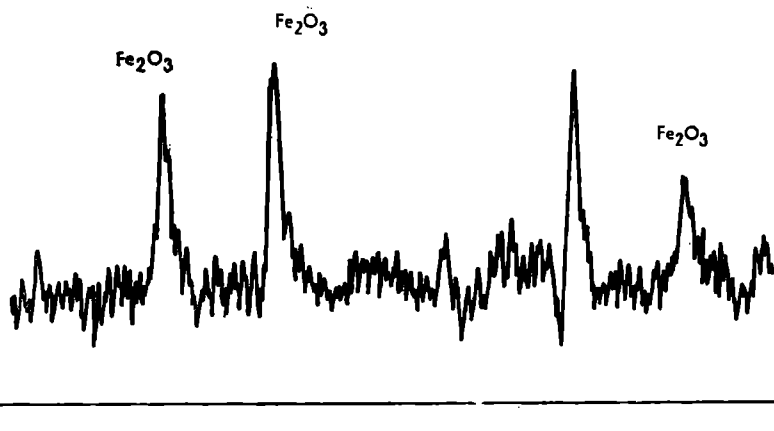
Na podkladě provedených rentgenometrických analýz bylo tedy stanoveno, že minerální složení žlutého barviva je shodné s minerálem jarositem. Vzhledem k tomu, že se nejedná o běžný minerál, byly vzorky žlutého barviva podrobeny termické analýze a současně byly prováděny některé mikrochemické reakce.

Výsledky provedených termických analýz jsou znázorněny na obrázku čís. 6. Na křivce diference termické analýzy vzorku žlutého barviva jsou patrné tři endotermní prodlevy (EN_1 , EN_2 , EN_3) v teplotním rozmezí 100–150 °C, 400 až 500 °C a 700–800 °C, které indikují přítomnost minerálu jarositu. Při těchto reakcích dochází ke ztrátě konstituční vody, krystalizaci Fe_2O_3 a celkovému rozkladu minerálu. Krystalizace a tvorba Fe_2O_3 , ke které dochází při termické analýze jarositu byla potvrzena rentgenometrickou analýzou i u studovaného vzorku žlutého barviva po jeho vyžhání na teplotu okolo 800 °C (viz obr. č. 7). Výsledky termických rozborů a jejich konfrontace s literárními údaji (Mac Kenzie, 1957) potvrzují, že analyzovaný vzorek žlutého barviva je tvořen minerálem jarositem. Tuto skutečnost potvrdily i provedené mikrochemické reakce na důkaz některých kationtů a aniontů, a to s tímto výsledkem — důkaz Fe^{3+} pozitivní, důkaz Fe^{2+} negativní, důkaz K^+ pozitivní, důkaz Na^+ pozitivní, důkaz SO_4^{2-} pozitivní, důkaz PO_4^{3-} negativní, důkaz AsO_4^{3-} negativní.



Obr. 6. Těšetice-Kyjovice. Průběh diferenční termické a gravimetrické termické analýzy vzorku žlutého barviva

Na základě provedeného komplexního mineralogického studia tedy vyplývá, že analyzovaný vzorek žlutého barviva je tvořen minerálem jarositem — $(K, Na) Fe_3^+ (OH)_6 (SO_4)_2$.



Obr. 7. Těšetice-Kyjovice. Část difrakčního záznamu z analýzy vzorku žlutého barviva po vyžhání na teplotu 800 °C

Diskuse

Domnívám se, že vzhledem k tzv. moravské malované keramice (MMK) je vhodné se zmínit také o možnostech barevných změn, které mohou vznikat supergením „rozkladem“ použité červené barvicí složky — hematitu. V prvé řadě přichází v úvahu možnost dlouhodobého působení vody, které vede k částečné hydrataci tohoto minerálu. Tento proces je spojen s částečným uvolňováním sloučenin hydroxidů železa, a to hlavně na povrchu minerálu (barevného ornamentu atp.). Výše zmíněné pochody mohou vést lokálně ke tvorbě „skvrn“ spojené s částečnou změnou barvy podkladu, a to od základní červené barvy k tmavě červené, hnědočervené až rezavě hnědé barvě.

V druhém případě, při fyzikálně-chemických podmínkách kyzového větrání (proces probíhá v prostředí obohaceném SO_4') může docházet současně i k narušení hematitu a na jeho povrchu se pozvolna vytváří krusta síranu — např. jarositu. Pro srovnání uvádím, že vznik jarositu obdobným způsobem popsal F. Kovář (In. Burkhart, str. 718) na lokalitě Sychotím na Moravě. Výše citovaný autor studoval 2 až 3 mm silné krusty žluté až žlutohnědé barvy, které povlékaly vzorky hematitu. Chemická analýza ($Fe_2O_3 = 51,05\%$, $Al_2O_3 = 0,40\%$, $CaO = 0,46\%$, $K_2O = 7,50\%$, $Na_2O = 0,28\%$, $SO_4 = 29,40\%$, $H_2O = 10,88\%$) tohoto sekundárně vzniklého minerálu jasně prokázala, že se jedná o jarosit.

Tento druhý pochod, vytváření krust nebo lokálních povlaků jarositu na povrchu hematitu je samozřejmě doprovázen změnou barvy povrchu, a to z původní červené barvy na žlutou, popřípadě její odstíny.

Autor tohoto článku se domnívá, že nelze průběh tohoto pochodu plně vyloučit ani u keramických střepeň, kde bylo primárně použito jako červeného barviva hematitu. Je nutno si uvědomit, že tento nálezový materiál je po určitou dobu nedílnou součástí prostředí (půdní profil, vrstva, lokální horizont), ve kterém je deponován a je tedy vystaven působnosti specifických fyzikálně-chemických faktorů (provzdušněnost, vlhkost, přínos látek, oxidačně-redukční potenciál a hodnoty pH prostředí), které mohou lokálně inhibovat rozklad a tvorbu nových minerálních komponent. V daném případě by se jednalo o možnost sekundární tvorby povlaků jarositu na podkladové červené barvě tvořené hematitem. Podobně jak jsem se již zmínil o možnostech vzniku barevných změn a přechodů u keramických střepeň s červeným barvivem, je vhodné upozornit na obdobný problém i při použití žlutého barviva, které je tvořeno minerálem jarositem. Hydrolýzou tohoto minerálu se na jeho povrchu uvoňují sloučeniny hydroxidů železa, které svojí přítomností mohou původní žlutou barvu lokálně tónovat na hnědožlutou až tmavě žlutohnědou barvu. Domnívám se, že z uvedených příkladů částečně vyplývá, že na výslednou „barvu“ na keramickém střepeň je vhodné nahlížet nikoliv ze statického hlediska.

Závěr

V předložené zprávě je řešen problém minerálního složení červeného a žlutého barviva neolitické keramiky (MMK) z Těšetic-Kyjovic na Znojemsku. Na podkladě výsledků získaných rentgenometrickou difrakční analýzou, diferenční termickou analýzou, gravimetrickou termickou analýzou a na základě provedených mikrochemických reakcí bylo zjištěno následující minerální složení analyzovaných vzorků barviv:

1. červené barvivo je tvořeno minerálem hematitem: $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$

2. žluté barvivo je tvořeno minerálem jarositem: $(\text{K}, \text{Na}) \text{Fe}_3^+ (\text{OH})_6 (\text{SO}_4)_2$

Současně je v článku uveden autorův názor na možné barevné změny a přechody u jednotlivých základních barev — červené a žluté, které mohou vznikat na keramickém střepeň sekundárními procesy.

Použitá literatura

- Brown G.* (1965): The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. — Miner. Society, London.
- Burkart E.* (1953): Moravské nerosty a jejich literatura. — NČSAV, Praha.
- Dražďák K.* (1967): Metody mineralogické analýzy půdní jílové frakce. — Kandidátské minimum, Praha.
- Mac Kenzie R. C.* (1957): The differential thermal investigation of clays. — Miner. Society, London.
- Michejev V. I.* (1957): Rentgenometričeskij opredělitel' mineralov. — Izd. Ak. Nauk, Moskva.
- Roat R.* (1956): Mikrochemické určování nerostů. — SPN, Praha.
- Strunz H.* (1957): Mineralogische Tabellen. — Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КРАСНОГО И ЖЕЛТОГО КРАСЯЩЕГО ВЕЩЕСТВА НЕОЛИТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ (МРК) ИЗ ТЕШЕТИЦ-КИЙОВИЦ РАЙОНА ЗНОЙМО

В предлагаемом сообщении решается проблема минерального состава красного и желтого красящих веществ моравской расписной керамики (МРК) из местонахождения Тешетице-Кийовице района Зноймо. На основе результатов полученных посредством рентгенометрического дифракционного анализа, дифференциального термического анализа, гравиметрического термического анализа и на основе проведенных микрохимических реакций был установлен следующий минеральный состав анализированных образцов красящих веществ (анализировалось красящее вещество-сырец находимое в изобилии в некоторых объектах прямо в местонахождении):

1. красное красящее вещество образуется минералом гематитом: $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
2. желтое красящее вещество образуется минералом ярозитом: $(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_3^+(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$.

В то же время в статье приводится взгляд автора на возможные изменения цвета и переходы отдельных основных цветов — красного и желтого, которые могут образоваться на керамическом фрагменте вторичными процессами.

Существующие результаты анализа красящего вещества автор намеревается пополнить анализом красящего вещества дальнейших цветных оттенков (коричневый, розовый, белый) и сравнением результатов анализов красящего вещества-сырца и красящего вещества применяемого прямо на керамику. Будет изучаться также вопрос происхождения и транспортирования красящего вещества-сырца в местонахождение.

Перевел Мечислав Кргоун

MINERALOGISCHE ANALYSE DES ROTEN UND GELBEN FARBSTOFFS DER NEOLITHISCHEN KERAMIK (MBK) AUS TĚŠETICE-KYJOVICE, BEZIRK ZNOJMO

Im unterbreiteten Bericht wird das Problem der mineralischen Zusammensetzung des roten und gelben Farbstoffs der mährischen bemalten Keramik (MBK) vom Fundort Těšetice-Kyjovice, Bez. Znojmo, gelöst. Aufgrund der durch röntgenometrische Diffraktionsanalyse, thermische Differenzanalyse und gravimetrische thermische Analyse gewonnenen Ergebnisse sowie aufgrund der durchgeführten mikrochemischen Reaktionen wurde folgende mineralische Zusammensetzung der analysierten Farbstoffproben festgestellt (es handelte sich um einen in reichlicher Menge in einigen Objekten direkt am Fundort gefundenen Rohfarbstoff):

1. der rote Farbstoff besteht aus dem Mineral Hämatit: $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
2. der gelbe Farbstoff besteht aus dem Mineral Jarosit: $(\text{K}, \text{Na})\text{Fe}_3^+(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$.

Gleichzeitig wird in der Abhandlung die Ansicht des Autors hinsichtlich möglicher Farbveränderungen und -übergänge bei den einzelnen Grundfarben: Rot und Gelb, dargelegt, die aus dem keramischen Scherben durch sekundäre Prozesse entstehen können.

Der Autor trägt sich mit der Absicht, die vorliegenden Ergebnisse der Farbstoffanalyse im Laufe der weiteren Untersuchung durch Analysen weiterer Farbnuancen (Braun, Rosa, Weiss) sowie durch Vergleich der Ergebnisse von Analysen des Rohfarbstoffes und einer direkt auf die Keramik applizierten Farbe zu ergänzen. Es soll auch die Frage nach der Herkunft und Verbringung des Rohfarbstoffes auf die Lokalität verfolgt werden.

Übersetzt von Dr. Alfons Hubala

