Rezultatele analizelor izotopice ale unor fragmente ceramice Neo-Eneolitice din Transilvania

Cuvinte cheie: arheometrie, ceramica, spectrometrie, stronţiu, plumb
Key words: *archaeometry, ceramic, spectrometry, strontium, plumbum*

Abstract

In the archaeometrical field, elemental chemical analysis by determining the maximum possible number of elements has been widely applied on the study of provenance of archaeological pottery. ICP-MS is one of the most important spectrometric multi-elemental analytical techniques for the characterization of solid samples in material science. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry to provide highly precise, sensitive elemental and isotopic analyses, has revolutionized the analytical scene in archaeometry over the past decade. In the present study, chemical characterization and isotopic ratio of lead and strontium has been carried out on 15 sherds of archaeological pottery originate from Transylvania and dated on the Neolithic period. The use of strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$) is used in archaeological research to determine the migration of the prehistoric populations. Mass spectrometry with inductively coupled plasma technique (ICP-MS) is convenient and suitable, and $^{206}Pb/^{207}Pb$ ratio can be determined precisely enough to distinguish anthropogenic/lithogenic source of lead contamination.

Fascinanta metamorfozare a lutului în mâinile omului şi apoi sub acţiunea focului a marcat toată Istoria Umanităţii. Ceramica *„a domnit singură"* peste veacuri[1], fiind atât în gospodăria *„săracului"*, cât şi a *„bogatului"*. **Ceramica**, datorită durabilităţii şi diversităţii, constituie cea mai importantă manifestare artistică, culturală şi economică, cu cea mai mare însemnătate cronologică, fiind principalul material documentar pentru Preistorie. Acest fapt rezidă din legătura strânsă dintre *„ceramică şi viaţa în sine, cu obiceiuri, credinţe şi nevoi"*.

În ceramică se *„oglindeşte"* evoluţia şi caracterul unei civilizaţii. De fapt, istoria ceramicii înseamnă însăşi istoria civilizaţiei. În 1938, Barbu Slătineanu[2] afirma, despre ceramica preistorică din România, că este *„una din cele mai interesante şi mai variate ceramici europene (...), alcătuieşte o bogăţie naţională care ne lămureşte întrucâtva asupra motivelor ornamentale moştenite de olarii români"*.

De multe ori, ceramica este singurul *„document"* ce atestă o aşezare şi de aceea trebuie să fie tratată cu respect şi consideraţie, pentru a obţine cât mai multe informaţii posibile. Acest *„document viu"*, care poate spune multe, l-a însoţit pretutindeni şi neîncetat pe om *„de la naştere până la moarte"*, deoarece *„din lut am venit în lut ne întoarcem"*. Gestul demiurgic de modelare a lutului săvârşit de Creator se regăseşte în Geneza biblică, sau în mitul lui Ghilgameş şi este repetat la nesfârşit de Olar cu ajutorul Focului (vezi mitul lui Prometeu). Lutul frământat şi modelat a primit *„viaţă"* prin ciclul naştere, moarte, renaştere şi s-a transformat în ceramică după ce a fost descoperit focul: omul cu *„mâinile sale creatoare"* a modelat lutul, iar focul a eternizat *„munca, spiritul, crezul artistic şi amprenta totală a omului şi a veacului în care a fost realizat"*. De fapt, arta ceramicii este arta pământului şi a focului[3], fiind puţine domenii în care inteligenţa umană, utilul şi frumosul să fie atât de strâns legate. Modelarea ceramicii a fost considerată de unii ca fiind una din *„gesturile"* primordiale care au contribuit la naşterea Artei.

Ceramica este cel mai de preţ *„document"*, considerat de H. Schliemann *„cornul de Aur al Arheologiei"*, deoarece furnizează o multitudine de informaţii complexe, cu caracter tehnologic, economic, chiar social, fiind folosită şi azi ca *„etalon"* în definirea perioadei istorice, la încadrarea culturală şi cronologică a staţiunilor pre- şi proto-istorice, prin metoda comparativă. De aici şi necesitatea imperioasă a extinderii şi diversificării tipurilor de analiză la care să fie supusă, iar în întâmpinarea arheologului au venit specialişti din variate ramuri ale ştiinţelor exacte, căutând metode de abordare analitică pentru dezlegarea misterelor ascunse în ciob. Dintre tipurile de analiză care se fac pe ceramici amintim: analiza macroscopică cu un binocular sau stereoscop; analiza chimică elementară pentru identificarea elementelor chimice din silicaţi; analiza raţională mineralogică

www.cimec.ro / www.mncr.ro

(pentru surse); analiza termică pentru determinarea temperaturilor de ardere prin analiza diferenţială (ATD), analiza termogravimetrică (TG şi DTG) şi analiza dilatometrică; analiza roentgenografică pentru structura substanţelor cristaline; analiza prin difracţie cu raze X pentru temperaturilor de ardere şi tehnicile de prelucrare a lutului; analiza micrografică a probelor în pulbere, metoda imersiei în diferite soluţii şi studierea cristalelor în lumină polarizată (sursei); analiza microscopică a probelor şlefuite pentru depistarea sursei de lut, a tehnologiei de execuţie şi a degresantului); analiza secţiunilor subţiri cu microscop polarizant prin transparenţă, pentru tehnica de fasonare, lustruire, angobare, degresare, schimbare termică a compuşilor; analiza prin microsonda electronică prin *„măturarea"* suprafeţei probei cu un fascicul concentrat intens de raze X, pentru compuşii pastei; analiza spectrometrică I.R. pentru cercetarea structurii moleculare şi a tipurilor de legături (ceramica pictată şi coloranţi); analiza spectrofotometrică a elementelor metalice; analiza granulometrică prin măsurarea compuşilor şi proiectarea pe o diagramă L-AR-S (surse); analize prin activare cu neuroni (NAA); analize pentru datări absolute prin luminiscenţă şi termoluminiscenţă; prin arheomagnetism terestru şi prin fuziune nucleară a Uraniului 235 şi 238. Aceste analize se fac, de obicei, pentru cunoaşterea tehnologiilor pe pregătire, frământare, fasonare şi ardere a lutului, pentru identificarea zonei (sursa) de unde s-a extras lutul, precum şi pentru identificarea bucăţilor care fac parte dintr-o piesă: vas, statuetă[4], sau depistarea importurilor din alte staţiuni[5], existenţa unor ateliere de olărit şi pentru datări absolute, atât de necesare istoricului. Posibilităţile, aproape nelimitate[6], de analiză pe care le oferă ceramica se datorează diversităţii materiilor prime, abundenţei lutitelor, sau a silicaţilor, precum şi a altor elemente asemănătoare din scoarţa terestră. Astfel, studierea prin diferite metode fizico-chimice a elementelor ce intră în compoziţia ceramicii[7], ajută la cunoaşterea cât mai veridică a epocii din care provine şi implicit a vieţii din acele vremuri, cu depistarea şi exploatarea surselor de materii prime, tehnologiile de execuţie, funcţionalitate, obiceiuri şi credinţe ce decurg din acestea, o parte dintre ele dăinuind până azi.

Dintre aceste analize, în cele ce urmează, vom prezenta, pe larg, utilizarea spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES, ICP-MS) pentru analiza elementară şi izotopică de înaltă precizie, care a revoluţionat scena analitică din arheometrie în ultimele decenii[8], această tehnică furnizând amprenta de concentraţie a probei, ce poate fi folosită pentru a determina provenienţa[9]; în plus, este caracterizată prin limita minimă de detecţie (sensibilitate) mai coborâtă decât în cazul altor tehnici analitice[10], acurateţea determinărilor fiind la fel de bună ca cea obţinută prin NAA[11].

Analiza materialului ceramic prin ICP-MS este o metodă eficientă pentru a evidenţia provenienţa, deoarece compoziţia chimică diferită este legată de utilizarea feluritelor materii prime. Ceramica este supusă mai multor tratamente pentru a evidenţia compoziţia acesteia cu scopul de a identifica grupurile care au o compoziţie asemănătoare, adică aceeaşi provenienţă. Una dintre cele mai importante tehnici de analiză este cea de spectrometrie de masă multi-elementară (ICP-MS) pentru probe solide, aplicată în domeniul ştiinţei materialelor - arheologii apelând tot mai des la această metodă[12]. Analizele elementar-izotopice, extrem de precise şi sensibile, prin folosirea ICP-MS, au devenit o sursă importantă de informaţii arheometrice[13]. Prin această metodă se obţine o *"amprentă"* a eşantionului, folosită la identificarea sursei, la fel de precisă ca rezultatele obţinute în urma analizei prin activare cu neutroni (NAA), utilizată la sfârşitul mileniului trecut pentru studiul ceramicii preistorice şi antice[14].

Raportul izotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ este important în contextul arheologic, deoarece stronţiul este în toate ţesuturile scheletice animale şi umane prin dietă şi constituie o *„înregistrare"* a regimului alimentar şi implicit a zonei geologice ori a perioadei geologice din care provine hrana. Cercetările au stabilit că rezultatele analizei stronţiului poate fi utilizat, ca un adevărat *„instrument"* în examinarea migraţiei şi a mobilităţii umane (cuceriri, colonizări, căsătoriile) pe spaţii vaste, deoarece raporturile $^{87}Sr/^{86}Sr$ sunt suficient de variate pentru a evidenţia diferenţele dintre potenţialele locuri de origine[15]. Stronţiul este un element comun al ecosistemului şi, în mod natural, are patru izotopi stabili cu următoarea abundenţa relativă: ^{88}Sr - 82.53%; ^{87}Sr - 7.04%; ^{86}Sr - 9.87% şi ^{84}Sr - 0,56%, ce poartă amprenta perioadei geologice de formare. De obicei, sunt măsuraţi izotopii de stronţiu şi

www.cimec.ro / www.mncr.ro

sunt studiaţi sub formă de raport dintre $^{87}Sr/^{86}Sr$, cu valoare apropiată de 0,7. Stronţiu ^{87}Sr este stabil, dar este derivat din dezintegrarea radioactivă a rubidiului (^{87}Rb). Din cauza abundenţei de ^{86}Sr nonradiogenic într-un mineral, raportul $^{87}Sr/^{86}Sr$ nu se schimbă cu timpul într-o rocă şi depinde de: componenţa iniţială $^{87}Sr/^{86}Sr$; concentraţia de ^{87}Rb şi timpul scurs care marchează degradarea ^{87}Rb la ^{87}Sr. Rubidiu este un element sărac în mantaua terestră, dar este bogat în crusta continentală, de unde rezultă că rocile silicioase continentale au un conţinut ridicat de Rb şi valori înalte pentru $^{87}Sr/^{86}Sr$ (în medie 0,716), în timp ce rocile vulcanice au un nivel scăzut de Rb şi valori în medie de 0,70487 pentru $^{87}Sr/^{86}Sr$ [16].

În studierea ceramicii este importantă cunoaşterea şi a valorilor plumbului, care are, în mod natural, tot patru izotopi: ^{204}Pb (abundenţa: ≈1.4%); ^{206}Pb (≈24.1%); ^{207}Pb (≈22.1%) şi ^{208}Pb (≈ 52.4%). Izotopii ^{206}Pb, ^{207}Pb şi ^{208}Pb sunt produsele finale al dezintegrării radioactive a ^{238}U, ^{235}U şi respectiv al ^{232}Th. Numai ^{204}Pb nu este radiogenic. Plumbul antropic, în general, este obţinut în urma unor procese *„industriale"* de ardere a combustibililor şi prin incinerare. Semnăturile izotopice ale plumbului ajută la identificarea diferitelor surse (naturale, geogene, sau antropice). Măsurătorile concentraţiilor de plumb şi compoziţia izotopică de-a lungul profilurilor eşantioanelor furnizează informaţii cu privire la schimbările istorice şi de mediu, reflectate în siturile din care s-au prelevat probele. Raporturile $^{208}Pb/^{206}Pb$ şi $^{206}Pb/^{207}Pb$ sunt deseori monitorizate pentru a se stabili marcării de identificare a amprentelor izotopice naturale sau antropice[17], chiar prin crearea unor matrici-etalon pentru viitoarele cercetări.

Pentru arheolog, analiza ceramicii presupune aportul unor informaţii cât mai variate şi bogate faţă de identificarea macroscopică a parametrilor de calitate prevăzute în *„STAS-urile şi standardele"* folosite de arheolog pentru încadrarea artefactelor într-o anumită perioadă, cultură, fază sau etapă istorică.

În cadrul acestui demers analitic, 15 mostre de ceramică, din diferite zone şi culturi istorice transilvănene (din colecţia Muzeului Naţional de Istorie a Transilvaniei, Cluj-Napoca, nr. inv. P.), au fost studiate pe baza rapoartelor izotopice $^{206}Pb/^{207}Pb$ şi $^{87}Sr/^{86}Sr$, determinate prin ICP-MS. Aceste probe sunt:

- neolitic timpuriu, cultura Starčevo-Criş: ▪ Livada (jud. Cluj) – probele C1 (P. 113697), C2 (P.113631); ▪ Leţ (jud. Covasna) – probele C10, C11;
- neolitic dezvoltat, cultura Banarului, grupul Szakálhát: ▪ Arad – probele C3, C4;
- neolitic târziu, grupul cultural Iclod: ▪ Ţaga (jud. Cluj) – probele C5 (S10, c.8E, adân. -1,1 m), C6 (S10, c.8E, adân. -1,1 m), C7 (P. 168482); ▪ Iclod (jud. Cluj) – probele C8 (P. 112011), C9 (P. 112416)
- epoca cuprului (eneolitic), cultura Cucuteni-Ariuşd: ▪ Leţ (jud. Covasna) – probele C12 (P. 165555), C13 (P. 165547), C14 (P. 165583) şi C15 (P.166565).

Măsurătorile au fost efectuate folosind o cvadripolare cu spectrometru ICP-MS Perkin Elmer Sciex Elan RDC-e cu nebulizator Meinhart[18]. Metoda de analiză este utilă unui număr mare de probe şi se bazează pe rapiditatea de pregătire a probelor în stare lichidă, prin oricare dintre procedurile disponibile pentru dizolvarea rocilor silicioase din eşantioanele de ceramică. Pentru cele 15 probe de ceramică cu o gamă largă de compoziţii chimice şi caracteristicile mineralogice s-a utilizat procedura de dizolvare prin atac cu acid în vase PTFE, urmate de o serie de proceduri, finalizate cu introducerea probelor într-un cuptor la 200°C, timp de 12 ore[19].

Rezultatele obţinute în urma acestor analize sunt prezentate în Tabelul 1, unde se poate vedea compoziţia metalografică (peste 45 metale) a pastelor care au fost preparate dintr-o varietate mare de tipuri de argile şi degresant. Acestea au determinat diferenţe chimice, mineralogice şi granulometrice. Din punct de vedere chimic, lutul folosit conţinea diferite cantităţi de calciu sau fier şi acestea provin de la diverse tipuri de roci mamă (magmatice, vulcanice sau metamorfice). Probele sunt de la vase ceramice aparţinând categoriilor grosiere, semifine şi fine, cu diferite tipuri de ardere, de la oxidant la reductant, cu puncte de ardere diferite: cele din cultura Starčevo-Criş sunt arse mai puţin (cca. 700°C). Există, de asemenea, diferenţe date de intervenţia antropică cu degresant: pleavă tocată în cultura Starčevo-Criş[20]; fibre vegetale şi lut foarte fin în cultura Banatului, grupul Szakálhát; nisip, mâl şi cioburi pisate în neoliticul târziu, grupul Iclod[21]. În cultura Cucuteni-Ariuşd, pasta ceramicii este foarte curată, degresantul aproape lipseşte, iar temperaturile de

www.cimec.ro / www.mncr.ro

ardere sunt cele mai ridicate (să nu uităm că din această perioadă datează şi începutul metalurgiei).

Din punct de vedere chimico-mineralogic, probele sunt constituite din silicaţi (minerale caolin-tip argilă, feldspat, bazalt, andezit, etc.), oxizi simpli, dubli, sau hidroxizi (Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, FeO-TiO_2, etc.), carbonaţi, sulfaţi, fosfaţi, boraţi, compuşi sintetici neoxidaţi (carburi, siliciuri, etc.). Au fost înregistrate concentraţii mari de: Si (≈ 30.000 mg / kg); Na; K (1200 - 4000 mg/kg); Al (6000 - 9000 mg/kg); Fe (3,500 - 6,000 mg/kg); Ba (990-180 mg/kg). Alte metale sunt doar de ordinul zecilor sau unităţilor de mg/kg/eşantion. Probele au fost studiate şi din punctul de vedere al pământuri rare şi concentraţiile au fost: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (8-18 mg/kg); plumb (3.5-5.5 mg/kg) şi stronţiu (15-50 mg/kg). Aceste date trebuie coroborate cu rezultatele unor viitoare analize, pentru a se putea interpreta cauza şi natura unor diferenţe valorice majore dintre probe (tabel 1).

Probele ceramice au fost studiate şi din punctul de vedere al raporturilor izotopice. Tabelul 2 prezintă analiza cantitativă de plumb şi stronţiu, precum şi raportul izotopic $^{206}Pb/^{207}Pb$. Analiza rezultatelor din aceste probe a relevat că raportul $^{206}Pb/^{207}Pb$ se află între 1,194 - 1,208. Cea mai mare valoare a fost găsită în eşantionul din neoliticul timpuriu (cultura Starčevo-Criş, proba C10, Leţ), iar cea mai mică valoare a fost găsită în proba C15, Leţ (cultura Cucuteni-Ariuşd). Valori similare au fost obţinute pentru plumb în eşantioanele din aceeaşi zonă, sau perioadă istorică (probe C1 şi C2, C8 şi C9, C12 şi C14). Comparând valorile obţinute din probele ceramice cu datele din literatură, se poate spune că aceste valori ar putea să oglindească originea naturală pentru cele mai multe probe[22].

Valorile stronţiului (tabel 3, 4), măsurate la cele 15 probe, diferă semnificativ de la o zonă la alta, variaţia fiind în intervalul 0,618-0,709. Se poate observa în graficul raporturilor izotopice Sr^{87}/Sr^{86} (fig.1) suprapuneri ale valorilor pentru probele: C10, C4 şi C7; C1, C3; precum şi C11 şi C5, fără a se putea explica, în această etapă a cercetării, cauza acestor rezultate.

Rezultatele analizelor izotopice pe $^{206}Pb/^{207}Pb$ (tabel 3, 5), prezentate ca raport, indică valorile cuprinse între 1,194-1,208, fără a exista diferenţe majore (fig. 2). Cea mai mare valoare a raportului $^{206}Pb/^{207}Pb$ a fost la eşantionul din neoliticul timpuriu, iar cea mai mică valoare a fost în proba din epoca cuprului, cultura Cucuteni-Ariuşd. Au fost obţinute valori apropiate a raportului izotopic $^{206}Pb/^{207}Pb$ în mostre provenind din aceeaşi zonă, sau aceeaşi perioadă istorică (C1, C2 – Livada -; sau C8 şi C9 – Iclod -; ori C12, C14 – Leţ, Cucuteni) corelate cu determinarea cantitativă a concentraţiilor de plumb. Se poate spune că sursa de plumb este aceeaşi pentru majoritatea probele de ceramică din grup, fie cea naturală, fie antropogenă.

Rezultatele obţinute în urma analizelor efectuate pentru izotopii de Pb şi Sr prin metoda spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS) sunt deosebit de valoroase, nu atât pentru depistarea surselor de materii prime, cât pentru ordonarea, clasificarea şi serierea ceramicii, când cantitatea de probe va fi mai mare. Considerăm că analizele trebuie extinse pe materiale mai diversificate atât ca atribute şi funcţionalitate, cât şi ca provenienţă, neoliticul fiind cea mai importantă epocă din istoria tehnologiilor, fiind denumită de specialişti *„revoluţia neolitică”*. Având în vedere diferenţele valorice semnificative ale izotopilor de Plumb şi Stronţiu dintre neoliticul timpuriu şi epoca cuprului (eneolitic), considerăm a fi necesară studierea posibilităţilor ca viitoarele analize să dea rezultate şi de ordin cronologic.

Zoia Maxim
Cezara Voica

www.cimec.ro / www.mncr.ro

Note / *Notes*

1. **Slătineanu 1938**, p. 7
2. **Slătineanu 1938**, p. 30
3. **Voica 2007**, p. 11
4. **Kruta–Lička 2000**, p. 91-92
5. **van Berg 1994**
6. **Marengo et alii 2005**
7. **Reedy et alii 1994**
8. **Becker 2002**, p. 1805–1820; **Tsolakidou et alii 2002**
9. **Baxter 1994**; **2006**, p. 671; **Baxter et alii 2000**, p. 681
10. **Rotunno et alii 1997**, p. 343; **Bruno et alii 2000**, p. 193; **Fermo et alii 2004**, p. 299; **Giménez et alii 2005**, p. 861
11. **Holmes et alii 1995**, p. 345; **Robertson et alii 2002**, p. 378; **Neff 2003**, p. 21-35
12. **Tunstall et alii 2002**, p. 335; **Neff 2003**, p. 21
13. **Robertson et alii 2002**, p. 378
14. **Holmes et alii 1995**, p. 345; **Maxim 2009**, p. 13-14
15. **Holmes et alii 1995**, p. 345; **Hodell et alii 2004**, p. 585; **Buzon et alii 2007**, p. 1391
16. **Faure et alii 1972**, p. 28, 43, 55
17. **Yip et alii 2008**, p. 460-478
18. pentru descrierea tehnologiei vezi: **Voica et alii 2010**
19. **Voica et alii 2010**
20. **Lazarovici-Maxim 1995**
21. **Maxim 1999**
22. **Tunstall et alii 2002**

Bibliografie / *Bibliography*

Bala 1987
Bala Gh., *Istoria ceramicii*, Bucureşti

Baxter 1994
Baxter M. J., *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*, Ed. Edinburgh University Press, Edinburgh

Baxter et alii 2000
Baxter M. J., Buck C. E., *Data handling and statistical analysis*, în *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*, Wiley-Interscience, Editors: Ciliberto E. and Spoto G., New York, p. 681–742

Baxter 2006
Baxter M. J., *A review of supervised and unsupervised pattern recognition in archeometry*, în *Archaeometry*, 48 (4), p. 671–694

Becker 2002
Becker J. S., *Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in materials science*, în *Spectrochim. Acta*, Part B. 57, p.1805–1820

Bruno et alii 2000
Bruno P., Caselli M., Curri M. L., Genga A., Striccoli R., Traini A., *Chemical characterisation of ancient pottery from south of Italy by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES): statistical multivariate analysis of data*, în *Analytica Chimica Acta*, 410 (1–2), p. 193–202

Buzon et alii 2007
Buzon M. R., Simonetti A., Creaser R. A., *Migration in the Nile Valley during New Kingdom period: a preliminary strontium isotope study*, în *Journal of Archaeological Science*, 34, p. 1391-1401

Faure et alii 1972
Faure G., Powell L. L., *Strontium Isotope Geology*, Springer-Verlag, Berlin, 1972

Fermo et alii 2004
Fermo P., Cariati F., Ballabio D., Consonni V., Bagnasco Gianni G., *Classification of ancient Etruscan ceramics using statistical multivariate analysis of data*, în *Appl. Phys. A-Mater*, 79 (2), p. 299–307

Ghergari et alii 1999
Ghergari L., Lazarovici Gh., Ionescu C., Tămaş T., *Geo-archaeological studies on ceramic artefacts from Early Neolithic from Romania: Lunca-Poiana Slatinii, Neamţ county*, în *Angustia*, 4, Sf. Gheorghe, Ed. Angustia, p. 1-7

Giménez et alii 2005
Giménez R. G., de la Villa R. V., de la Rosa P. R., Petit Domínguez M. D., Rucandio M. I., *Analytical and multivariate study of roman age architectural terracotta from northeast of Spain*, în *Talanta,* 65 (4), p. 861–868

Hodell et alii 2004
Hodell D. A., Quinn R. L., Brenner M., Kamenov G., *Spatial variation of strontium isotopes in the Maya region: a tool for tracking ancient human migration,* în *Journal of Archaeological Science*, 31, p. 585-601

Holmes et alii 1995
Holmes L. J., Robinson V. J., Makinson P. R., Livens F. R., *Multi-element determination in complex matrices by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS),* în *Sci. Total Environm.*, 173/174, p.345-350

Kruta–Lička 2000
Kruta V., Lička M., *Prime terrecotte dal cuore dell' Europa. Ceramiche dei cacciatori e dei primi agricoltori di Boemia e Moravia – 27000-4000 a.C*, Centro Museale della Ceramica Castello di Spezzano, Ed. Kronos B. Y., Fiorano Modenese, 2000

Lazarovici–Maxim 1995
Lazarovici Gh., Maxim Z., *Gura Baciului. Monografie arheologică*, în BMN, XI, Cluj-Napoca, 1995

Marengo et alii 2005
Marengo E., Aceto M., Robotti E., Liparota M. C., Bobba M., Pant`o G., *Archaeometric characterisation of ancient pottery belonging to the archaeological site of Novalesa Abbey (Piedmont, Italy) by ICP–MS and spectroscopic techniques coupled to multivariate statistical tools*, în *Analytica Chimica Acta*, 537, p. 359–375

Maxim 1999
Maxim Z., *Neo-eneoliticul din Transilvania. Date arheologice şi matematico-statistice*, în *BMN*, XIX, Cluj-Napoca

Maxim 2009
Maxim Z., *Simpozioanele de arheometrie. Cluj-Napoca 1987-2007*, în *Arheometrie în România*, vol. 3, Cluj-Napoca, editori Maxim Z., Bindea D., Săsăran L., BMN, XXVII, Ed. Mega, p. 1-44

Neff 2003

www.cimec.ro / www.mncr.ro

NEFF H., *Analysis of Plumbate pottery surfaces by laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS)*, în *Journal of Archaeological Science*, 30, p. 21-35

Reedy et alii 1994

REEDY T. J., REEDY C.L., *Statistical analysis in conservation science*, în *Archaeometry*, 36, p.1–23.

Robertson et alii 2002

ROBERTSON J. D., NEFF H., HIGGINS B., *Microanalysis of ceramics with PIXE and LA-ICP-MS*, în *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 189, p. 378-381

Rotunno et alii 1997

ROTUNNO T., SABBATINI L., CORRENTE M., *A provenance study of pottery from archeological sites near Canosa*, în *Archaeometry*, 39, p. 343–354.

Slătineanu 1938

SLĂTINEANU B., *Ceramica românească*, Bucureşti, Fundaţia pentru literatură şi Artă „regele Carol II", 1938

Tsolakidou et alii 2002

TSOLAKIDOU A., BUXEDAI J., KILIKOGLOU G. V., *Assessment of dissolution techniques for the analysis of ceramic samples by plasma spectrometry*, în *Analytica Chimica Acta*, 474, p.177-188

Tunstall et alii 2002

TUNSTALL S., AMARASIRIWARDENA D., *Characterization of lead and lead leaching properties of lead glazed ceramics from the Solis Valley, Mexico, using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT)*, în *Microchemical Journal*, 73, p. 335-347

Van Berg 1994

VAN BERG P.-L., *Grammaire des styles ceramiques du Rubane d'Alsace, Monographies d'archéologie alsacienne*, 2, Ed. APRAA, Zimmersheim.

Voica 2007

VOICA C., *Straturi ceramice de acoperire*, Ed. Casa Cărţii de Ştiinţă, Cluj-Napoca, 2007

Voica et alii 2010

VOICA C., DEHELEAN A., MAXIM Z., *Metal content and isotopic characterization of archaeological samples. Preliminary results*, în *Progress of Cryogenics and Isotopes Separation*, vol. 13/1, Râmnicu Vâlcea, Ed. Conphys

Yip et alii 2008

YIP Y-C., CHUNG W.J., TONG W.F., *Applications of lead isotope ratio measurements*, în *Trends Analytical Chemistry*, 27/5, p. 460-478

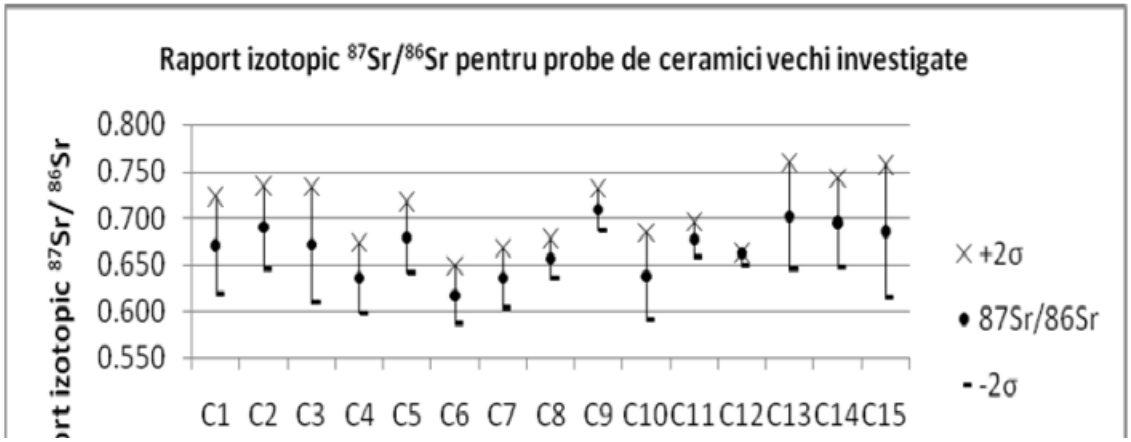

Figura 1 / *Figure 1*

Reprezentarea grafică a raportului izotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ pentru probele de ceramică investigate

Graphic representation of the isotopic rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ for the investigated ceramic samples

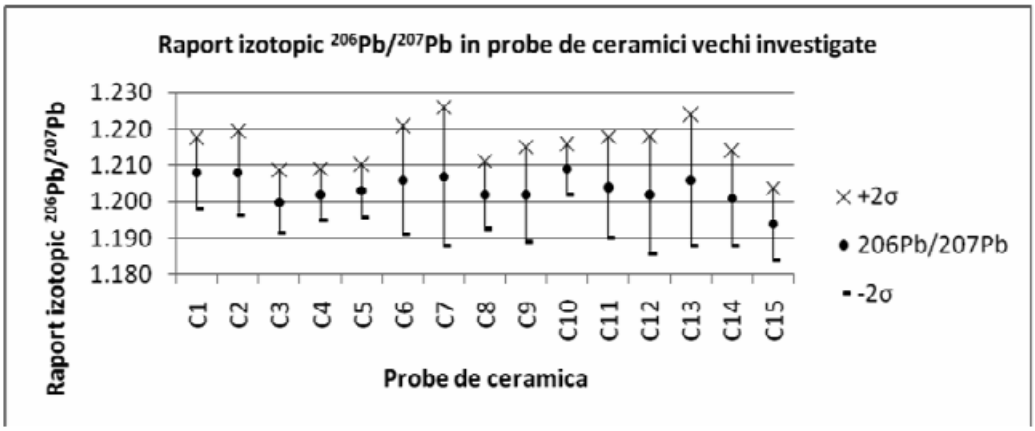

Figura 2 / *Figure 2*

Reprezentarea grafică a raportului izotopic $^{206}Pb/^{207}Pb$ pentru probele de ceramică

Graphic representation of the isotopic rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ for the ceramic samples

www.cimec.ro / www.mncr.ro

	Metal concentrations [mg/kg] / Ceramic samples														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Na	1320.4	1229.4	1392.0	1260.1	1084.5	1259.6	880.2	1390.1	1163.6	1627.6	1685.8	2658.0	1592.8	903.5	1061.4
K	2077.1	2105.6	2128.9	2270.1	2201.4	1471.3	3788.3	1599.9	2365.9	2362.3	2142.7	1585.9	2,142.9	2483.1	2446.1
Mg	631.3	877.3	770.8	1336.9	834.3	695.7	1399.6	518.0	1508.2	932.8	1353.8	1300.8	1286.5	473.9	649.8
Al	8180.0	7812.0	6911.2	7786.7	8898.1	7746.5	7741.8	6871.8	8765.8	7319.7	6672.8	7729.1	8374.7	7558.5	8186.0
Si	30842.5	25116.6	25040.7	20170.5	27771.3	31826.5	28643.2	23647.4	27386.6	29277.4	27642.1	29813.7	29066.9	24876.5	24343.7
Ti	789.0	641.8	609.5	660.6	720.9	580.9	685.7	621.6	710.0	575.8	544.4	431.6	682.5	673.6	668.3
V	21.8	19.7	17.8	17.8	21.1	16.0	32.2	12.0	19.3	14.6	15.5	13.9	18.6	22.3	20.5
Cr	26.7	24.6	17.8	20.8	22.1	21.1	20.9	21.4	24.8	19.0	17.9	13.1	18.1	19.0	18.7
Mn	129.8	93.0	100.3	116.2	44.9	90.5	107.8	110.8	119.0	144.8	75.4	95.9	43.4	59.7	39.3
Fe	5842.9	5384.6	4552.7	4784.4	4824.2	4519.7	4976.8	4663.5	5692.6	4145.9	3862.4	3943.1	4088.8	5213.2	4678.5
Co	4.0	2.8	6.0	4.0	2.8	2.6	2.8	3.5	3.2	3.1	2.3	2.1	2.6	2.9	2.7
Ni	15.6	13.6	9.8	11.1	12.4	10.5	12.4	72.6	13.4	7.4	6.7	6.2	8.4	8.6	8.8
Cu	4.9	5.8	5.5	6.1	8.2	4.1	4.6	5.1	6.0	3.2	4.4	3.6	4.2	5.4	5.0
Zn	19,531	17.3	34.0	20.	19.1	13.8	26.1	16.8	17.4	13.2	14.2	11.1	16.9	18.5	19.0
Ga	3.8	3.7	3.2	3.3	4.3	3.1	3.5	2.8	3.7	3.0	3.1	2.8	3.4	3.9	3.8
Ge	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
As	2.8	2.1	2.1	1.8	1.4	2.2	2.1	1.8	2.1	1.9	2.2	2.6	1.8	2.4	1.2
Rb	14.2	15.0	16.0	10.0	14.7	11.6	11.1	10.5	17.0	11.3	13.5	10.7	16.7	15.6	14.5
Sr	17.1	27.1	15.7	16.0	22.1	26.3	31.3	26.5	21.9	23.3	31.6	48.9	16.7	18.5	15.03
Zr	19.9	17.6	16.4	12.9	17.2	12.8	13.8	17.9	18.2	15.0	14.1	12.2	11.9	14.1	13.5
Nb	3.0	2.6	2.3	2.6	2.7	2.4	2.6	2.6	2.9	2.3	2.2	1.8	2.6	2.7	2.7
Mo	0.5	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	1.3	0.2	0.2	0.2	0.1	0.09	0.1	0.1	0.1
Ag	0.08	0.07	0.6	0.6	0.07	0.05	0.05	0.06	0.6	0.05	0.04	0.04	0.04	0.04	0.05
Cd	0.01	0.04	0.09	0.07	0.01	0.02	0.02	0.03	0.04	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.09
Sn	0.8	0.7	1.1	0.6	0.8	0.6	0.6	0.2	0.8	0.5	0.5	0.4	0.6	0.7	0.7
Ba	84.9	138.2	83.8	91.2	174.7	183.3	183.7	136.5	97.2	178.4	108.7	147.1	105.8	124.5	109.6
Hf	0.5	0.5	0.4	0.3	0.5	0.4	0.41	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4
W	5.3	1.4	41.4	18.5	2.7	0.4	0.4	3.7	2.2	7.5	0.4	0.2	0.2	1.8	0.4
Au	0.2	0.03	0	0	0.06	0	0	0.001	0.2	0.2	0	0	0	0	0.006
Hg	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1	0.02	0.04	0.2	0.1	0.09	0.01	0.01	0	0.02	0.03
Pb	5.4	4.4	5.2	4.02	4.2	4.2	3.7	5.4	4.4	4.06	3.6	3.4	3.8	4.8	4.4
Th	3.4	3.04	2.3	2.3	3.8	1.7	2.2	2.2	3.1	2.4	1.8	2.5	3.2	0.8	3.0
U	0	0	1.7	0	0	1.08	1.09	0	0	0	0.8	0.8	0	0	0
Rare-earth (La+Ce+Pr+Nd+Sm+Eu+Gd+Tb+Dy+Ho+Er+Tm+Yb+Lu)															
	16.4	13.0	16.8	20.4	13.0	13.8	14.0	16.1	17.6	18.2	11.7	11.5	16.2	8.7	12.4

Tabel 1 / *Table 1*
Compoziția metalografică a celor 15 probe de ceramică
The metallographic composition of the 15 ceramic samples

www.cimec.ro / www.mncr.ro

Samples	Sample code	Metals concentrations		Isotopic ratio±SD
		Pb [mg/kg]	Sr [mg/kg]	$^{206}Pb/^{207}Pb$
Early Neolithic, culture Starčevo-Criş (≈6000 BC); The Livada area (Cluj county)	C1	11.03	52.13	1.208±0.009
	C2	8.94	83.74	1.208±0.011
Developed Neolithic, culture Banat (≈5000 BC); The Arad region	C3	9.50	44.11	1.200±0.008
	C4	8.31	54.02	1.202±0.007
Later Neolithic, cultural group Iclod (≈4800 BC): The Ţaga region	C5	9.76	74.55	1.203±0.007
	C6	8.49	79.66	1.206±0.015
	C7	7.81	106.17	1.207±0.019
Later Neolithic, cultural group Iclod (≈4500 BC): the Iclod region	C8	12.91	92.63	1.202±0.009
	C9	10.25	73.83	1.202±0.013
Early Neolithic, culture Starčevo-Criş (≈5800 BC): The Leţ area (Covasna County)	C10	9.50	74.87	1.209±0.007
	C11	8.29	110.60	1.204±0.014
Copper Age, Cucuteni-Ariusd culture (≈4500 BC), The Leţ area (Covasna County)	C12	7.21	143.91	1.202±0.016
	C13	8.75	53.09	1.206±0.018
	C14	10.08	59.84	1.201±0.013

Tabel 2 / *Table 2*

Determinări cantitative pentru izotopii de stronţiu şi plumb din ceramica neo-eneolitică

Quantitative determinations for the isotopes of Strontium and Plumb in the Neo-Eneolithic ceramic

Probe	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
Pb[mg/kg]	11.03	8.94	9.50	8.31	9.76	8.49	7.81	12.91	10.25	9.50	8.29	7.21	8.75	10.08	9.86
Sr [mg/kg]	52.13	83.74	44.11	54.02	74.55	79.66	106.17	92.63	73.83	74.87	110.60	143.91	53.09	59.84	50.86

Tabel 3 / *Table 3*

Determinare cantitativă pentru plumb şi stronţiu în probele de ceramică transilvăneană

Quantitative determination for Plumb and Strontium in the ceramic samples from Transylvania

STRONTIU	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
+2σ	0.723	0.734	0.734	0.673	0.717	0.649	0.668	0.677	0.731	0.685	0.696	0.663	0.7590	0.743	0.757
$^{87}Sr/^{86}Sr$	**0.671**	**0.69**	**0.672**	**0.636**	**0.679**	**0.618**	**0.636**	**0.657**	**0.709**	**0.638**	**0.677**	**0.663**	**0.702**	**0.695**	**0.686**
-2σ	0.619	0.646	0.610	0.599	0.641	0.587	0.604	0.637	0.687	0.591	0.658	0.6489	0.6449	0.647	0.615

Tabel 4 / *Table 4*

Raportul izotopic $^{87}Sr/^{86}Sr$ pentru cele 15 probe de ceramică

The isotopic rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ for 15th ceramic samples

PLUMB	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15
+2σ	1.218	1.220	1.209	1.209	1.210	1.221	1.226	1.211	1.215	1.216	1.218	1.2181	1.2242	1.214180	1.2038
$^{206}Pb/^{207}Pb$	**1.208**	**1.208**	**1.200**	**1.202**	**1.203**	**1.206**	**1.207**	**1.202**	**1.202**	**1.209**	**1.204**	**1.202**	**1.206**	**1.201**	**1.194**
2σ	1.198	1.196	1.191	1.195	1.196	1.191	1.188	1.193	1.189	1.202	1.190	1.1860	1.1878	1.187800	1.1841

Tabel 5 / *Table 5*

Raportul izotopic $^{206}Pb/^{207}Pb$ pentru cele 15 probe de ceramică

The isotopic rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ for 15 ceramic samples

www.cimec.ro / www.mncr.ro