

Tehnicile de analiză fizico-chimice a ceramicii provenind din săpături sau din colecții arheologice sunt din ce în ce mai utilizate pentru a aduce lămuriri asupra ipotezelor arheologice: plecând de la caracterizări chimice, mineralogice și petrografice ale pastelor ceramice se poate reconstitui un proces de fabricație și stabili originea materiilor prime și proveniența ceramicii. Stabilirea unei origini geografice – locale sau străine (importuri) permite apoi imaginarea de modele comerciale, culturale sau sociale¹.

Pentru a stabili criteriile de recunoaștere între produsele diferitelor centre, ceramicile se pot caracteriza după structura, compoziția mineralogică și compoziția chimică a pastei lor.

Într-o primă etapă prezentăm următoarele metode²:

- Activarea cu neutroni (AN), emisia de raze X cu protoni induși (PIXE) și fluorescența de raze X (FRX) pentru stabilirea compoziției oxidice plecând de la compoziția elementală; compoziția oxidică oferă informații asupra sursei de argilă și permite o comparație a rețetelor între ele.
- Difracția de raze X (DRX) și spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier (FTIR) pentru determinarea compoziției mineralogice. Acestea ne dau informații asupra tipurilor de materii prime - prin identificarea fazelor minerale, decorării - prin identificarea pigmentilor minerali și a modului de aplicare (înainte sau după ardere) și procesului de ardere - prin stabilirea temperaturii de ardere și a atmosferei (oxidante sau reducătoare).
- Microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectrometru de raze X cu dispersie de energie (SEM-EDS) permite observarea microstructurii suprafeței probei și identifică elementele chimice prezente în probă.

Metode instrumentale de analiză

Spectrometria în infraroșu (FTIR)

FTIR este o metodă de analiză chimică ce permite identificarea compușilor organici și a complexelor minerale.

¹ Dubus M., Anne Bouquillon, G. Querré 1996, p. 111.

² Acesta este primul articol dintr-o serie dedicată metodelor obiective de analiză a ceramicii.

Principiul de bază constă în înregistrarea unei cantități de radiații reflectate în domeniul IR. Radiația reflectată se recombina cu o radiație de referință ce nu trece prin probă. Rezultă o interferogramă ce se separă în benzi de absorbție printr-un algoritm numit transformata Fourier (transformata Fourier permite detectarea semnalelor foarte slabe și difuze în raport cu semnalul (zgomotul) de fond)³. În funcție de diversele lor frecvențe și corespondența lor cu diferite grupe funcționale (grupe de molecule ale căror legături sunt sensibile la o anumită energie incidentă) se obține o diagramă sau spectru caracteristic pentru fiecare substanță. Acesta arată gradul în care proba absoarbe diferite lungimi de undă ale radiației IR incidente și apar ca pic-uri în diagramă. Aceste spectre constituie «amprenta» materialului analizat⁴.

Spre deosebire de difracția de raze X, prin spectrometria în IR se pot identifica și mineralele necristalizate, lucru valabil în cazul anumitor pigmenți folosiți la decorarea ceramicii.

Difracția de raze X (DRX)

DRX este o metodă de analiză structurală ce permite atât identificarea fazelor minerale din ceramică și implicit stabilirea temperaturii de ardere cât și natura pigmentilor minerali, dacă aceștia sunt în fază cristalină. Proba de analizat este de ordinul microgramelor și poate fi recuperată ulterior.

Razele X sunt unde electromagnetice cu lungime de undă (λ) în jur a 10^{-8} cm situându-se din acest punct de vedere între razele ultraviolete și cele gamma. Aceste raze au proprietatea de a traversa un material și de a fi difractate de atomi: gradul de difracție depinde de energia razei incidente și de distribuția atomică (structură mai mult sau mai puțin cristalină). Spectrul de difracție constituie amprenta caracteristică a structurii substanțelor cristaline analizate. La ceramică, în cursul arderii, constituenții minerali ai argilei, interacționează între ei și dau naștere la noi faze cristaline în funcție de compoziția inițială a argilei dar și de temperatura de ardere. Deoarece majoritatea fazelor formate nu se recombina în cursul răcirii, acestea pot da informații asupra condițiilor de ardere a ceramicii⁵.

Activarea cu neutroni (AN)

AN este o metodă nucleară și constă în bombardarea cu fluxuri de neutroni a unei probe, dintr-un material oarecare, introdusă

³ Mills J., Raymond White 1996, p. 20.

⁴ Lorusso S., Bruno Schippa 1995, p. 87.

⁵ Sciau Ph., M. Werwerft, A. Vernhet, Colette Bemont 1992, p. 90.

într-un reactor nuclear. Nucleele probei devenite radioactive emit radiații X și gamma. Radiația emisă prin dezintegrarea nucleelor astfel activate este caracteristică fiecărui element existent în probă ce poate fi evaluat și cantitativ până la concentrații de părți per milion-p.p.m. ($1 \text{ p.p.m.} = 10^{-6} \text{ g}$)⁶.

Metoda este dedicată pentru identificarea elementelor ușoare (Na, Mg, Al, Si, K) și are o mai mare sensibilitate decât FRX pentru detectarea elementelor-urmă în concentrații foarte reduse.

Emisia de raze X cu protoni induși (PIXE)

PIXE este o metodă nucleară ce utilizează un accelerator van der Graff și capacitatea lui de a produce fluxuri de particule. Acest flux poate fi dirijat spre o probă ce poate fi analizată ca atare și care stă în afara acceleratorului (totuși, dacă proba este neomogenă este de preferat ca aceasta să fie transformată în pulbere și compactată în discuri de $2 \text{ mm} \times 1 \text{ cm}$). Fasciculul este format din protoni care lovesc proba și provoacă emisii de raze X caracteristice pentru fiecare element aflat în probă. Acestea sunt detectate cu ajutorul unui detector cu dispersie de energie. Nivelul de detecție merge până la 0,5-5 p.p.m. Metoda este foarte sensibilă pentru elemente cu nr. atomic $Z = 18 - 42$ (trecerea radiației primare și mai ales a radiației X prin aer limitează sensibilitatea metodei pentru elementele ușoare)⁷.

Fluorescența de raze X (FRX)

FRX cu dispersie de energie este o metodă nucleară folosită pentru determinarea calitativă și cantitativă a compoziției chimice elementale a unor probe cu număr variabil de elemente. În acest mod pot fi dozate toate elementele din tabelul periodic al căror număr de ordine $Z > 20$ (deci nu și cele ușoare). Principiul constă în detectarea radiației de fluorescență în domeniul razelor X moi emisă 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 și intensitate de către un analizor de amplitudine multicanal, prelucrând informațiile obținute de la detector și în final obținându-se un spectru⁸. Sursele de excitare folosite sunt surse radioactive de Pu-238 pentru elementele medii și Am-241 pentru elementele grele ca Ag, Sn, Sb etc.

Această metodă are avantajul că este rapidă, nedistructivă și nu necesită prepararea probei; se pot determina concentrații de

⁶ Pentru descrierea metodei vezi și Poll, M. Negru 2000, p. 67.

⁷ Mark Pollard, Carl Heron 1996, p. 53-54.

⁸ Poll, M. Negru 2000, p. 66-67.

ordinul p.p.m. Metoda are o bună sensibilitate pentru elementele cu $Z = 40 - 60$ (deci mai grele).

Se poate observa că cele trei metode nucleare – AN, PIXE și FRX pot fi folosite complementar – AN pentru identificarea elementelor ușoare, PIXE pentru elementele medii și FRX pentru elementele grele, dar în funcție de obiectivitatea calibrării și a rezultatelor și dacă există o statistică acceptabilă, un anumit număr de elemente se poate regăsi și respectiv compara atât printre cele obținute prin tehnica FRX cât și prin AN⁹ și PIXE.

Microscopia electronică (SEM – EDS)

Această metodă constă în producerea unui flux de electroni într-un tub electronic convențional (un catod încălzit ce emite electroni, accelerați printr-o diferență de potențial) și focalizarea lui cu ajutorul unor oglinzi magnetice spre o probă. Când fluxul electronic lovește proba au loc mai multe procese: emisia electronilor secundari, de energie foarte scăzută (< 50 eV), sensibili la topografia suprafeței de analizat și care sunt captați de un detector, amplificați și în final convertiți într-o imagine. Un alt semnal constă în emisia radiației X de fluorescență ce va fi analizată de un spectrometru (pe principiul FRX) care ne furnizează informații despre elementele chimice prezente în probă.

Ca instrument analitic, microscopul poate opera combinat cu un detector de raze X cu dispersie de lungime de undă sau cu un detector cu dispersie de energie (mai puțin sensibil ca cel cu dispersie de lungime de undă) constituindu-se astfel într-o variantă a FRX dar mult mai versatilă decât aceasta, având în vedere informațiile ce se pot obține despre probă: posibilitatea de a obține o imagine optică folosind fluxul de electroni ce baleiază pe suprafața probei se poate combina cu facilitatea analitică ce permite utilizatorului să observe în mod clar componentele probei de analizat și a obține informații chimice despre aceasta (practic, se obține o «hartă chimică» a suprafeței)¹⁰.

Ca mențiune specială trebuie spus că această tehnică, fiind foarte punctuală ($< 1 \mu\text{m}^2$) permite studierea directă a angobelor.

Materialele

Pentru exemplificare am ales un studiu preliminar asupra unor probe de ceramică provenind de pe șantierul arheologic de la

⁹ Schneider G. 2000, p. 527.

¹⁰ Mark Pollard, Carl Heron 1996, p. 52-53.

București-Militari “Câmpul Boja”¹¹: Fragmentele de vase aparțin unor amfore din pastă fină, de culoare cărămizie și cenușie, lucrată la roată. Aceste fragmente au fost descoperite în complexe închise (bordeie, locuințe de suprafață și gropi). Amforele au fost datate la mijlocul secolului III (238 – 275) și aparțin culturii Militari-Chilia (atribuită geto-dacilor din Muntenia în epoca romană). Excepție face un vas (340 - nr. 2) datat în al treilea sfert al secolului III și descoperit într-un bordei, ce aparține culturii Cerneahov¹².

Conform teoriilor mai vechi, compoziția chimică a ceramicii arse este indicatoare a compoziției chimice a principalei materii prime – argila. Dar transformarea argilei brute în ceramică arsă este, teoretic, un proces complex ce implică un număr de factori ce pot influența compoziția finală a produsului: variabilitatea stratului de argilă, amestecarea argilelor din surse diferite pentru a obține culoarea dorită și proprietățile de lucru (de exemplu, argilele din pământuri caolinitice și/ sau alcaline bogate în smectit și illit sunt plastice, în schimb calciul și mai ales potasiul și magneziul – elementele fondante care scad temperatura de vitrificare dau produse cu rezistența slabă la șocuri termice), procesarea argilei pentru îndepărtarea materialelor nedorite, ciclul arderii în sine, condițiile de mediu (temperatura, pH, concentrația în elemente a solului), timpul de contact cu mediul.

Pentru a compensa aceste probleme procedura normală este de a compara ceramica finită nu cu argila brută din care a fost realizată ci cu ceramica arsă, de o proveniență certă sau presupusă (rebuturi, vesela spartă din jurul cuptoarelor)¹³.

O primă clasificare se face după caracteristicile macroscopice (aspectul pastei): culoare, grosimea peretelui, conținut de mică - dacă are sau nu și cât de abundent, culoarea angobei - de obicei aplicată în partea superioară a vasului, finețea pastei - granuloasă sau nu, conținutul de cuarț (care dă suprafeței un aspect rugos).

¹¹ O parte din cuprinsul acestei lucrări a făcut subiectul comunicării *Studiu asupra compoziției chimice a amforelor descoperite la București-Militari “Câmpul Boja”* în cadrul sesiunii “Muntenia în secolele II-IV p. Chr.”, București, 2001.

¹² Negru M. 2000, p. 55-65; Negru M., Cristian F. Schuster, Dragoș Moise 2000, p. 96-99.

¹³ Mark Pollard, Carl Heron 1996, p. 106.

Rezultate

Plecând de la datele obținute prin spectrometrie IR, microscopie electronică și FRX pe un grup de 15 probe (notate 1 – 15) se pot face următoarele observații:

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). Pământurile rare sunt adesea asociate cu degresanții (în general, alcalii) aduși de cuarț, feldspați alcalini, la fel ca și Ba.

Concluzii

Probele **1, 2 și 3** sunt asemănătoare. Probele **5 – 11** sunt asemănătoare: mai puțin silice și mai mult CaO și aceleași specii minerale. Probele **1 – 4** conțin mai multă silice, oxizi de fier și cuarț. La fel **13 și 14** dar cu mai mult CaO și andezit.

Este confirmată, parțial, ipoteza arheologică legată de vasele de import dar un vas considerat inițial de import (**3**) are compoziție asemănătoare cu cea a unui vas local (proba **2**).

Vasele de import provin din cel puțin trei surse diferite de materii prime.

Vasele 237, 245, 239 și 227 (**7 – 10**) au probabil același centru de producție și fac parte din lotul vaselor de import. Tot din import este și vasul (**5**) provenind dintr-un atelier necunoscut. Majoritatea au analogii în provincia romană Moesia Inferior, din sudul Dunării. Vasele 796 (**12**) și 131 (**5**) au fost produse în Moesia Inferior (Bulgaria). Și vasul 324 (**6**) are analogii în Moesia Inferior.

Cele două vase presupuse locale (**1 și 2**) au fost comparate cu un fragment dintr-o vatră luată ca etalon și se confirmă această ipoteză însă nu seamănă între ele în ceea ce privește compoziția. În concluzie, vasele locale provin din două surse diferite de materii prime. Vasele 308 (**1**) și 340 (**2**) pot fi atribuite fazei finale a așezării, după 250 când vin și purtătorii culturii Cerneahov la Militari (goții). Există o componentă Cerneahov – vasele 308 (**1**), 340 (**2**), 787 (**3**) care poate fi comparată cu ceramica cenușie¹⁴. Cealaltă componentă din Moesia Inferior este și ea clară 796 (**12**), 131 (**5**), 324 (**6**). Rămân

¹⁴ Poll, M. Negru 2000, p. 70-71.

incerte ca și centru de producție celelalte vase, deși e posibil să fie de undeva din Bulgaria¹⁵.

¹⁵ Informațiile legate de datare, analogii și atribuire au fost oferite de dr. Mircea Negru, autorul cercetărilor.

COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI MINERALOGICĂ A AMFORELOR
DESCOPERITE LA BUCUREȘTI-MILITARI «CÂMPUL BOJA»

Rezultatele sunt date în %

Nr.	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ba	Min.
1/ 308	62	0,7	16	10	0,1	2	5	1,4	2	0,2	Cuarț
2/ 340	60,5	0,2	15	12	0,15	3	5	1,3	3	0,1	Cuarț
3/ 787	61	0,3	16,5	8	0,1	3	6,5	1,3	2	0,2	Illit
4/ 795	62	0,6	15	11	-	4	7	1,4	1,2	-	Cuarț
5/ 131	57	0,2	17	7,5	0,1	4	10	2	2	0,3	Cuarț, calcit
6/ 324	56	0,1	16	9	0,05	2,5	11	3	2,5	-	Calcit, illit
7/ 237	58	0,9	15,5	7	0,1	2	9	4	1	0,2	Illit, feldspat
8/ 245	59	0,9	17	7	0,1	3	11	1,5	2	0,1	Illit, cuarț, feldspat
9/ 239	60	1,5	16	6	0,2	2,5	10	2	1,4	0,12	Illit, feldspat
10/ 227	59	1	15	6,5	0,1	3	12	1,5	2	0,1	Cuarț, illit, feldspat
11/ 116	57	0,8	17,5	6,5	0,1	3,5	11	1	2	0,3	Illit
12/ 796	58	1	15	8	0,05	2	9	1	1,8	0,1	Cuarț, illit, calcit
13/ 15	60	1,2	16	11	-	2,6	9	1,1	3	0,2	Cuarț, andezit
14/ 16	61	1,3	17	10	-	2,3	10,5	1,3	3	0,3	Cuarț, andezit

Cuarț SiO₂

Calcit CaCO₃

Illit K-Na-Mg-Fe-Al-SiO. H₂O

Feldspat Al-Na-K. SiO₂

Andezit Na-AlSi₃O₈. Ca-Al₂. Si₂O₈

Bibliografie

- Dubus, G. Querré 1996 Anne Bouquillon Dubus, G. Querré, Caractérisation des argiles et identification des manufactures céramiques du Gard (France) au XIX^e siècle, *Technè*, 4, Paris 1996, p. 111-124.
- Lorusso,
B. Schippa 1995 Salvatore Lorusso, Bruno Schippa, *La méthodologie scientifique appliquée à l'étude des biens culturels*, Paris, 1995.
- Mark Pollard,
Carl Heron 1996 A. Mark Pollard, Carl Heron, *Archaeological Chemistry*, Cambridge, 1996.
- Mills John S.,
Raymond White 1996 Mills John S., Raymond White, *The Organic Chemistry of Museum Objects*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, 1996.
- Negru 2000 M. Negru, Descoperirile arheologice din sec. al III-lea p. Chr. de la București-Militari "Câmpul Boja" (1998), **București.MIM**, XIV, 2000, p. 55-65.
- Negru,
Cristian F. Schuster,
Dragoș Moise 2000 Mircea Negru, Cristian F. Schuster, Dragoș Moise, *Militari-Câmpul Boja un sit arheologic pe teritoriul Bucureștilor*, București, 2000.
- Poll, M. Negru 2000 Ingrid Poll, M. Negru, Studiu de compoziție asupra unui lot de ceramică descoperită în așezarea din secolul al III-lea p. Chr. de la Militari-Câmpul Boja, **București.MIM**, XIV, 2000, p. 66-72.
- Schneider 2000 G. Schneider, Chemical and mineralogical studies of late hellenistic to byzantine pottery production in the Eastern Mediterranean, în *Rei Cretariae Romanae Favtorum Acta*, 36, Abingdon, 2000, p. 525-536.
- Sciau, M. Werwerft,
A.Vernhet,
Colette Bemont 1992 Ph. Sciau, M. Werwerft, A. Vernhet, Colette Bemont, Recherche sur les temperatures de cuisson et la nature des engobes des ceramiques sigillées de la Graufesenque, **Rev. d'Arch**, 16, 1992, p. 89-95.

Méthodes d'analyse de la céramique (I)

Résumé

L'article s'adresse aux archéologues roumains dans l'intention de les familiariser avec les techniques analytiques qui font l'objet de l'archéométrie. Nous présentons quelques méthodes analytiques pour l'étude de la céramique – activation neutronique (AN), PIXE, fluorescence de rayons X (FRX), diffraction de rayons X (DRX), spectrométrie en IR (FTIR), microscopie électronique (SEM-EDS) et une étude préliminaire sur les amphores découvertes à Militari-Campul Boja en Bucarest.

Les amphores sont en pâte fine, rougeâtre et grise, façonnée à la roue. Elles sont datées au milieu du III^e siècle (238 – 275) et appartiennent à la culture Militari-Chilia.

À la suite des analyses on peut conclure que une part des amphores représente des importations en tant que les autres sont locales. Les amphores importées ont des analogies dans la province romaine Moesia Inferior et proviennent de moins de trois sources différentes de matières premières. Les amphores locales proviennent de deux sources différentes de matières premières et appartiennent à la phase finale d'habitation (> 250 p.Chr.).