

# Probleme der Interpretation der differenz-thermischen Analysen der Graphittonkeramik

MIROSLAVA GREGEROVÁ - LUCIE KRISTOVÁ

Als erste Verifizierungsserie der mährischen Graphittonkeramik, die vor allem zur Überprüfung der zum Studium dieser Ware geeigneten Methoden und Kriterien dienen soll, wurden durch Archäologen 41 zufällig genommene Fragmente mittelalterlicher Keramik ausgewählt.<sup>1</sup> Sie wurden einer mikropetrographischen, röntgenographischen und differenz-thermischen Analyse unterworfen. Die Ergebnisse und die angewandten Methoden werden ausführlich in der Diplomarbeit von L. KRISTOVÁ (1994) diskutiert. Die vorliegende Arbeit ist auf die Verallgemeinerung der Erkenntnisse eines Teils des durchgeführten Studiums orientiert, und zwar auf die differenz-thermischen Analysen. Die festgestellten Angaben sind bisher nicht eindeutig interpretierbar. Sie können jedoch bei der Festlegung der Brenntemperaturen der Graphittonkeramik sehr nützlich sein und auf diese Weise zur Lösung konkreter Fragen des archäologischen Studiums dieser Ware beitragen. Gleichzeitig werden einige Gefahren der Bearbeitung der Graphittonkeramik mit naturwissenschaftlichen Methoden diskutiert.<sup>2</sup>

Die ausgewählten Proben vertreten gleichmäßig weder das ganze Gebiet Mährens noch einzelne mährische Regionen mit Graphitlagern. Sie stammen aus drei Fundstätten Nordmährens (Schlesiens - Hradec n. Moravicí, Chotěbuz-Podobora, Opava-Kotlářská-Straße; insgesamt 4 Proben), aus 5 südmährischen Fundstätten (Znaim-Burg 2, Znaim-Burgwall 1, Podivín-Nikidorf 2, Heršpice-Konůvky 2, Lelekovice-Burg 1, insgesamt 8 Proben) und aus 5 Fundstätten Südwestmährens (Vysočany-Palliardis Burgwall 6, Mor. Budějovice-Schloß 8, Třebíč-ONV 5, Kramolín-Hradisko 5, Naloučany-V čelasích 5; insgesamt 29 Proben). Im Vergleich mit Süd- und Nordmähren sind die Proben aus Südwestmähren repräsentativer ausgewählt. Chronologisch deckt die studierte Serie einen wesentlichen Abschnitt der mittelalterlichen Graphittonkeramik. Es ist die Keramik des 9.-10. Jahrhunderts (Znaim-Burgwall, Chotěbuz, ein Teil der Proben aus Vysočany), weiter die typische jungburgwallzeitliche Keramik des 11.-12. Jahrhunderts (Hradec n. Moravicí, Znaim-Burg, Kramolín, ein Teil der Proben aus Vysočany und Naloučany), die spätburgwallzeitliche Keramik der 1. Hälfte des 13. Jahrhunderts (Opava, Moravské Budějovice, Třebíč, ein Teil der Proben aus Naloučany und Podivín) und die hochmittelalterliche Keramik der 2. Hälfte des 13.-14. Jahrhunderts (Heršpice, Lelekovice) vertreten. Die Proben stammen meistens von Töpfen, nur in 6 Fällen von Vorratsgefäßen. Von hochmittelalterlichen Vorratsgefäßen stammen die Proben aus Lelekovice und Podivín.

## Ergebnisse der DT-Analysen

Als Grundmethode der Erforschung wurde die ausführliche mineralogische Beschreibung der Proben gewählt, die durch RTG-Analysen ergänzt wurde. Die DT- und TG-Analysen der Keramikscherben wurden mit Vergleichsmaterialien, besonders mit gebrannten Tonen, Graphiten, Biotit und Kohle verglichen (die Materialien wurden in einer Oxidationsatmosphäre bei einer Temperatur von 500°C gebrannt).

---

<sup>1</sup> Wir danken PhDr. J. UNGER, CSc. für die Zusammenstellung der Proben.

<sup>2</sup> Das Studium der Graphittonkeramik ist ein Bestandteil des Grant-Projekts 901106 des Archäologischen Instituts der Akademie der Wissenschaften der Tschechischen Republik in Brünn (PhDr. L. POLÁČEK, CSc.).

Die in der Diplomarbeit KRISTOVÁS (1994) unterbreiteten Ergebnisse reichen durch ihren Umfang über den Rahmen des Fachbeitrags hinaus, darum beschränken wir uns nur auf die Zusammenfassung grundlegender Erkenntnisse, die sich aus den durchgeführten DT-Analysen ergeben. Die Ergebnisse der thermischen Analysen sind in Tab. 1-3 zusammengefaßt und graphisch in Abb. 1-5 dokumentiert.

Für eine genauere Interpretation der Ergebnisse des Studiums der DTA-Kurven der Graphittonkeramik und die möglichst große Elimination des Fehlers wurden DTA-Kurven für drei verschiedenkörnige Graphite, den Graphitrohstoff und die Schieferkohle sowie geläufig zugängliche Tonmassen gefertigt. Diese wurden vorgebrannt und die auf diese Weise aufbereiteten Scherben wurden der thermischen Analyse unterworfen. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 angeführt.

Bei der Interpretation der resultierenden DTA-Kurven der Fragmente der Graphittonkeramik muß die Veränderung in eine neue Mineralphase in Betracht gezogen werden, d.h. in die Struktur des Chlorits (im Fall, daß der Ausgangsrohstoff Montmorillonit enthält), des Muskovits, Metakaolinit, Spinels bis Mullits (im Fall, daß der Ausgangsrohstoff Illit oder Kaolinit beinhaltet - MELKA 1961, MUŽÍK - LANDSFELDOVÁ - KASKOVÁ 1965, MACKENZIE 1970); gleichzeitig werden folgende Parameter verfolgt:

1) *Korngröße: grobkörnige Minerale verwandeln sich beim Aufwärmen allmählich, die feinkörnigen weisen scharfe Veränderungen bei einer bestimmten Temperatur auf; ähnlich kommen auch Unterschiede in der Korngröße des pulverisierten Materials zum Ausdruck (z.B. beim Homogenisieren).*

2) *Bei feinkörnigen Proben verschiebt sich der endothermische Peak, der den Verlust an adsorbiertem Wasser anzeigt, um etwa 50°C zur niedrigeren Temperatur (es kann auch ein teilweiser Wasserverlust durch Reiben bei der Homogenisierung nicht ausgeschlossen werden).*

3) *Die Geschwindigkeit der Probeaufwärmung: mit wachsender Geschwindigkeit des Aufwärmens verlagert sich der Gipfel des Peaks etwa um 50°C zur höheren Temperatur (ähnlich auch bei der TG-Kurve); im Fall der studierten Proben war die Geschwindigkeit einheitlich und die beschriebene Erscheinung wurde eliminiert.*

4) *Mineralzusammensetzung des Ausgangsrohstoffes (Gemische Kaolinit-Illit, Kaolinit-Quarzsand, Kaolinit-Feldspat, Montmorillonit-Quarz) in Kombination mit Graphit, gewöhnlich eine organische Substanz beinhaltend.*

5) *Chemische Zusammensetzung*

a) *Der Fe-Gehalt erniedrigt die Dehydratationstemperatur um etwa 100°C. Kommt es zur Oxydation  $Fe^{2+}$  auf  $Fe^{3+}$ , dann kann man im Temperaturbereich den diese Reaktion belegenden exothermischen Peak registrieren; danach folgt bei Chlorit und Glimmermineralphasen eine intensive endothermische Reaktion, die gewöhnlich bei 570-590°C zu Ende geht. Der tatsächliche Beginn der endothermischen Reaktion kann laut IVANOVOVÁ (1961) aus der thermischen Kurve nicht eindeutig festgestellt werden, denn in diesem Bereich kommt es gleichzeitig zu einem exothermischen Zuwachs der Temperatur durch die Oxydation von  $Fe^{2+}$  auf  $Fe^{3+}$ .*

b) *Die Höhe des anderen endothermischen Minimums hängt von dem Si-Gehalt in der tetraedrischen Schicht ab. Bei höherem Si-Gehalt dehydriert sich die "Glimmer-schicht" bei höheren Temperaturen.*

6) *Bei 575°C kann auch die exothermische Reaktion der reversiblen Quarzmodifikation vorkommen.*

7) *Bei höheren Temperaturen (zwischen 790-800°C) kann auch die endothermische Reaktion eintreten, die der Zerlegung der Karbonate entspricht.*

## Zusammenfassung

Man kann sagen, daß auf Kurven der differenzthermischen und der gravimetrisch-thermischen Analysen folgende thermische Effekte ablesbar sind: Die anfängliche endothermische Reaktion, die der Freigabe adsorbierten Wassers (ca 100-150°C) und des festgebundenen Wassers nach dem Charakter des Tonminerals entspricht (Kaolinit, Illit mit Gipfel 540-570°C, die Dehydratation von Montmorillonitstrukturen kann durch eine weitere schwache endothermische Verzögerung angedeutet werden). Endothermische Reaktionen des Verlustes an Gitterwasser bewegen sich bei den studierten

Scherben in niedrigeren Temperaturintervallen, als in der Literatur angeführt ist, und zwar zwischen 450-510°C (Abb. DTA der Gruppe 1) oder zwischen 460-570°C (Abb. DTA der Gruppe 2) und schließlich zwischen 520-600°C (Abb. DTA der Gruppe 3), was beweisen könnte, daß es sich um Gemische von Tonmineralen (ungeschwemmtes Material, Verwitterungsmantel) handelt. Die endothermische Reaktion des Verlustes an festgebundenem Wasser kann durch die beginnende exothermische Reaktion des Graphits, eventuell durch die Oxydation von  $\text{Fe}^{2+}$  auf  $\text{Fe}^{3+}$ , entstellt werden.

Die Erklärung der Ursachen der Dehydratationserscheinung bei der studierten Keramik kann entweder im unvollständigen Brand des Keramikscherbens oder im Zusammenhang mit der hohen Porosität der Graphittonkeramik und ihrem beträchtlichen Wasseranziehen gesucht werden. Die meisten Scherben waren bekanntlich eine lange Zeit im Boden gelagert und daß in die Keramik gedrungene Wasser kann zur Rehydratation der Produkte des Ausbrennens der Tonminerale geführt haben. Diese Erscheinung kommt besonders infolge der sehr langen Zeit vor, die seit dem Brand verlief (zu einer ähnlichen Schlußfolgerung gelangten auch LIČKA - BAREŠ 1976 bei dem Studium der Keramik aus der Prager Agglomeration). Die oben angeführten Prozesse können die Brenntemperaturen "maskieren".

Die Zerlegung der Karbonate wird durch die deutliche endothermische Reaktion bei 720-780°C bewiesen. Der Anfang der Zerlegung ist um ca. 100°C im Vergleich mit reinem Kalzit verschoben, was durch die Anwesenheit hydraulischer Beimischungen verursacht ist. Die Brenntemperatur des gegebenen Scherbens muß daher niedriger gewesen sein, als die angeführte Temperatur. Im entgegengesetzten Fall müßte es zu einer stürmischen Reaktion des Kalziumoxids mit Wasser gekommen sein, die zum Zerfall der gebrannten Keramik führen würde, was auf der Scherbenoberfläche deutliche Spuren hinterlassen hätte.

Wie der Verlauf der TG-Kurven zeigt, kommt es - unter Berücksichtigung der oben erwähnten Fakten - bei der Graphittonkeramik zu einer allmählichen Gewichtsabnahme. Es wurde bewiesen (FORMÁNEK - KRÍŽEK - ŠTĚPÁN 1963), daß mit der Ausnahme des Kohlenstoffs die Naturgraphitrohstoffe brennbare Stoffe sind, die bei der Verbrennung als Aschenstoffe vorkommen. Z.B. Passauer Graphite enthalten 42,67% Kohlenstoff und 53,98% Asche (der Rest fällt dem Verlust durch das Glühen zu), böhmische Graphite 43,90% Kohlenstoff und 53,50% Asche, die mährischen 53% Kohlenstoff und 44% Asche. Als Verbrennungstemperatur werden für grobkristallinische Graphite (einzelne Flocken sind größer als 1 mm) 700°C-730°C angeführt, für feinkristallinische (0,1-0,01 mm) und submikrokristallinische Graphite (0,01 mm - 0,1 Mikron) 510-550°C (FORMÁNEK - KRÍŽEK - ŠTĚPÁN 1963).

Das experimentell bis 500°C vorgebrannte Material und der ungebrannte Schiefergraphit aus den Fundstätten Tresná und Badenbergraben weisen einen seltsam identischen Verlauf der DTA-Kurve auf (Abb. 4, Tab. 2). Der exothermische Peak des Brennens der organischen Masse, die in diesen Graphiten enthalten ist, erreicht seinen Höhepunkt bei der Temperatur von 490°C. Diese Temperatur dient dann als Ausgangspunkt für die Verfolgung weiterer Veränderungen; das Maximum des exothermischen Peaks des Graphits ist 590-610°C und wird durch eine kontinuierliche Gewichtsabnahme bis 1000°C begleitet.

Die Eintragungen bei Proben 6 und 7 in Tab. 2, Abb. 4 entsprechen den Graphitrohstoffen aus der Fundstätte Mohelno. Im Fall der Probe 6 war dem Rohstoff auch Karbonat beigemischt, die Probe 7 war ohne Karbonat. Beide Proben waren vorgebrannt bis 500°C. Die Aufzeichnungen erfassen nicht die exothermische Reaktion bei der Verbrennung der den Graphit begleitenden organischen Stoffe. Sie wurden zwecks der Erklärung des Einflusses der Karbonatminerale beim Brennen der Graphittonkeramik angefertigt. Es ist ersichtlich, daß sich die beiden Proben voneinander unterscheiden. Bei Probe 6 ist der exothermische Peak des Graphits mit dem Maximum von 540°C verbunden und die Gewichtsabnahme der TG-Kurve höher als bei Probe 7. Probe 7 (ohne Karbonat) weist das Maximum des exothermischen Peaks erst bei der Temperatur von 640°C auf, was andeutet, daß die Anwesenheit der Karbonate die Brenntemperatur des Graphits um 100°C senkt.

Falls der gedehnte exothermische Effekt mit Peakmaxima zwischen 320-480°C der Oxydation organischer Stoffe, die den Graphit begleiten, entspricht, dann weist das durchgeführte Studium auf extrem niedrige Brenntemperaturen der verfolgten Fragmente der Graphittonkeramik hin. Mit Berücksichtigung der oben erwähnten Tatsachen, der durchgeführten Teilergebnisse und der diskutierten Gefahren der Interpretation der DTA kommt man zu dem Schluß, daß sich die Brenntemperatur wahrscheinlich nicht viel von den Werten  $360 \pm 100^\circ\text{C}$  unterschied. Weil jedoch alle

Experimente, die neue Erkenntnisse über die Rehydratation der Tonminerale, eventuelle reversible Veränderungen neuer Mineralphasen der Chlorite und ähnlicher Minerale bringen könnten, noch nicht durchgeführt wurden, weil der Chemismus nicht verfolgt wurde und die in Reduktionsbedingungen der beim Brennen verlaufenden Reaktionen nicht bekannt sind und weil die ausgewählte Probenkollektion nicht für das ganze Gebiet Mährens repräsentativ ist, empfehlen wir, die oben angeführten Fakten mit Vorbehalt zu beurteilen und sie als vorläufige Angaben zu verstehen, die weiter zu ergänzen sind. Es ist jedoch höchstwahrscheinlich, daß sich die durchschnittlichen Brenntemperaturen der Graphittonkeramik um 500°C bewegen werden. Unterschiede im Verlauf der DTA bei Fragmenten mit Oberflächenglasur, ohne sie usw. wurden bisher nicht verfolgt.

Gleichzeitig kann die Annahme nicht ausgeschlossen werden, daß Graphit dem Keramikrohstoff aus technologischen, nicht aus ästhetischen Gründen zugegeben wurde. Seine physikalischen Eigenschaften erhöhten die Qualität des gebrannten Scherbens, die Brenndauer kann kürzer und die Brenntemperatur niedriger gewesen sein.

## Literaturverzeichnis

FORMÁNEK, J. - KRÍŽEK, J. - ŠTĚPÁN, K.

- 1963: Grafit a jeho těžba, úprava a použití v průmyslu. SNTL. Praha.

IVANOVA, V.P.

- 1961: Termogrammy mineralov. Zapiski Vses. Min. Obšč., 2ser., 90, vyp. 1.50. Moskva.

KRISTOVÁ, L.

- 1994: Mikropetrografický výzkum moravské grafitové keramiky. Diplomarbeit. Masaryk-Universität, Lehrstuhl für Mineralogie, Petrographie und Geochemie. Brno

LIČKA, M. - BAREŠ, M.

- 1976: K exaktnímu studiu keramiky (Zum exakten Studium alter Keramik). Sborník. Národ. Muz. 30, Praha, Ř. A, č. 3-4, 137-248.

MELKA, K.

- 1961: Přehled o skupině chloridových minerálů. Unveröffentlichte Arbeit zum Aspirantenminimum, Geologisches Zentralinstitut der Tschechoslowakei. Praha.

MUŽÍK, P. - LANSFELDOVÁ, Z. - KASKOVÁ, V.

- 1965: Semikvantitativní stanovení jílových minerálů pomocí dilatační termické analýzy (Semiquantitative Bestimmung von Tonmineralen mit Hilfe der kontraktions-dilatations-thermischen Analyse). Sbor. Geol. Věd, Ř. TG, 6, 153-175.

MACKENYIE, R.C.

- 1970: Differential Thermal Analysis. Academic Press. London and New York.

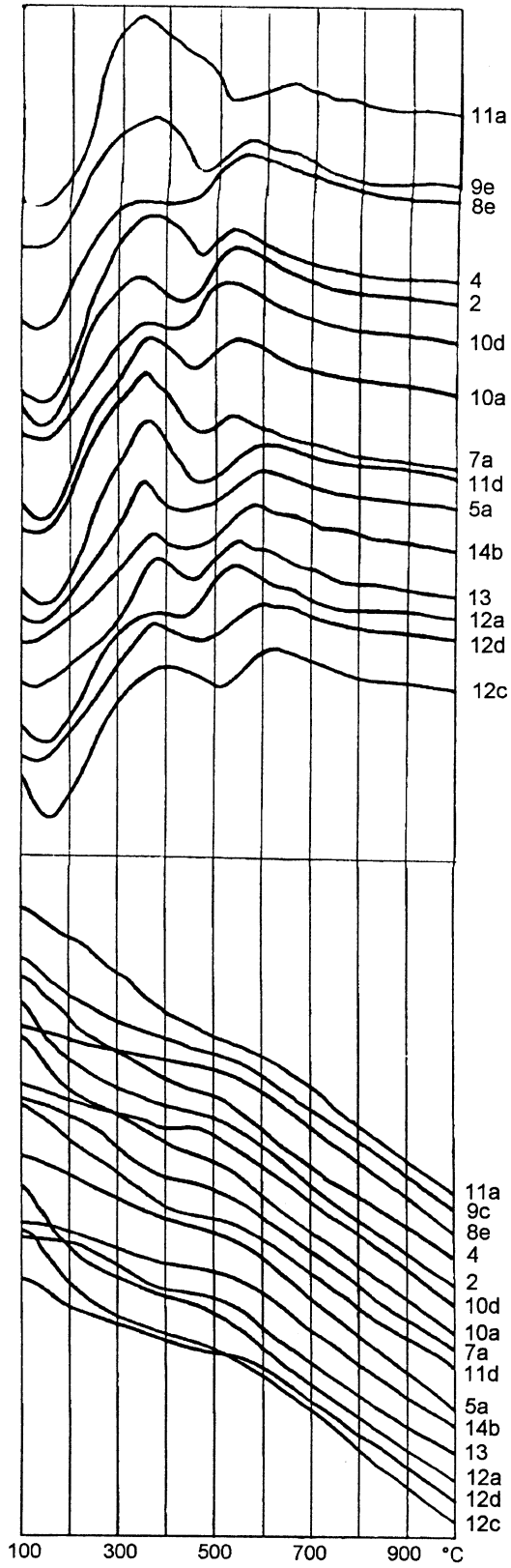


Abb. 1. DTA und TG der Proben der mährischen Graphittonkeramik (Gruppe 1).

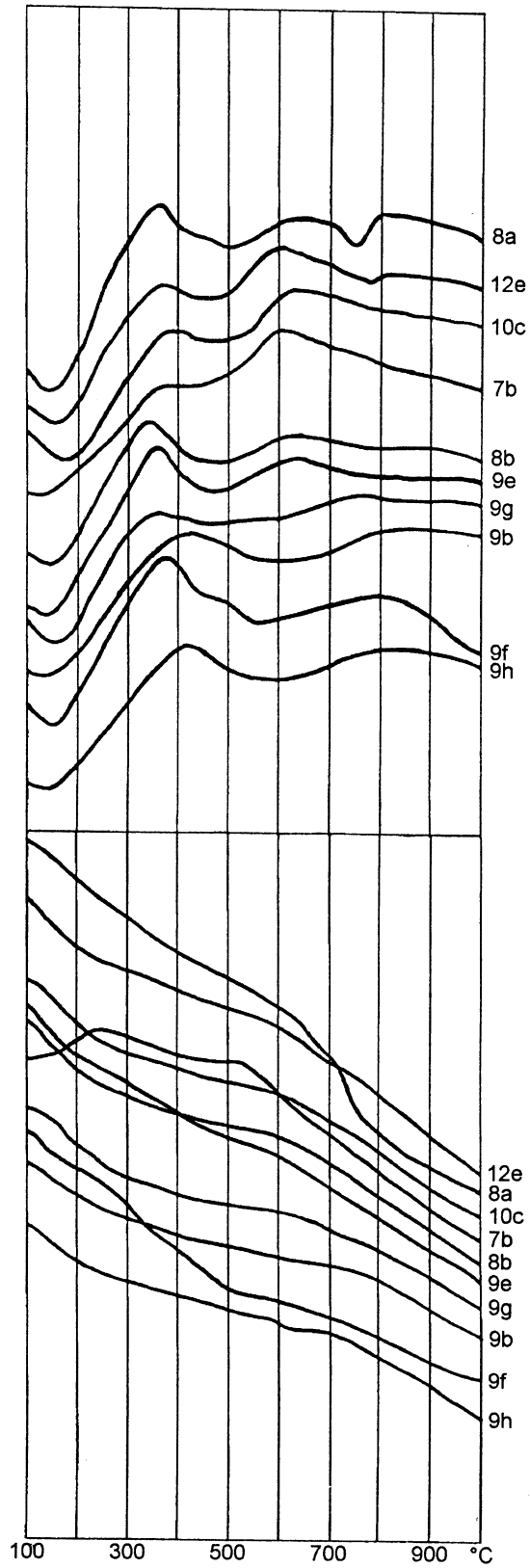


Abb. 2. DTA und TG der Proben der mährischen Graphittonkeramik (Gruppe 3).

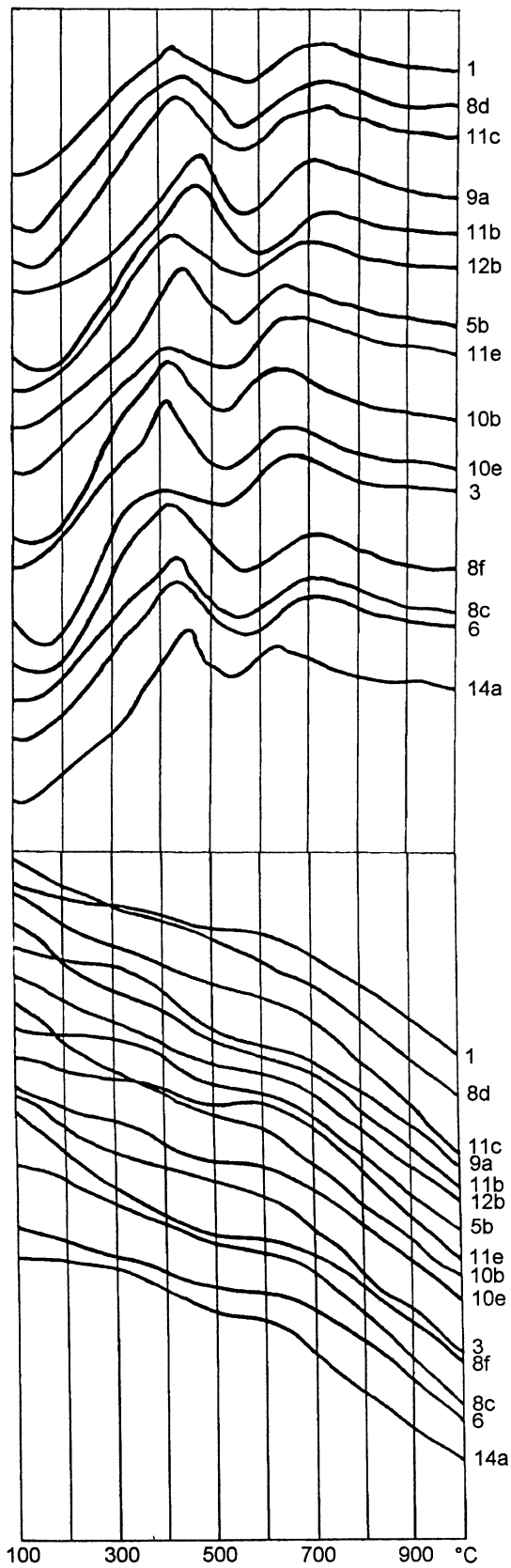


Abb. 3. DTA und TG der Proben der mährischen Graphittonkeramik (Gruppe 2).

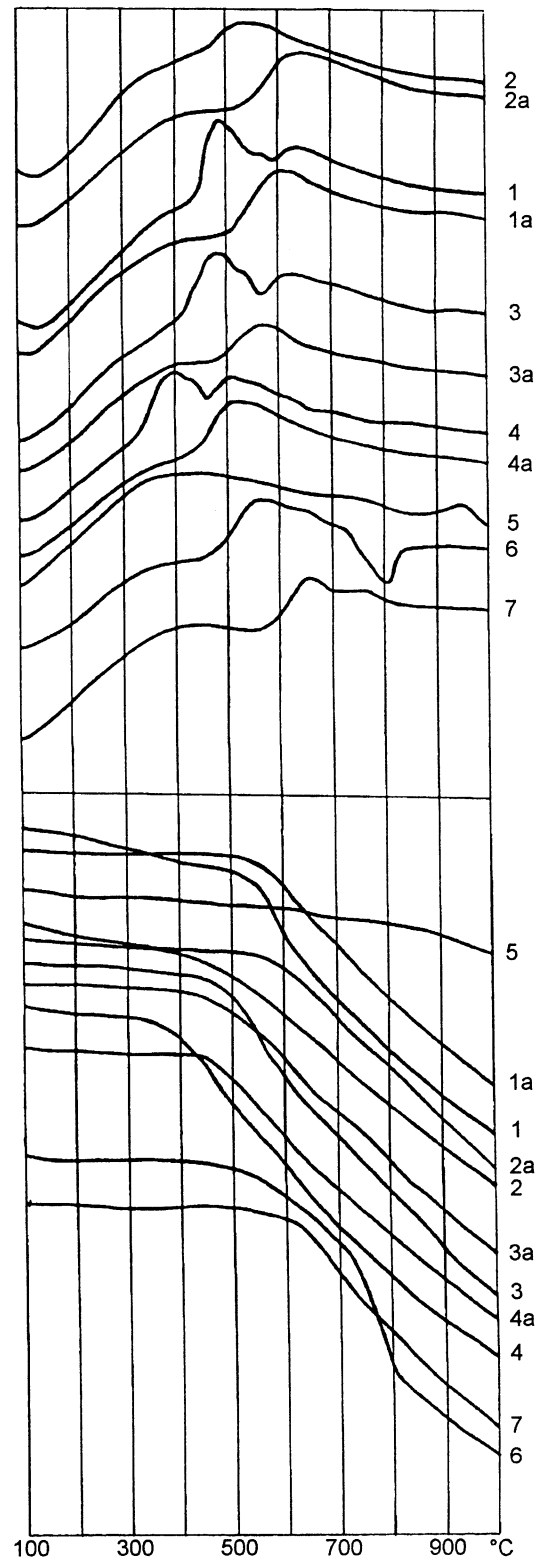


Abb. 4. DTA und TG der zu vergleichenden Graphitrohstoffe und des Graphits.

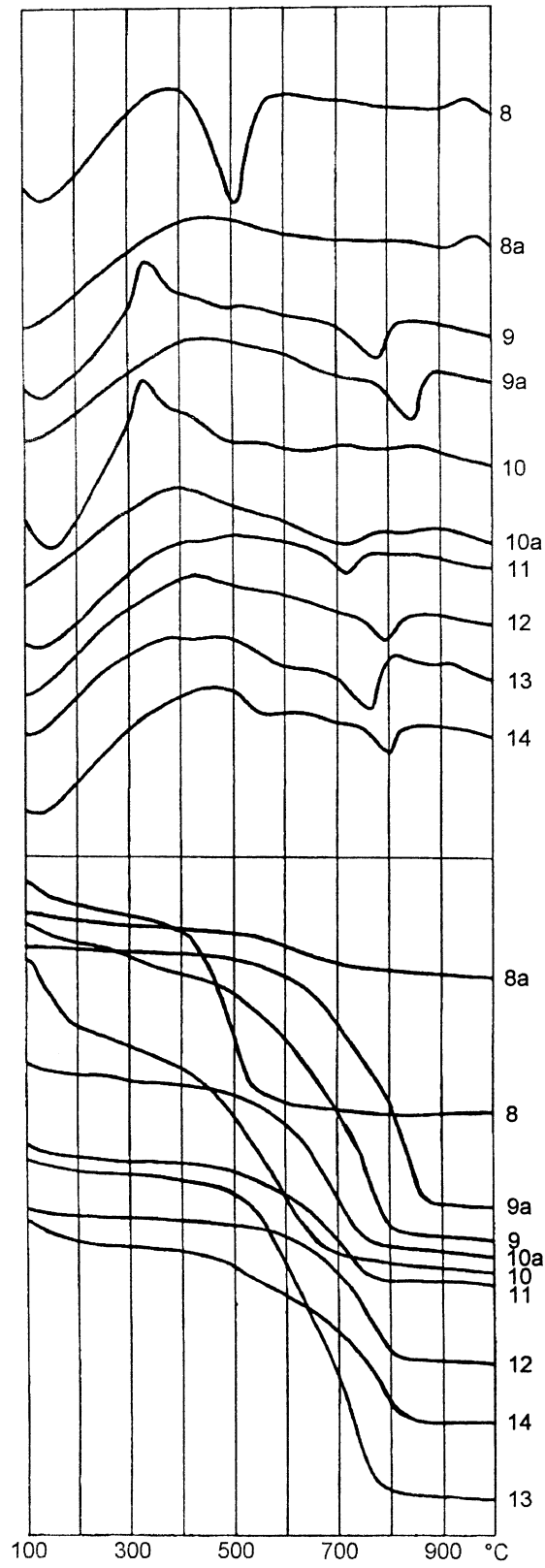


Abb. 5. DTA und TG der künstlich verfolgten Tonrohstoffe und der leicht gebrannten Scherben.

Tab. 1. Brenntemperaturen einzelner Keramikfragmente aus DTA und Gesamtabnahmen des Scherbengewichts.

Lokalität	Probe Nr.	Temperatur der ersten Reaktion °C	Ende °C	Gewichtabnahme bis 110°C in %	Gewichtabnahme bei der Brenntemperatur in %	Gewichtabnahme bis 1000°C in % (Graphit)
1. Hradec n. Moravicí (Bez. Opava)	1	220, Graphit	610	2.5	6	23
2. Chotěbuz - Podobora (Bez. Karviná)	2	280, Graphit	590	2.5	14	35
3. Chotěbuz - Podobora (Bez. Karviná)	3	280, Graphit	680	1	6	33
4. Opava - Kolářská Str. (Bez. Opava)	4	300, Graphit	630	2.5	14	39
5. Znojmo-Burg (Bez. Znojmo)	5a	310, Graphit	620	1	7	30
	5b	340, Graphit	580	0.5	7	24
6. Znojmo - Hradiště sv. Hipolita (Bez. Znojmo)	6	300, Graphit	650	1	6	24
7. Heršpice - "Konůvky" (Bez. Vyškov)	7a	300, Graphit	600	0	5	28
	7b	210, Graphit	520	0.5- Brennen der organischen Masse ab 140° C		20
8. Vysočany - "Paliardiho hradisko" (Bez. Znojmo)	8a	320, Graphit	720, Karb. 840	2	9	39
	8b	300, Graphit	700	1.5	7.5	26
	8c	280, Graphit	630	2	6	29
	8d	280, Graphit	670	2	5	29
	8e	290, Graphit	630	0.2	4	26
	8f	280, Graphit	650	2	9	30
9. Moravské Budějovice - Schloss (Bez. Třebíč)	9a	300, Graphit	620	0.5	10	26
	9b	280, Graphit	740	0.7	6	21
	9c	280, Graphit	650	1	11	31
	9e	320, Graphit	670	3.5	8	32
	9f	320, Graphit	740	2.5	14	26
	9g	340, Graphit	760	2	8	24
	9h	280, Graphit	740	1.5	7	21
	9i	280, Graphit	740	1.5	7	21
10. Třebíč - ONV (Bez. Třebíč)	10a	300, Graphit	620	2	15	37
	10b	280, Graphit	610	1	9	34
	10c	360, Graphit	650	0.7	9	27
	10d	300, Graphit	600	1	5	27
	10e	310, Graphit	600	1	7	26
11. Kramolín - "Hradisko" (Bez. Třebíč)	11a	280, Graphit	700	1	14	34
	11b	300, Graphit	660	1	8	31
	11c	300, Graphit	660	2.5	6	33
	11d	280, Graphit	640	2.5	15	32
	11e	280, Graphit	620	1	6	25
12. Naloučany - "V čelasích" (Bez. Třebíč)	12a	300, Graphit	600	1.5	12	35
	12b	310, Graphit	640	0	5.5	25
	12c	270, Graphit	600	1.5	15	34
	12d	300, Graphit	640	1	9	37
	12e	290, Graphit	600	2.5	10	34
13. Lelekovice - "Hrad" (Bez. Brno-venkov)	13	320, Graphit,	600	0	7	37
14. Podivín - "Nikidorf" (Bez. Břeclav)	14a	320, Graphit	600	0	2	25
	14b	300, Graphit	620	0	5	25



Tab. 2. DTA der zu vergleichenden Graphitrohstoffe und des Graphits.

Lokalität	Probe Nr.	Temperatur des Vorbrennens °C	Gewichtabnahme bis 110°C in %	Gewichtabnahme bei der Brenntemperatur in %	Entgültige Gewichtabnahme in %
Tresné Graphit	1	ungebrannt bis 500°C	1	3	34
	1a		0.5	0.5	26
Černá na Šumavě	2	ungebrannt bis 500	1	3.5	30
	2a		0	1.5	26
Badenberg grobkörniges Graphit	3	ungebrannt bis 500	0	1.5	36
	3a		0	0.5	29
Branná (Kolštejn) Graphit	4	ungebrannt bis 500	0.5	1.5	37
	4a		0	0	29
Oslavany -Kohl	5	bis 500	2	3	9.5
Mohelnice - Graphitrohstoffe 9. Jh. mit Karbonat	6	oxydierendes Brennen bis 500°C	0	0.5	33
Mohelnice - Graphitrohstoffe 9.Jh. ohne Karbonat	7	oxydierendes Brennen bis 500°C	0.5	1	26

Tab. 3. DTA künstlich verfolgter Tonrohstoffe und leicht gebrannter Scherben.

Lokalität	Probe Nr.	Temperatur des Vorbrennens °C	Gewichtabnahme bis 110°C in %	Gewichtabnahme bei der Brenntemperatur in %	Entgültige Gewichtabnahme in %
Ton - Zliv	8	ungebrannt bis 500	2.5	4	23.5
	8a		0.5	2	7
Siltmaterial - Brno, Kotlářská Str.	9	ungebrannt bis 500	2	4	32
	9a		1	2	26
Ton - Brno, Černá Pole	10	ungebrannt bis 500	7	9	31
	10a		0	3	21
Ton 1 - Brno	11	bis 500	1	2.5	14
Ton 1 - Brno mit Kohl-Oslavany	12	ungebrannt	0	2	15
Ton 2 - Brno	13	bis 500	0.5	2	33.5
Ton 2 - Brno mit Kohl - Oslavany	14	bis 300	1	3.5	20.5