

# **STUDIUL DE COMPOZIȚIE ASUPRA UNUI LOT DE CERAMICĂ DESCOPERITĂ ÎN AȘEZAREA DIN SECOLUL AL III-LEA P.CHR. DE LA MILITARI – CÂMPUL BOJA**

**Ingrid Poll  
Dr. Mircea Negru**

În urma săpăturilor efectuate la Militari – Câmpul Boja<sup>1</sup>, în cursul anului 1997, în B4, au fost descoperite numeroase fragmente de vase ceramice care au pus problema provenienței lor, dat fiind aspectul diferit al pastei. Ca urmare, am considerat că pentru clarificarea acestei probleme este necesar un studiu al compoziției acestor vase.

## **Prezentarea metodelor.**

Am folosit două metode complementare de analiză elementară a compoziției pastei ceramice: fluorescența de raze X (XRF) și activarea cu neutroni rapizi (FNAA), ambele nedestructive.

În cadrul fluorescenței de raze X, identificarea și dozarea elementelor se realizează detectând radiația de fluorescență în domeniul razelor X moi emise de acestea în urma excitării lor cu radiații X și gamma sau cu particule încărcate (electroni, protoni, particule alfa etc.). Proba va emite radiația X caracteristică fiecărui element, care va fi analizată după energii (frecvențe) și intensitate de către un analizor de amplitudine multicanal, prelucrând informațiile obținute de la detector.

În cazul de față, măsurătorile de fluorescență de raze X s-au realizat folosind un spectrometru constând dintr-o sursă de Am-241 de 30 mCi, un detector de Si(Li) având o rezoluție de 180 eV pentru linia K a fierului și un lanț electronic convențional. Sursa gamma de americium are formă inelară, fiind inclusă într-un suport care definește unghiul fotonilor incidenti și colimează razele X de fluorescență în drumul lor spre detector. Spectrometria s-a realizat cu ajutorul unui analizor multicanal, de amplitudine de 4096 canale (tip Canberra) și un convertor analog-digital, conectate la un calculator.

Fiecare piesă studiată a fost măsurată în mai multe puncte, pe criterii de planeitate maximă, cu scopul evaluării dispersiei în concentrație. Metoda permite punerea în evidență și măsurarea concentrației (de la p.p.m. până la 100%) elementelor de bază și a urmelor din compoziția pastei ceramice, cu număr atomic  $Z > 12$ , cu sensibilitate mai bună pentru elementele cu numărul atomic cuprins între 40 și 60.

<sup>1</sup> M. Negru, Descoperiri arheologice din sec. III d.Ch. la București-Militari „Câmpul Boja”, București – Materiale de Istorie și Muzeografie, 13, 1999, p. 26–33.

Metoda FNAA (activare cu neutroni rapizi) a fost folosită ca metodă complementară pentru determinarea elementelor care nu pot fi detectate cu FRX. Folosirea acestei metode se datorează potențialului acesteia pentru analiza elementară a elementelor ușoare ca Na, Mg, Al, Si, K și pentru rezolvarea problemei interferențelor razelor X în cazul As-Pb.

Prin activare cu neutroni are loc emisia de radiații X și gamma de către izotopi dintr-o probă devenită radioactivă cu ajutorul unui flux de neutroni.

La introducerea în reactorul nuclear a unei probe dintr-un material oarecare, nucleele elementelor constituente ale acestuia sunt bombardate de fluxuri intense de neutroni (neutronii, neavând sarcina electrică  ${}^1_0\text{n}$  pătrund cu ușurință în nucleu, deoarece nu sunt împiedicați de bariera coulombiană de potențial, ca particulele purtătoare de sarcină electrică). O parte din neutroni sunt captați de nucleele probei, care devin astfel radioactive: prin pătrunderea unui neutron în nucleu, se formează un nucleu intermediar, aflat în stare excitată, deoarece neutronul cedează nucleului energia sa cinetică, precum și energia de legătură de aprox. 7–8 MeV. Nucleul intermediar va suferi diferite forme de dezintegrare radioactivă, în funcție de gradul său de excitare. Radiația emisă prin dezintegrarea nucleelor astfel activate este caracteristică fiecărei specii nucleare în parte, constituind „amprenta” elementelor existente în probă, ce pot fi evaluate și cantitativ. Metoda are un înalt grad de specificitate, indicând concentrații de până la p.p.m.

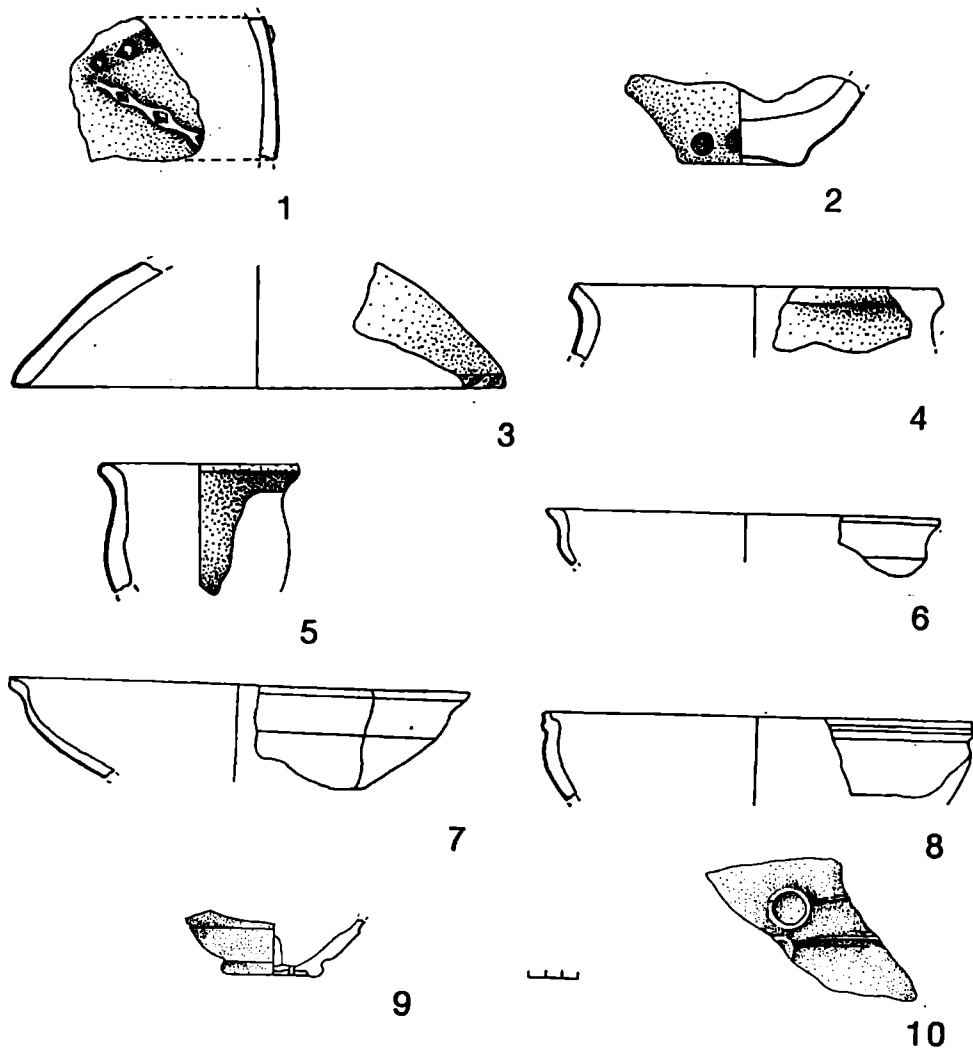
În cazul de față, neutronii rapizi au fost produși prin reacția deuteroniilor cu energia de 13,5 MeV pe o țintă groasă de beriliu ( $166,5 \text{ mg/cm}^2$ ), plasată la  $20^\circ$  față de fascicolul incident. Energiile neutronilor au fost cuprinse între 0,3 MeV și 15 MeV, energia medie fiind de 5,24 MeV. Spectrul energetic al neutronilor produși prin aceasta metoda este foarte larg, deci reacțiile (n,  $\alpha$ ), (n, n), (n, p) și (n,  $\gamma$ ) care au apărut sunt foarte numeroase (problema interferențelor). Au fost măsurate razele gamma care se produc în urma acestor reacții. Probele au fost plasate la 5 cm în spatele țintei de beriliu, pentru 100 min., cu un curent de 8–9 A ( $Q = 50 \text{ m C}$ , corespunzând la un flux de  $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$ ). Probele au fost măsurate în două etape: la 30 min. după iradiere (pentru elementele ușoare Si, Al, Mg, K) și la 72 h pentru determinarea celorlalți izotopi. Pentru măsurarea radioactivității (spectrul gamma) s-a folosit un detector (Ge(Li) Ortec cu rezoluția de 1,9 KeV la 1332,5 KeV și eficiența relativă de 25%. Programul din calculator determină poziția și intensitatea fiecărei linii, iar un alt program identifică izotopii prezenți și stabilesc concentrațiile elementelor comparându-le cu spectrele standardelor iradiate simultan, ca și prin comparație cu constantele de activare.

Au fost analizate un număr de 19 probe (notate 1–19), reprezentând tot atâtea fragmente de vase ceramice diferite. Au fost dozate 11 elemente, ce includ elemente majore și elemente-urma cu un comportament geochemic diferit. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 1.

Pe baza compoziției chimice obținute s-au făcut următoarele observații:  
 Probele 1–10 au o compoziție asemănătoare.

Probele 11–14 au un conținut mai ridicat în  $\text{SiO}_2$ , CaO și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  decât 1–10.

Probele 15–16 au un conținut mai ridicat în  $\text{SiO}_2$  și CaO decât 11–14.



Pl. I. Ceramică descoperită în B4/1997



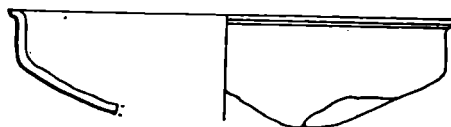
11



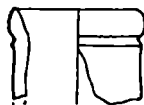
12



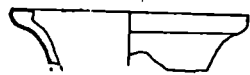
13



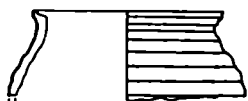
14



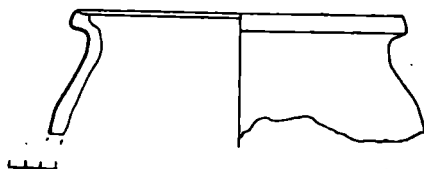
15



16



17



18

Pl. 2. Ceramică descoperită în B4/1997

Probele 17–18 au un conținut mediu de CaO.

Diferențele în concentrația de oxizi de fier indică surse diferite pentru mineralele argiloase ce intră în compoziția pastelor ceramice: fierul, alături de magneziu și potasiu, oxizi de fier și titan însoțesc aceste minerale argiloase (în general, silicați de alumina hidratată). Diferențele în concentrația de calciu indică materii prime de natură diferită, în care există secvențe calcice (reprezentate de Ca) și secvențe detritice (reprezentate de Ti), (vezi nr. 14). Pământurile rare sunt adesea asociate cu degresanții (în general, alcalii) aduși de cuarț, feldspați alcalini, la fel ca și Ba.

La câteva probe s-au făcut și analize de difracție de raze X (DRX) ceea ce a permis identificarea speciilor minerale prezente. Astfel, la toate eșantioanele a fost identificat cuarțul, la o singură probă (12) a fost identificat illitul, calcitul a fost identificat la două probe (812, 19), andezitul a fost identificat la trei probe (15, 16, 18) și hornblenda la o singură probă (15).

## CONCLUZII

Proba nr. 19 este un fragment dintr-o vatră, care poate fi luată ca etalon în identificarea sursei de la Militari – Câmpul Boja.

Vasele modelate cu mâna (1–5) provin de la Militari – Câmpul Boja. Factura grosolană și friabilitatea lor presupun producerea lor în așezare sau în apropierea sa, ele neputând fi transportate în siguranță pe distanțe mai mari.

Vasele cenușii modelate la roata (6–10) provin dintr-o sursă locală de materie primă. Compoziția lor este asemănătoare cu a vaselor modelate cu mâna.

Vasele de culoare cărămizie, modelate la roata (11–14), provin dintr-o altă sursă decât primele două. Compoziția lor diferă de primele două categorii de ceramică.

Existența unei deformări a peretelui vasului nr. 13 poate sugera că ele au fost produse tot la Militari.

Vasele din pastă nisipoasă sau zgrunțuroasă (17, 18) au o compoziție asemănătoare cu a vaselor modelate la roată, de producție locală (6–10).

Vasele nr. 15, 16 provin din import, probabil din sudul Dunării. Ele diferă însă prin concentrația de oxizi, fapt ce ar indica două surse diferite de obținere a materiei prime.

În urma analizelor s-a stabilit că atât la realizarea ceramicii din pasta grosieră (locală) cât și la ceramica de import s-au folosit mai multe surse de materii prime, alese în funcție de posibilitățile tehnologice specifice fiecărui tip de produse.

Numărul mare de forme de vase (109), existența a cel puțin două surse locale și producția în mai multe șarje, ne determină să considerăm că, imediat după dezafectarea sa, B<sub>4</sub> a devenit un fel de groapă de gunoi în care au fost aruncate fragmente de vase, oase de animale, cenușă și lemn carbonizat.

Achiziționarea acestor vase nu a fost simultană și din aceeași sursă. Astfel se poate explica varietatea compoziției chimice a vaselor modelate cu mâna sau la roată provenite din surse locale (1–10, 18).

Tabel 1

proba	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	BaO	Ce	La
%	%	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	
1	58	1,3	3,2	1,8	18	3	15	0,2	0,4	180	150
2	59	1,6	3,3	5	17,5	3	12	0,4	0,3	140	80
3	60	1,3	3	9	17	3,3	12	0,3	0,3	220	80
4	60	1,7	3,5	1,7	18	3	11	0,2	0,4	140	100
5	61	1,6	3,3	5,6	19	3	17	0,7	0,2	60	130
6	59	1,3	3	2	17	3,3	14	0,4	0,4	50	150
7	60	1,7	3,1	5	16,5	3	15	0,7	0,2	120	50
8	60	1,9	3	2	17,5	3	16	0,7	0,3	170	180
9	60,5	1,7	3,2	5	18,5	3,4	15	0,6	0,2	80	50
10	60	1,7	3,2	4	18	3,3	12,6	0,6	0,2	170	140
11	62	1,7	3,3	8	19	3,6	12	0,6	0,5	500	120
12	62	1,8	3,3	7	17,6	4	17	0,2	0,3	130	60
13	61	1,3	3,3	9,5	17,6	3	17	0,2	0,3	250	100
14	62,5	1,8	3,1	9,6	18	3,3	17	0,8	0,4	270	180
15	61	1,6	3	10	18	3,6	17	0,2	0,3	140	50
16	63,5	1,3	3	12,6	17,5	3,3	11	0,3	0,3	280	120
17	61	1,7	2,8	5	17	3	18	0,7	0,4	190	55
18	61	1,3	3,1	6	17,5	3,3	15	0,5	0,3	160	80
19	62	1,7	3	7,5	18	3,6	12	0,6	0,2	75	60
media	60,7	1,6	3,1	6,1	17,7	3,2	14,5	0,4	0,3	163	128

## Bibliografie

1. **N. Ghiordănescu**, *Elemente de fizică nucleară. Introducere în utilizarea izotopilor radioactivi*, partea I, Facultatea de fizică, București, 1986.
2. **O. G. Duliu**, *Aplicațiile radiațiilor nucleare*. Ed. Universității, București, 1993.
3. **B. Gratuze, J.-N. Barrandon, L. Dulin**, *Ancient glassy materials analyses: a new bulk nondestructive method based on fast neutron activation analysis with a cyclotron*. Nucl. Instr. & Phys. Research, B71 (1992), p. 70–80.
4. **B. Gratuze**, *Le verre: les elements de reponses que peuvent proposer les methodes de caracterisation physico-chimiques aux problematiques archeologiques posees par ce materiau*. Rev. d'Archeometrie, 18, 1994, p. 75–87.
5. **J. Frana, A. Mastalka, N. Venclova**, *Neutron activation analysis of some ancient glasses from Bohemia*. Archaeometry 29, 1, 1987, P. 69–89.
6. **B. Gratuze, J.-N. Barrandon, K. Al Isa**, *Non-destructive analysis of obsidian artefacts using nuclear techniques: investigation of provenance of near eastem artefacts*. Archaeometry 35, 1 (1993), p. 11–21.
7. **R. G. V. Hancock, A. Chafe**, *Neutron activation analysis of 16- and 17-century european blue glass trade beads from the eastem Great Lakes area of North America*. Archaeometry 36, 2 (1994), 253–266.
8. **A. Mark Pollard, C. Heron**, *Archaeological Chemistry*, R.S.C., Bradford, 1996, UK.
9. **G. Deconninck**, *Methodes nucleaires dans l'analyse des verres. Technique et Science. Les arts du verre*. Namur, 1989.
10. **Salvatore Lorusso, Bruno Schippa**, *La méthodologie scientifique appliquée a l'étude des biens culturels*, EREC.
11. **B. Constantinescu, E. Ivanov**, *Determination of light elements using Cyclotron-accelerated particles*, J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 155 (1), 25–31, 1991.

## SUMMARY

*A study of Composition on a Group of Ceramics Discovered in the Settlement of 3rd century AD from Militari-Câmpul Boja*

Ingrid Poll, Dr. Mircea Negru

*In this article we present the results of a study of composition made on a group of ceramics discovered in 1997 inside the B4 dwelling.*

*We observed some differences of composition between these vessels. On this base, according to the archaeological dates, we could make a distinction between local (1–10, 18) and import pottery (15, 16). Some vessels couldn't be attributed yet to one or other category (11–14, 17).*