

## Poznámka k úloze grafitu ve středověké keramice Moravy a Slezska

Milan Holub

*Středověcí hrnčíři používali na Moravě grafit k výrobě keramiky od 9. století. Běžná užitková grafitová keramika mizí z trhu v průběhu 13. století, poté byly vyráběny prakticky jen masivní zásobnice. Zvětraliny obsahující grafit byly těženy v okolí výskytů grafitu. Hruběji zrnité grafitové vločky spolu s úlomky hornin se stávaly součástí ostřiva, jemnozrnný grafit spolu s organickou příměsí byl součástí pojiva. Na úlohu grafitu při výrobě a použití keramiky neexistuje jednotný názor. Použijeme-li k hodnocení požadavky na moderní grafitové tyglíky, zjistíme, že vysoká tepelná vodivost, objemová stálost a hydrofobie grafitu byly hlavními vlastnostmi ovlivňujícími pozitivně (technologicky a ekonomicky) sušení, výpal i využívání grafitové keramiky.*

středověk – Morava – grafitová keramika – tyglíky – grafit

*Observations on the role of graphite in medieval pottery from Moravia and Silesia. Medieval potters in Moravia began using graphite to produce pottery in the ninth century. Common utilitarian graphite pottery disappeared from the market during the course of the thirteenth century, with further production essentially limited to large storage vessels. Sediments containing graphite were collected in the vicinity of the occurrence of graphite. Coarse-grained graphite flakes along with fragments of minerals were used as temper, while fine-grained graphite and organic material were used as binders. There is no consensus on the role of graphite in the production and use of pottery. If demands on modern graphite crucibles are used as evaluation criteria, it can be seen that the high thermal conductivity, volume stability and hydrophobic nature of graphite were the main qualities with a positive impact (technologically and economically) on the drying, firing and use of graphite pottery.*

Middle Ages – Moravia – graphite pottery – crucibles – graphite

### Úvod

Pro ložiskového geologa, který se zabýval průzkumem magmatických ložisek, jejichž minerály mají velikosti i v centimetrech a rozměry přírodních „hutnických pecí“ jsou často i kilometrové, mají středověké technologie zvláštní půvab. Na artefaktu, který se vejde do dlaně, jsou instrumentálně zjištělné pochody – např. líkvace, gravitační diferenciace, kontaktní metamorfóza. Bazická magmata, z nichž vznikala ložiska mědi, niklu a chromitu, měla „startovní“ teplotu okolo 1200–1300 °C a na své okolí tepelně a látkově působila několik dnů (lávový proud) či až několik set tisíc let (mělká intruze). Při tom vznikaly kontaktně metamorfované horniny nízkotlaké série metamorfních facií (někdy označované jako typ Abakuma).

V hrnčířské peci vypálená keramika je z petrografického hlediska kontaktním rohovcem vzniklým působením tepla a nízkého (atmosférického) tlaku na antropogenní, diageneticky nezpevněný, převážně prachový, zčásti písčité až drobový jí. Metody a techniky studia takových materiálů jsou přehledně popsány in Gregerová *et al.* (2010).

### Grafitová keramika

Keramika s větší či menší příměsí grafitu v keramickém těstu je velmi starý fenomén. Známe jej již z neolitu, doby bronzové a laténské, znovu se s ním setkáváme ve středověku. Jedním z míst časného výskytu je také severní Morava, kde Vladimír Goš zkoumal osadu hrnčířů u **Mohelnice** (Goš 1984) a sídliště u **Palonína** (Goš – Kapl 1986). Vl. Goš podrobně rozebral místní produkci grafitové keramiky, kde výrobci začali přidávat specifickou surovinu pocházející z nedalekých výchozů u Svinova. Popisuje situaci na severní Moravě a komentuje výrobu grafitové keramiky v okolních územích. Hrnčíři poblíž Mohelnice začali přidávat grafit do hmoty nádob někdy v průběhu 9. století: „Starší, v ruce robená keramika je charakteristická hrubou příměsí obsahující drobné kaménky, také

*hnědá barva povrchu svědčí, že výpal nepřesáhl příliš 600 °C ... Dle petrografických rozborů [surovina] obsahuje 32,81 % C, 1,3 % S, 31,2 % SiO<sub>2</sub>, 10,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 11,4 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ... největší rozmach keramické produkce nastal až v 11. století.“* Ve 13. století „*Mistři dokonale zvládli výrobu keramiky, po pečlivé přípravě keramické hlíny, tedy místní spráše a hrubého grafitu vytvořili na pomalu rotujícím hrnčířském kruhu nádobu ... Světlé okrové tóny dokládají výpal někde kolem 1000 °C v jednoduchých pecích známých v odborné literatuře jako chlebové. ... Početnou skupinou byly masivní zásobnice téměř konického tvaru. Jejich výroba na severní Moravě začala někdy počátkem 11. století a trvala až do 15. století.“* (Goš 2012). Určování teploty výpalu keramiky podle barvy povrchu je pravděpodobně dosti subjektivní. Ve 14. a 15. století se z hrubé grafitové keramiky vyráběly již jen masivní zásobnice. Obdobný vývoj používání grafitové keramiky v **Mikulčicích** a na **Pohansku** konstatují *M. Gregerová et al.* (2010, 114–121).

VI. Goš předpokládá, na základě nálezů na hradišti Opole, v Nitře-Šindolce a ve východních Čechách – zejména ve Starém Mýtě, export výrobků s vysokým (kvantitativní údaje neuvádí) podílem grafitu na značné vzdálenosti. Spolu s J. Karlem monotematicky zpracoval nálezy zásobnic ze severní Moravy. Nejstarší (typ I) se materiálem neliší od ostatní dobové grafitové keramiky. Autoři píší: „*Příměs tuhy v hlíně usnadňuje zhotovení nádoby a zejména její dokonalé vypálení, neboť rozvádí v celé nádobě teplotu a vyrovnává vnitřní prnutí.*“ (Goš – Karel 1979, 171). Nejmladší masivní zásobnice (typy III a IV) již obsahují tolik grafitu, že se dnes drolí (Goš – Karel 1979, 172). Je pravděpodobně, že vysoký obsah hruběji zrnitého grafitu usnadnil prohřátí silnostěnné nádoby, a tím rovnoměrné vysušení hmoty na počátku výpalu. Bez petrografické analýzy však nelze posoudit, zda při výpalu vzniklo dostatečné množství slinuté silikátové fáze. Na vydrolování mají určitě vliv i rozdílné fyzikálně-mechanické vlastnosti grafitu a silikátových fází způsobující jejich odchylné chování při používání zásobnic a následném větrání v deponii.

*P. Rzežník a H. Stoksik* (2004) studovali fragmenty tří nádob grafitové keramiky (vzorek 1 – úlomek malého hrnce, vzorek 2 – úlomek velkého silnostěnného hrnce, vzorek 3 – úlomek masivní zásobnice) z raně středověkého hradiště **Ostrův u Ratiboře**. Exempláře morfologicky odpovídají severomoravské keramice z 12.–13. století. Autoři konstatovali přímou úměru mezi velikostí nádoby a obsahem grafitu (přesněji grafitické břidlice – 7,6 hm.% C ve vz. 1, 13,4 hm.% C ve vz. 2 a 22,6 hm.% C ve vz. 3, uhlík stanoven ICP spektrometrem) a velikostí ostrohranných útržků grafitické břidlice (0,5–1,8 mm ve vz. 1, do 3,3 mm ve vz. 2 a do 5,2 mm ve vz. 3). V ostřivu převládá křemen nad živci a muskovitem. Zajímavostí je přítomnost vivianitu Fe<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>\*8(H<sub>2</sub>O) ve vz. 3. Autoři však neuvažují pravděpodobný druhotný vznik tohoto minerálu. Tvarová charakteristika zrn ostřiva není uvedena. Velikost světlých zrn na mikrofotografiích je pod 1 mm (Rzežník – Stoksik 2004, fig. 2, 3). Mezi obsahem uhlíku ve střepech a jeho nasákavostí vodou zjistili autoři nepřímou úměrnost. Při diskusi chemického složení silikátových částí keramiky však nevzali v úvahu rozdíly v obsahích grafitu – po přepočtu sumy naměřených dat na 100 % nejsou totiž obsahy jednotlivých kyslíčků v analýze nezávislou proměnnou. Při diskusi pravděpodobných teplot výpalu, které byly odhadnuty z křivek DTA v okolí teplot 550–560 °C (Rzežník – Stoksik 2004, tab. 2), nevzali v úvahu možnost zpětné změny vypálené hmoty na jílové minerály u keramiky po staletí uložené ve vlhkém prostředí (viz Hill 1953; Daszkiewicz 1998, 258–260). Po podrobné diskusi se *P. Rzežník a H. Stoksik* (2004, 321) přiklonili k názoru, že „... *grafitová příměs sloužila především k usnadnění práce s hrnčířskou masou při její přípravě a ve fázi vytáčení. Využívána při tom byla výjimečná měkkost grafitu a jeho charakteristická klouzavost*“.

Složení a původem surovin pro výrobu středověké keramiky v **Brně**, včetně grafitové, se zabývali *Miroslava Gregerová* a *Rudolf Procházka*. V úvodu práce navrhují: „*Pod pojmem tuhová keramika by měla být chápána keramika s jemnou substancí grafitu v pojivu, kde nelze spolehlivě opticky rozpoznat podíl jílové a uhlíkové složky. Termín grafitová keramika by bylo vhodné používat pouze v těch případech, kdy součástí ostřiva jsou i úlomky grafitových hornin*“ (Gregerová – Procházka 2007, 271). Navrženou nomenklaturu však ve své práci nedodržují a ani nemohou. Podle tab. 1–8 v jejich publikaci je ve studovaných úlomcích zároveň přítomen tmavý pigment i klasty (úlomky) grafitových hornin. Z podrobných mikroskopických pozorování vyplynulo, že grafit do ostřiva nebyl

přidáván v podobě monominerálních vloček, ale byl součástí horninových úlomků (Gregerová – Procházka 2007, tab. 1–8). Bohužel v práci nejsou uvedeny detailnější makroskopické popisy studovaných úlomků keramiky. Je pouze uvedeno zařazení artefaktů do nejasně označovaných tříd (grafitová, písčitá či keramická třída + často shodná číslice) bez dalšího vysvětlení či citace. Obsahy úlomků grafitových hornin, pokud byly odlišeny od ostatního ostříva, byly zjištěny (planimetrocky?) v intervalu 10–20 %. Jen vzorek označený jako „zásobnice třídy 262“ (Gregerová – Procházka 2007, tab. 4) obsahoval 37 % úlomků grafitových hornin. Celkový obsah uhlíku ve vzorcích nebyl stanoven.

Positivním přínosem práce jsou výsledky fázové analýzy uhlíku ve čtyřech vzorcích grafitové keramiky z Přerova: „bylo využito speciální metody (LECO) pro stanovení grafitu, uhlíku organického a tzv. karbonátového původu“ (Gregerová – Procházka 2007, 275). Obsah grafitu (tj. uhlíku v krystalické fázi) byl zjištěn v rozmezí 4,67–11,64 %, obsah uhlíku organického (tj. v organických sloučeninách) mezi 4,97 a 7,64 %. Tyto analýzy byly v úplné formě publikovány později (Gregerová et al. 2010, tab. 5.2: 17). Ani v jedné z těchto prací nejsou uvedeny petrografické popisy analyzovaných artefaktů. V kapitolách „5.2.4 Grafitová keramika raně středověkého Přerova“ a „5.2.6 [správně má být 5.2.5] Identifikace původu uhlíku“ jsou sice uvedeny celkové charakteristiky minerálů a úlomků hornin v ostřivu, avšak grafit není do popisů zahrnut. Kvantitativní údaje o ostřivu chybějí. Při 32 studovaných vzorcích mohla být data o množství ostříva, kvantitativním zastoupení minerálů v něm, velikosti zrn apod. prezentována např. v histogramech či tabulkách. To platí i o možném, alespoň semikvantitativním zpracování minerálních asociací. Takovoto zpracování petrografických dat je vhodným podkladem např. pro diskusi o zdroji ostříva. O grafitu nacházíme jen útržkovité zmínky – „Pouze nahodile se v ostřivu objevují úlomky sericit-grafitových a grafitových břidlic. Jejich podíl je však obvykle nižší než 1 %. ... Vzácně se v ostřivu vyskytují úlomky hornin bohatých grafitem. Grafit (nebo uhlíková substance) velmi intenzívně pigmentuje pojivo.“ (Gregerová et al. 2010, 125). Rozpor petrografického popisu s obsahy grafitu zjištěnými analyticky autoři bohužel nekomentují.

V diskusi účelnosti přidávání úlomků grafitových hornin, jílů a hlín s jemně rozptýleným grafitovým pigmentem (a/nebo organickými látkami) do hrnčičské masy, M. Gregerová a R. Procházka (2007) kritizují názory P. Rzežníka a H. Stoksika (2004) a podrobněji citují G. Fuseka a J. Spišiaka (2005). Připomínají možnost snížení vodopropustnosti keramiky leštěním a pozitivní působení vyšší přilnavosti grafitu k pojivu, a to zejména během výpalu. Uvažují i nižší náklady na palivo při nízké teplotě redukčního výpalu (Gregerová – Procházka 2007, 276–277).

Gabriel Fusek s kolegy se zabývali přírodovědným výzkumem keramiky, včetně grafitové, z Nitry (Fusek 1998; Fusek – Horváth 1998; Fusek – Spišiak 2005). Při posuzování užitných vlastností grafitové keramiky zdůraznili hydrofobii grafitu (nízkou smáčivost vodou), vysokou tepelnou vodivost a nízkou tepelnou roztažnost grafitu, obě usnadňující přípravu pokrmů v takových nádobách na ohni.

Výsledky fyzikálně chemických analýz (hlavně DTA a GTA) několika desítek vzorků převážně raně středověké grafitové keramiky z Moravy a Slezska stručně publikovaly Miroslava Gregerová a Lucie Kristová (1995). Prvá z autorek později doplnila archeologické informace o lokalitách (Gregerová et al. 2010, 100–105) a souhrn zásadních poznatků, jejichž znalost je nutná pro interpretaci výsledků analýz grafitové keramiky. Autorky v souvislosti s odhadovanými nízkými teplotami výpalu zvažují možnost, že grafit byl do hrnčičské hmoty přidáván z důvodů technologických, nikoliv estetických (viz i úvahy in Makyta 1971). Obsah grafitu, stanovený jako ztráta žíháním, se pohyboval u publikovaných vzorků mezi 20–40 hm.%, většinou byl v intervalu 24–36 hm.%. Podrobnější údaje o keramice a petrografii vzorků autorky neuvádějí.

Petrograficky studovaly grafitovou keramiku z jihozápadní Moravy V. Beránková a M. Gregerová (Gregerová et al. 2010, 105–114). Keramické artefakty pocházely z typových lokalit grafitové keramiky **Kramolín–,Hradisko“**, **Nové Syrovice – „Liština“** a **Vysočany – „Paliardiho hradisko“**. V souboru petrograficky zpracovaných keramických vzorků byly vyděleny čtyři dílčí soubory:

- skupina se záměrně přidávaným grafitem v ostřivu (vločky grafitu nad 0,01 mm)
- skupina s grafitovým a/nebo uhlíkovým pigmentem v pojivu
- skupina s náhodnými úlomky grafitových hornin v ostřivu
- skupina bez grafitu.

Pět úlomků bylo analyzováno chemicky. V „geochemické“ části práce je diskutováno hlavně vypočtené normativní minerální složení analyzovaných vzorků. Postup výpočtu normativních minerálů byl ovšem vypracován pro porovnání chemických analýz vyvřelin, tj. hornin, které byly před krystalizací homogenizovány v roztaveném stavu. To není případ klastik, a tedy ani keramiky složené z ostřiva a pojiva. Navíc každý z obou zrnitostních podílů může pocházet z různých zdrojů. Pro porovnání petrografického a chemického složení artefaktu by mohly být použity postupy z petrologie metamorfik (např. *Yardle 1989*). V práci není diskutováno zjištění, že slídivá keramika a keramika s grafitovou suspenzí mají prakticky stejný obsah uhlíku (mezi 5–6 %). U zásobnic se na osmi exemplářích podařilo zjistit, že zásobnice vyrobené před polovinou 11. stol. obsahují grafitový pigment. Mladší zásobnice obsahují makroskopický grafit o velikosti zrn 0,3–0,7 mm.

Práce je doplněna experimenty, jejichž cílem bylo napodobit petrografický vzhled raně středověké grafitové keramiky. Z výsledků je patrné, že teplota výpalu byla nízká: 500–700 °C. K pigmentaci pojiva mohly být použity i organické látky, nejen grafit (srov. *Ludikovský 1971; Makyta 1971*). Pro geologa starší školy není příjemné číst v petrografických popisech některé nejspíše slangové výrazy, např. *biomasa* či *oxihydroxidy Fe*. Nepodařilo se mi najít jejich petrografickou definici.

Zasloužená pozornost byla věnována petrografickému výzkumu grafitové keramiky z **Mikulčíc** a **Pohanska** (*Gregerová et al. 2010*, 114–121). I když grafitová keramika tvoří jen nepatrnou část celkového nálezového souboru keramiky, je zajímavá tím, že lokalita neleží poblíž výskytů grafitu, a ten podle autorů musel být v nějaké formě dovážen. Na počátku kapitoly autoři konstatují – bez odkazů či důkazů – že ve „vrcholném a pozdním středověku byl grafit využíván především pro výrobu zásobnic a tyglíků, méně pak při výrobě větších zásobních hrnců a džbánů. Z uvedeného je zřejmé, že ve 13. stol. dochází k zásadní změně v uplatnění grafitu v hrnčířství. Jestliže raně středověká grafitová keramika je alespoň částečně módní záležitostí, potom vrcholný středověk využívá grafit záměrně. Zejména jeho specifických vlastností jako je nepropustnost a ohnivzdornost k výrobě konkrétních forem technické keramiky“.

Autoři rozdělili soubor 105 vybraných grafitových keramických artefaktů, charakteristických pro nejmladší osídlení mikulčické aglomerace, do technologických typů, a to podle způsobu výpalu a charakteristiky grafitové příměsi:

- Prvým typem jsou fragmenty oxidačně vypálené s celkově nízkým obsahem makrokrystalického grafitu, červenohnědě pigmentovaným pojivem a převážně ostrohranným (křemenným?) ostřivem.
- Střepey druhého technologického typu jsou vypáleny převážně redukčně. Celkové obsahy uhlíku jsou vyšší, kolem 25 %, grafit je makrokrystalický i mikrokrystalický. V ostřivu převládají ostrohranné úlomky (minerální složení neuvedeno). Pojivo je pigmentováno tmavě hnědě.
- Třetí typ je charakterizován redukčním výpalem a vysokým obsahem grafitové (uhlíkové) substance či pigmentace.

Tvrzení autorů nejsou vhodně dokumentována daty, navzdory tomu, že výsledky studie jsou publikovány pravděpodobně poprvé. Např. planimetricky zjištěné obsahy grafitu mohly být ilustrovány histogramy jejich četností. Publikovaný graf vztahu „*množství grafitu versus tloušťka stěny artefaktu*“ (*Gregerová et al. 2010*, obr. 5.2: 37 – správně má být obr. 5.2: 17) ukazuje přítomnost nejméně tří populací dat v souboru, a proto vypočtená regrese zajímavého názvu „*očekávaná tloušťka řezu*“ a koeficient korelace jsou zcela fiktivní. Přepočtené parciálních (částečných) silikátových analýz na 100 % je hrubou chybou. Většina výsledků v tab. 5.2: 15 je proto chybná o 10–20 procentních bodů. Pochybnosti o použitelnosti přepočtů chemických analýz na normativní minerály platí i zde. K analyzovaným vzorkům nebyly publikovány petrografické popisy (makro- i mikro-), i když pravděpodobně existují. Vzhledem k uvedeným nedostatům je hodnověrnost závěrů nejistá. Zajímavá by byla i korelace množství planimetricky stanoveného grafitu s množstvím uhlíku stanoveného chemicky.

### Grafitové tyglíky

Požadavky středověkých řemeslníků na žárovzdornost keramiky neznám. *Lazarus Ercker (1974, 20–22, 170–173)* pro průběřství a hutnění v 16. stol. pouze požadoval, aby nádoby „*dobře držely v ohni*“.

Preferoval modrý, bílé se vypalující jíl, do kterého se přidává křemenného písku, „kolik jíl snese“. O přidávání grafitu, obvykle označovaného jako „železný jíl“ či „černé olovo“, nepíše ani on, ani *Georgius Agricola* (1912, kniha IX).

Grafit, i když je vynikající refraktorní surovinou, sám o sobě nezaručuje žárovzdornost keramiky. V oxidačním prostředí (např. ve výhni) je nestabilní již při teplotách nad 500 °C. Základem žárovzdorné keramiky (na bázi jílu) je vhodný žárovzdorný kaolinický jíl s vysokým obsahem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a „v ohni stálé“ ostřívo dobře slinující s pojivem při výpalu. I proslulé hessenské tyglíky byly od 12. stol. vyráběny z kvalitního žárovzdorného jílu a čistého křemenného písku (*Martinón-Torres – Rehren* 2009). Žárovzdornost a mechanickou odolnost zaručovalo pletivo jehličkovitého mulitu ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) vznikající při výpalu. Na druhé straně rovněž vysoce kvalitní „černé“ grafitové tyglíky z jižního Německa, Rakouska a snad i z jižních Čech, obsahovaly podle autorů více než 20 (typicky okolo 40) obj. % grafitu. Grafit do keramické hmoty nebyl přidáván jako monominerální frakce, byl součástí použitých jílu těžených v okolí primárních výskytů grafitu. Grafit mohl být i součástí ostříva získaného mělněním grafitových hornin. Oba případy jsou rozlišitelné mikroskopicky. Vyráběny a používány byly i tyglíky méně kvalitní, levnější, určené pro tavení levnějších slitin za relativně nízkých teplot, či pro jednorázové použití (*Martinón-Torres – Rehren* 2009).

Zajímavý soubor tyglíků vyzdvihžený z jámy datované do přelomu 12./13. stol. z lokality **Brno – Josefská ulice** popisují *R. Procházka, M. Hložek a B. Holubová Závodná* (2011). Radí je „mezi grafitové výrobky, protože pro jejich výrobu byly sekundárně zpracovány masivní okraje grafitových zásobnic [vyvrtáním tlustostěnných okrajů], takže byl splněn požadavek žárovzdornosti použitého materiálu. Totéž platí i pro zástupce specializovaných tavicích nádobek.“ Bohužel autoři neuvádějí exaktní údaje o složení zloмок keramiky, zvláště o množství grafitu a velikosti jeho vloček. Uvažovanou „produkci či využití mosazi“ se autorům nepodařilo spolehlivě prokázat (*Holub* 2011). Snad totožná kolekce tyglíků je zmíněna v práci *M. Gregerové et al.* (2010, 127–128, podle obsahu 5.2.6). V podkapitole se slibným názvem „Tyglíky“ chybějí jakákoliv exaktní data a prakticky polovina textu je věnována reklamě jedné webové stránky. Mimochodem, jestliže *Martinón-Torres a Rehren* (2009) uvádějí, že živce ostříva byly při výpalu zcela roztaveny, jaká byla teplota výpalu hessenských tyglíků?

*M. Gregerová a R. Procházka* (2007, 277, tab. 8) petrograficky popisují zlomek tyglíku, pravděpodobně z výše zmíněné kolekce: „keramické těsto tyglíků bylo látkovým složením velmi blízké běžné grafitové keramice. Teplota výpalu však byla výrazně vyšší, dosahovala kolem 1200 °C“. V modálním složení vzorku autoři uvádějí relikty ostříva (křemen, plagioklasy), 15 % jednoznačně skloviny a 6 % oxidů Fe. „Ve zbývajícím podílu nelze rozeznat, co je grafit v úlomcích hornin a co jenná pigmentace v pojivu ... V okrajových částech, kde vyhořel uhlík organického původu, se i v rámci skloviny zachoval krystalický grafit. ... Na povrchu je artefakt potažen světle hnědým sklem“. Teplota výpalu je odhadována pravděpodobně příliš vysoko. Z fázových diagramů silikátových systémů (*Osborn – Muan* 1960; *Whitney* 1989) plyne, že při uvedené teplotě vznikají eutektické taveniny v systému  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{FeO}$ . Při přítomnosti alkálií ze slíd, živců a snad i z pojiva („keramické těsto tyglíků bylo látkovým složením velmi blízké běžné grafitové keramice“) teploty vzniku eutektických tavenin klesají i pod 800 °C. Rozpouštění oxidů Fe v tavenině a zabarvení skla není zmíněno. Nebylo by možné předpokládat, vzhledem k popsáným změnám na povrchu artefaktu, že došlo k jeho druhotnému „výpalu“ při použití tyglíku?

## Diskuse

Pominu-li keramiku s pravděpodobně náhodnou příměsí klastů grafitových hornin, existuje jednoduše keramika s makroskopicky a/nebo mikroskopicky rozeznatelným grafitem a většinou tmavě pigmentovaným pojivem, a dále keramika prakticky jen s tmavě pigmentovaným pojivem. V některých případech, jak ukazují výše citované experimenty a fázové chemické analýzy, nemusí být příčinou tmavé pigmentace grafit, ale uhlík organických sloučenin.

Důvody přidávání grafitu do středověké keramiky nejširěji uvádějí *G. Fusek a J. Spišiak* (2005), kteří zdůraznili hydrofobii grafitu (nízkou smáčivost vodou), vysokou tepelnou vodivost a nízkou tepelnou roztažnost grafitu. Tyto vlastnosti podle jejich názoru usnadňovaly přípravu pokrmů na ohni.

Další autoři preferují kluzné vlastnosti grafitu usnadňující práci s hrnčířskou hmotou (zvláště *Rzeznik – Stoksik 2004*) a vysokou tepelnou vodivost grafitu usnadňující výpal (*Goš – Karel 1979*). *M. Gregerová et al. (2010)* své názory nesjednotili, nejčastěji zmiňují nepropustnost a žárovzdornost.

V publikovaných názorech na to, jak grafit, případně i další organické sloučeniny, ovlivňují technologické a užitkové vlastnosti grafitové keramiky, je obtížné rozlišit tradované představy od zkušeností hrnčířů. Moderně pojaté experimenty téměř chybějí a vlastnosti staré keramiky jsou odvozovány z přírodovědných pozorování. Příkladem je ovlivnění plasticity a viskozity hrnčířské hmoty přidáváním grafitu: obě vlastnosti jsou objektivně měřitelné při přípravě keramické hmoty, ve středověku však spíše záleželo na umu a zkušenosti hrnčíře s konkrétním materiálem. Obdobně nemusí existovat souvislost porosity či nasákavosti s množstvím grafitu. Ten je sice hydrofobní, ale nahrazuje-li jiné ostřivo, nasákavost neovlivňuje. Ta je dána množstvím porů (či parů) vytvořených těkavinami unikajícími při sušení a výpalu. Porosita tak hlavně závisí na kvalitě použitých jíílů, poměru pojiva a ostřiva i preciznosti práce hrnčíře.

Bohužel, přírodovědná pozorování grafitové keramiky jsou značně útržkovitá. Nedělám si nárok na úplnost rešerše, ale v literatuře citované v této práci se mi nepodařilo najít jediný případ chemické analýzy, který by byl provázen petrografickým popisem (s kvantitativními údaji) studovaného artefaktu. Kvantitativní údaje zpracované vhodným způsobem rovněž chybějí při publikaci výsledků petrografického studia souborů čítajících více než několik artefaktů.

Při posuzování vlivu grafitu na vlastnosti středověké keramiky považují za výhodné vyjít z vlastností moderních grafitových tyglíků zhotovovaných na bázi jíílů. **Moderní grafitové tyglíky**, složené z grafitu, jíilu a různého ostřiva, jsou používány hlavně pro nenáročnou slévačské práce s neželeznými kovy (Al, Pb, Sn, Zn, Cu-Sn, Cu-Zn), méně se slitinami stříbra a zlata. Jsou použitelné pro tavení kovů do teplot 1500–1600 °C, typicky však pod 1000–1100 °C. Nejdůležitějšími užitnými vlastnostmi grafitových tyglíků jsou – mimo žárovzdornosti – vysoká tepelná vodivost, velmi nízká smáčivost vodou (hydrofobie), odolnost proti tepelným šokům a v neposlední řadě nízká cena. Tyglíky jsou však křehké a některé typy jsou citlivé na opakovanou rychlé změny tepelného a mechanického namáhání. Při poškození glazury grafit ve hmotě tyglíku v peci rychle oxiduje a mění se jeho mechanické a tepelné vlastnosti (*Anonym 2012; Gregorová – Pabst s. d.; Finck – Heumannskaemper 2012; Holub – Malý 2012*).

Ve struktuře krystalického **grafitu** jsou šestiúhelníky atomů uhlíku propojeny do samostatných planárních, navzájem málo soudržných vrstviček (*Bernard – Rost 1992*, 212–213; *Kolektiv 1962–1964*, díl G–L, 33 s odkazy). Proto má grafit velmi nízkou tvrdost a je dokonale štěpný podél ploch krystalové mřížky, kolmo na krystalovou osu *c*. Díky kovové vazbě atomů v krystalové mřížce má grafit vysokou tepelnou a elektrickou (elektronovou) vodivost. Vodivosti nejsou izotropní, nejvyšší jsou opět podél vrstviček krystalové mřížky. Koeficient tření je nízký jen v atmosférických podmínkách a je dán přítomností vzduchu a vodních par mezi vrstvičkami. Ve vakuu či při zahřátí (např. při výpalu) svou vlastnost výborného maziva ztrácí a krystalky křehnou. Grafit má velmi nízkou smáčivost vodou v kapalném stavu (vysokou hydrofobii) a kapalná voda za normálních podmínek neproniká do kapilár a intergranulár grafitu. Je odolný proti kyselinám a žárovzdorný. V oxidační atmosféře je však grafit stálý jen do ca 500 °C, v redukčním prostředí je ale stálý až do 3700 °C.

Moderní grafitové tyglíky jsou pokryty glazurou většinou obsahující karbid křemíku, chránící grafit při výpalu a omezující i vliv vzdušné vlhkosti. Hmoty tyglíků obsahuje 35–70 % grafitu, nejčastěji 40–50 %. Do hmoty je používána jemná vložka s maximem zrnitosti v intervalu 0,01–0,1 mm. To je rozdíl proti středověké keramice, která většinou obsahuje úlomky grafitových hornin a grafitu větší než 0,1 mm. Grafitová keramika obsahuje i tmavý pigment v pojivu. Ten je buď tvořen grafitem, a/nebo obsahuje organické sloučeniny, které mohou pocházet z přírodního grafitu (*Kučvart et al. 1992*, 31–54). Organické sloučeniny také mohly být přírodní či antropogenní součástí přidávaného pojiva. Při výpalu byly rozloženy, těkavé složky postupně unikaly a ve stěpu zůstal převážně uhlíkový pigment.

Grafit je v hmotě moderních tyglíků rovnoměrně rozptýlen a orientace grafitových vloček závisí na požadovaných mechanických vlastnostech výrobku (*Finck – Heumannskaemper 2012*). U starších tyglíků závisí usměrnění vloček hlavně na technologii tváření nádoby. Menší tyglíky byly formovány

volně v ruce nebo lisovány (Ercker 1974, 20–22, 170–173), větší vytáčeny na hrnčířském kruhu (Martinón-Torres – Rehren 2009). Uspořádání vloček grafitu ve hmotě střepu tak může odrážet způsob tváření nádoby. Grafit na povrchu tyglíků je v žáru za přítomnosti kyslíku nestabilní a jeho mizení postupně snižuje pevnost stěn nádoby. Při tavení silikátů a rud tavenina reaguje s jílovým pojivem a křemenným či horninovým ostřivem tyglíků, je kontaminována a stěny nádob jsou zeslabovány i z vnitřní strany.

**Ostřivem** tyglíků býval křemenný písek (Ercker 1974, 20–22; Martinón-Torres – Rehren 2009), nyní se častěji používají úlomky páleného ohnivzdorného jílu a/nebo karbidu křemíku. Výhodou křemene byla jeho snadná dostupnost, vysoká tepelná vodivost a vysoký bod tání (1700 °C). Do ostřiva kvalitních tyglíků býval pálen (odstranění nebezpečí dekrepitace) a síťován. Škodlivou příměsí v ostřivu byly minerály železa, alkalické živce, a zvláště slídy. Ty v přírodních píscích byly již často hydrosolídami, tavícími se ve hmotě kelímku při relativně nízkých teplotách okolo 700–800 °C. V lokálních eutektikách na kontaktech hydrosolídů, jílu a ostatních minerálů je nutné uvažovat i vliv vody vznikající dehydroxylací (uvolňování vody původně vázané v krystalické mřížce při teplotě okolo 700 °C). Horká vodní pára má nízké pH a intenzivně rozpouští alkálie minerálů. Z tenkostěnných nádob těkaviny rychle unikají. V silnostěnných nádobách však může vzniknout i roztok v nadkritickém stavu, který snadno proniká do kapilár a intergranulár, podobně jako tomu je v přírodních taveninách (Annen – Blundy – Sparks 2005). Uvolněné alkálie reagují se složkami pojiva a vznikají nové fáze (slinování). Pokud je obsah alkálií vyšší, působí při teplotách potřebných pro tavení slitin drahých kovů vznik vyššího podílu skelné fáze s průvodním měknutím a deformací střepu (viz diagramy in Osborn – Muan 1960; Whitney 1989).

Dalším problémem křemenného ostřiva jsou obtížně kontrolovatelné fázové přechody a s nimi spojené objemové změny křemenných zrn (Bernard – Rost 1992, 306–312, 528–530). K vratné přeměně nízkoteplotního  $\alpha$ -křemene (objemová hmotnost 2,648 g/cm<sup>3</sup>) na vysokoteplotní  $\beta$ -křemen (2,533 g/cm<sup>3</sup>) dochází při 573 °C a atmosférickém tlaku 0,1 MPa. Přeměna na  $\alpha$ - a  $\beta$ -tridymit (2,265 g/cm<sup>3</sup>) je kolem 867 °C. Objem křemenných zrn v ostřivu se tak mění téměř o 20 % a je jen zčásti kompenzován snižováním objemu únikem těkavin. Fázové změny v křemenných zrnech jsou při chladnutí střepu vratné a důsledkem objemových změn jsou dilatační trhlinky pozorované např. na hessenských tyglících (Martinón-Torres – Rehren 2009, fig. 3).

Nutným předpokladem žárovzdornosti grafitových tyglíků je použití kvalitních **žárovzdorných jíků**, tj. jílu, které slinují a měknou až při teplotě nad 1500–1700 °C. Hlavní složkou žárovzdorné jílové suroviny jsou minerály skupiny kaolinitu (Petránek 1963, 354–364; Kužvart et al. 1992, 133–181), hlavně kaolinit – Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, dickit, nakrit a halloysit. Kaolinit při výpalu ztrácí volnou a krystalově vázanou vodu. Při teplotě 450–700 °C přechází z metakaolinitu – Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Tato fázová změna je provázána smršťováním. Při teplotách nad 800 °C se začínají tvořit nové minerální fáze a nad 950–1000 °C z metakaolinitu vznikají Al-spinely, jehličkovitý mullit (Al<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>) a vysokoteplotní SiO<sub>2</sub> – cristobalit. Metakaolinit také reaguje s volnými oxidy alkalických zemin, pokud vznikly např. tepelnou disociací karbonátů. Podobné teplotní rozmezí dehydroxylace má i další, pro keramiku důležitý jílový minerál – illit (K,H<sub>3</sub>O)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>[(OH)<sub>2</sub>,(H<sub>2</sub>O)]. Jílové minerály skupiny illitu, podobně jako montmorilinitu nejsou vhodné pro žárovzdorné materiály (Jirásek – Vavro 2008; Gregerová et al. 2010, 30–32).

Je zřejmé, že teplotní interval 500–700 °C je kritický jak při výpalu, tak při používání grafitových tyglíků. Proto nepřekvapuje, že např. společnost BCS (Anonym 2012) doporučuje před prvním použitím, případně po delším skladování, tyglíky zvolna, během 2–3 hodin, vyhřát do tmavě červeného žáru. Totéž v 16. stol. doporučoval Lazarus Ercker pro práci s většími tyglíky, např. při pálení mosazi (Ercker 1974, 203; pro podrobnosti srov. Söderberg 1999; Martinón-Torres – Rehren 2009).

## Závěr

Bez potřebných experimentů je obtížné posoudit, které vlastnosti grafitu byly preferovány ve středověku při výrobě a používání grafitové keramiky. V technologii výroby keramiky to určitě byla nízká smáčivost (vysoká hydrofobie), vysoká tepelná vodivost a objemová stálost. Tyto vlastnosti grafitu

usnadňovaly jak sušení výrobků (hrnčířská hmota obsahovala méně vody, výrobky se při sušení méně smršťovaly), tak jejich výpal. Zvláště tlustostěnné keramické výrobky – velké hrnce a zásobnice – byly při výpalu rovnoměrněji a rychleji prohřívány. Při obsahu (nebo objemu) grafitu okolo 30–40 % (viz výše citované výsledky chemických a planimetrických analýz) se podstatně snížila velikost objemových změn, a tím i napětí mezi povrchovými a vnitřními částmi střepu. Omezil se tak vliv nesoučasného průběhu fázových přechodů, dehydroxylace atd. a kleslo nebezpečí destrukcí vypalovaných nádob. Proti vyhoření z povrchu nádob musel být grafit chráněn – redukční atmosférou při výpalu, doloženými hlinkovými engobami pro používání na otevřeném ohni. V neposlední řadě mohlo přidávání grafitu snížit náklady na výpal – méně vyhoříváním organických sloučenin, hlavně však menším objemem energeticky náročných endotermických reakcí nutných pro výpal.

Pro hodnocení užitečných vlastností středověké grafitové keramiky experimentální data prakticky chybějí. Je možné se např. domnívat, že při použití nádob na ohni se pozitivně uplatňovaly stejné vlastnosti grafitu jako při výpalu. Běžná grafitová keramika však byla v průběhu 13. stol. vytlačována z trhu a ve 14. a 15. stol. se z hrubé grafitové keramiky vyráběly již jen masivní zásobnice (*Goš – Karel 1979, 172; Gregerová et al. 2010, 114*). Ty se však v ohni nepoužívaly, pokud nebyly dezinfikovány ohněm vhozeným do zásobnice. „*Stálost v ohni*“ tak nemohla být jejich významnou užžitnou devizou. Je proto pravděpodobné, že přednosti pro prosazení se grafitové keramiky na středověkém trhu byly v oblasti technologie výroby a snad i ekonomie. Jiná je situace u grafitových tyglíků, plochých prubířských střepů atd. Jejich nejdůležitější požadovanou vlastností je žárovzdornost, dále vysoká tepelná vodivost, mechanická i tepelná odolnost a hydrofobie. Používání grafitu spolu s vhodným žárovzdorným jílem a kvalitním ostřivem v žárovzdorné keramice přetrvávalo dodnes.

## Literatura

- Agricola, G. 1912: De Re Metallica. Edited by H. C. Hoover – L. H. Hoover. London (první vydání Basileae 1556).*
- Annen, C. – Blundy, J. D. – Sparks, R. S. J. 2005: The Genesis of Intermediate and Silicic Magmas in Deep Crustal Hot Zones. Journal of Petrology 47, 505–539.*
- Anonym 2012: Foundry Crucibles – Featuring Supplies for the Small Commercial Foundry, Budget Casting Supply LLC.*
- Bernard, J. H. – Rost, R. et al. 1992: Encyklopedický přehled minerálů. Praha.*
- Daszkiwicz, M. 1998: Die mittelalterliche Keramik von Plock (Polen) als Beispiel für die Anwendungsmöglichkeiten physikalischer und chemischer Untersuchungen auf Massenfunde. In: L. Poláček ed., Frühmittelalterliche Graphittonkeramik in Mitteleuropa. Naturwissenschaftliche Keramikuntersuchungen. Internationale Tagungen in Mikulčice IV, Brno, 257–265.*
- Ercker, L. 1974: Kniha o prubířství. Překlad P. Vitouš. Praha (první vydání: Beschreibung aller fiirnemisten mineralischen Ertz und Berckwerksarten. Prag 1574).*
- Finck, D. – Heumannskaemper, D. 2012: Matching the Crucible to Your Application, Morgan Molten Metal Systems (UK, Germany). Modern Casting 102/5, 34–38.*
- Fusek, G. 1998: Vorläufige Erkenntnisse zur Graphittonkeramik aus der Siedlung Šindolka in Nitra. In: L. Poláček Hrsg., Frühmittelalterliche Graphittonkeramik in Mitteleuropa. Naturwissenschaftliche Keramikuntersuchungen. Internationale Tagungen in Mikulčice IV, Brno, 231–247.*
- Fusek, G. – Horváth, I. 1998: Naturwissenschaftliche Untersuchungen der Keramik aus Nitra-Lupka. In: L. Poláček Hrsg., Frühmittelalterliche Graphittonkeramik in Mitteleuropa. Naturwissenschaftliche Keramikuntersuchungen. Internationale Tagungen in Mikulčice IV, Brno, 280–286.*
- Fusek, G. – Spišiak, J. 2005: Vrcholnostředověká grafitová keramika z Nitra-Šindolky. Archeológia a mineralógia. Slovenská archeológia 53, 265–336.*
- Goš, V. 1984: Sídlištní objekty slovanské osady v Mohelnici. Časopis Slezského muzea, série B, 33, 221–252.*
- 2012: Keramika s příměsí grafitu v raném a vrcholném středověku. Ústav historie Slezské univerzity, Opava: <http://uhm-prednasky.fpf.slu.cz/index.php?page=keramika-s-primesi-grafitu-v-ranem-stredoveku>
- Goš, V. – Kapl, V. 1986: Slovanská osada u Palonína, okr. Šumperk. Archeologické rozhledy 38, 176–204.*



- Goš, V. – Karel, J. 1979: Slovanské a středověké zásobnice severní Moravy. *Archeologické rozhledy* 31, 163–175.
- Gregerová, M. – Čopjaková, R. – Beránková, V. – Bibr, P. – Goš, V. – Hanuláková, D. – Hložek, M. – Holubová-Závodná, B. – Kristová, L. – Kuljovská, Z. – Macháček, J. – Mazuch, M. – Procházka, R. – Škoda, R. – Všíanský, D. 2010: Petroarcheologie keramiky v historické minulosti Moravy a Slezska. Brno.
- Gregerová, M. – Procházka, R. 2007: Exkurz: K současnému stavu petrografického výzkumu brněnské keramiky 12.–15. století ve vztahu k distribuci surovin. In: *Přehled výzkumů* 48. Příloha 2, Brno, 271–293.
- Gregorová, E. – Pabst, W. s. d.: *Ceramic Technology*. Elektronická skripta. Vysoká škola chemickotechnologická, Praha. [http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic\\_Technology/SM-Lect-7-A.pdf](http://www.vscht.cz/sil/keramika/Ceramic_Technology/SM-Lect-7-A.pdf)
- Hill, R. D. 1953: The rehydration of fired clay and associated minerals. *Transactions of The British Ceramic Society* 52, 589–613.
- Holub, M. 2011: Několik poznámek k interpretacím chemických analýz v článku „Doklady neželezné metalurgie ze sklonku 12. století z Brna, Josefské ulice“. *Archeologické rozhledy* 63, 525–534.
- Holub, M. – Malý, K. 2012: Poznámka k pravděpodobnému separátnímu hutnění galenitových, stříbrem bohatých rud těžných na Vysočině. In: *Stříbrná Jihlava 2010 – Acta rerum naturalium* 12, Jihlava – Třebíč, 1–14.
- Jirásek, J. – Vavro, M. 2008: Nerostné suroviny a jejich využití – Keramika. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny/keramika.html>
- Kolektiv 1962–1964: Technický slovník naučný*. Praha.
- Kužvart, M. et al. 1992: *Ložiska nerudních surovin ČR II*. Praha.
- Ludíkovský, K. 1971: K problematice technologie laténské keramiky. In: *Sborník Československé společnosti archeologické při ČSAV* 4, Brno, 78–93.
- Makýta, F. 1971: Příspěvek k poznání technologie výroby laténské keramiky. In: *Sborník Československé společnosti archeologické při ČSAV* 4, Brno, 97–98.
- Martinón-Torres, M. – Rehren, Th. 2009: Post-medieval crucible production and distribution: a study of materials and materialities. *Archaeometry* 51, 49–74.
- Osborn, E. F. – Muan, A. 1960: Phase equilibrium diagrams in oxide systems. American Ceramic Society and E. Orton, Jr, Ceramic Foundation, Columbus, OH.
- Petránek, J. 1963: *Usazené horniny – jejich složení, vznik a ložiska*. Praha.
- Procházka, R. – Hložek, M. – Holubová Závodná, B. 2011: Doklady neželezné metalurgie ze sklonku 12. století z Brna, Josefské ulice. *Archeologické rozhledy* 63, 65–89.
- Rzeźnik, P. – Stoksik, H. 2004: Silesian graphittonkeramik of the 12–13<sup>th</sup> centuries in the light of specialist analyses of vessels from Racibórz. *Archeologické rozhledy* 56, 321–342.
- Whitney, J. A. 1989: Origin and Evolution of Sillicic Magmas. In: *Ore Deposition Associated with Magmas*. Review in *Economic Geology* 4, Littleton, 188–201.
- Yardley, B. W. D. 1989: *An Introduction to Metamorphic Petrology*. New York.

## Observations on the role of graphite in medieval pottery from Moravia and Silesia

Potters working in the vicinity of graphite outcrops in the ninth century used graphite raw materials to produce graphite pottery. Crystalline flake graphite with silicate minerals was an original part of extracted raw material and partly filled the role of temper. Amorphous graphite and/or organic carbon were present in the binder and now forms a microscopic opaque mass. Graphite and graphite-silicate speckles are present in a broad volume of concentrations ranging from rare flakes to 70 % according to petrographic and chemical analyses. It is necessary to point out that no one artefact studied by both methods – microscopically and chemically – is published in the cited articles, making it impossible to correlate the amount of the optically determined graphite and the overall carbon content.

Common graphite tableware gradually disappeared from the market in the thirteenth century. Later potters tempered thick-walled ceramic ware – larger pots and mainly storage vessels – with coarse-grained graphite flakes. The volume of graphite flakes fluctuated around 50 %. The stout storage vessels were objects of relatively long distance trade until the second half of the fifteenth century.

Leaving aside aesthetic issues, the main advantage of using graphite was in the technological field. Without proper experiments, it is difficult to judge which qualities of graphite were preferred in medieval times. Low water and moisture absorption (hydrophobia) and high smoothness were probably useful in creating the fabric and forming vessels. The low water content in the fabric mass, shape stability of the vessels during faster and steady drying, and firing had economic benefits – lower fuel consumption. The hydrophobia of the graphite, together with its volume and thermal stability (in a smokey kiln) as well as high thermal conductivity were probably the main qualities appreciated by medieval potters.

The same qualities, together with resistance to fire and thermal shock as well as chemical and corrosion inertness were and are appreciated in the case of crucibles used today.

English by *the author*