

## **APLICAȚII ALE METODELOR MINERALOGICE DE ANALIZĂ ÎN ARHEOLOGIE**

**LUCREȚIA GHERGARI\*, CORINA IONESCU\***

Aplicarea metodelor speciale de analiză mineralogică într-un domeniu al științelor istorice, cum este arheologia, nu este de dată recentă (Sheppard, 1976). Studiile efectuate până în prezent în străinătate dar și cele aplicate sporadic în România, asupra unor materiale arheologice diverse, au contribuit la stabilirea ariilor de proveniență a materiilor prime și a tehnologiilor folosite, la clasificarea și diferențierea obiectelor respective.

Materialele provenite din siturile arheologice, care se pretează la analize mineralogice, sunt reprezentate de:

- a. Materiale mineralogice-petrografice, respectiv fragmente de roci din construcții și fragmente din diferite artefacte aflate în stare perfectă sau foarte bună de conservare, executate din roci sau minerale (unele cu calități de gema) utilizate ca podoabe, arme, obiecte de mobilier, amulete, „monede de schimb“.
- b. Materiale pedologice: soluri fosile și diferite nivele de locuire.
- c. Materiale metalice: unelte sau podoabe, ornamente diverse.
- d. Materiale ceramice și de sticlă, reprezentate de fragmente de obiecte ceramice și sticlă, precum și de obiecte ceramice și din sticlă.

Materialele întâlnite în siturile arheologice sunt obținute din minerale și asociații de minerale<sup>1</sup>, fie prin tehnologii simple (fragmentarea, așchieria, șlefuirea, cioplirea materialelor litice<sup>2</sup>) fie prin tehnologii complexe (metalurgie pentru metale, tehnologie ceramică pentru ceramică, tehnologia sticlei pentru sticlă și altele).

Caracteristicile mineralogice și petrografice ale obiectelor executate din minerale și roci au determinat posibilitățile de fasonare, destinația, permeabilitatea, duritatea (comportarea la uzură – frecare) și casanța (comportarea la lovire). Cunoașterea compoziției mineralogice, tipului petrografic

---

\* Universitatea Babeș-Bolyai Cluj-Napoca, Catedra de Mineralogie, Str. M. Kogălniceanu nr. 1, 3400 Cluj-Napoca, Tel. 064-405300, e-mail: ghergari@hera.ubbcluj.ro corinai@hera.ubbcluj.ro

<sup>1</sup> Rocile sunt definite ca asociații naturale de minerale.

<sup>2</sup> Respectiv roci.

și compoziției chimice permit stabilirea, uneori cu exactitate, a surselor de materii prime, a nivelului tehnologic atins în prelucrarea - fasonarea respectivelor obiecte, ca și a destinației și gradului lor de utilizare.

Aspectul și calitatea materialelor metalice sunt funcție nu numai de tehnologia metalurgică, ci și de caracteristicile mineralogice: tipul minereului și fondantului utilizate în procesul de topire. În același timp, procedeele de fasonare-modelare a obiectelor metalice (turnare în forme, batere etc.) influențează caracteristicile de microstructură și microtextură (microfabric). Astfel, studiile mineralogice permit determinarea metalului sau aliajului, a tipului și provenienței minereului și fondanților metalurgici, ca și stabilirea proceselor metalurgice și de prelucrare.

În cazul artefactelor ceramice și din sticlă, microfabricul și asociația mineralogică rezultată în urma tratamentului termic sunt cele ce imprimă produsului proprietățile fizice ca: rezistență la compresiune și uzură, gradul de permeabilitate la lichide, duritate, casanță. Cunoașterea caracterelor fiziografice (structură și textură) și de compoziție fazală permite stabilirea, în anumite limite, a materiilor prime utilizate, a nivelului tehnologic atins de populația respectivă în fasonarea, decorarea și procedeele de ardere (condiții de tratare termică) ale ceramicii ca și în tehnologia de obținere a topiturii silicatică (sticlă) și de fasonare a obiectelor de sticlă. În final, cunoașterea în detaliu a compoziției mineralogice și chimice, permite clasificarea artefactelor, ca și stabilirea provenienței lor.

După tipul de acțiune asupra probei de analizat, metodele mineralogice-petrografice pot fi clasificate în: metode nedistructive (care permit studierea materialului fără a se acționa fizic asupra integrității lui) și metode distructive (care implică distrugerea unui fragment, în general de dimensiuni reduse, din obiectul - materialul de analizat). Utilizarea unei singure metode nu este însă suficientă, datele obținute prin mai multe tipuri de analize fiind mai complete și mai corecte.

## **1. Studii macroscopice și microscopice pentru observarea suprafeței obiectului**

Sunt metode nedistructive, care permit observarea cu ochiul liber sau cu ajutorul diverselor aparate (lupă, lupă stereoscopică, binocular, microscop calcografic, microscop electronic) a suprafeței materialului și identificarea următoarelor caracteristici:

- a. Pentru obiecte din roci și minerale:
  - culoare
  - fabric (structura și textura) în unele cazuri
  - procese de alterare superficială
  - grad de compactitate
  - grad de fasonare
  - uzura (gradul de utilizare)
- b. Pentru materiale metalice:
  - culoare
  - tipul metalului - aliajului (în unele cazuri)
  - structura și textura

- impurități (elemente metalice și/sau nemetalice, zguri)
- observații preliminare asupra tehnologiei de prelucrare (turnare în forme, batere etc.)
- tipul minereului (în unele cazuri)
- fenomene de alterare

c. Pentru materiale ceramice:

- finețe
- culoare
- porozitatea macroscopică și microscopică
- prezența sau absența angobei
- culoarea angobei
- tipul și tehnica de decorație
- tehnici de modelare-fasonare a pastei ceramice

d. Pentru materiale de sticlă:

- culoare
- aspectul suprafeței
- incluziuni
- stare fizică (transparență, fisuri, procese de devitrifiere)

Studiile macroscopice nu sunt însă suficiente pentru caracterizarea corectă a unui mineral sau rocă, a metalului - aliajului metalic, a unei ceramici sau sticle, chiar dacă există și unele determinări fizice.

În cazul obiectelor și diverselor fragmente constituite din materiale naturale (minerale, roci), prelucrate doar superficial (fasonate), fără ca omul să fi intervenit în structură, textură și compoziție fazală, studiile macroscopice și microscopice ale suprafeței nu oferă indicații sigure asupra microfabricului, compoziției mineralogice, tipului petrografic sau provenienței materiei prime.

Observarea macroscopică și microscopică a suprafeței materialelor metalice (monometalice sau constituite din aliaje metalice) nu oferă relații asupra chimismului (inclusiv a microelementelor) - de importanță majoră în stabilirea tehnologiei metalurgice și în aprecierea tipului materiei prime (minereului).

Observarea suprafeței ceramicii nu poate determina corect gradul de omogenitate structurală și compozițională, prezența și tipul degresantului, întrucât acesta are adesea granulație foarte fină, de tip silt și/sau arenit. Nu se poate aprecia corect nici gradul de ardere, unele ceramici prezentând procese de vitrifiere vizibile doar la observații microscopice ale interiorului ciobului. În cazul materialelor de sticlă, studiul suprafeței nu poate stabili caracteristicile structurale, texturale și mineralogice și nici nu oferă date asupra compoziției chimice.

## **2. Microscopie polarizantă prin transmisie sau reflexie**

Microscopia polarizantă reprezintă o metodă de analiză optică care se bazează pe studiul proprietăților optice ale mineralelor, utilizând secțiuni subțiri (0,2 mm grosime) sau lustruite, executate prin roci, minerale, metale, ceramică, metale sau sticlă. Studiul se face cu ajutorul microscopului petrografic și calcografic, care utilizează lumină polarizată.

a. Pentru obiecte executate din minerale și roci, microscopia polarizantă poate determina structura și textura, compoziția mineralogică, tipul petrografic,

fenomene de alterare. Pe baza acestora, se pot face analogii cu materiale mineralogice - petrografice din ocurențe cunoscute și se poate stabili aria de proveniență a materiei prime.

b. Studiul materialelor metalice în lumină polarizată oferă indicații despre structura și textura internă, prezența unor impurități (datorate compoziției minereului, fondantului sau tehnologiei metalurgice și/sau de prelucrare).

c. În cazul ceramicii pot fi determinate caracteristici cum sunt: microstructura, microtextura, gradul de omogenitate structurală și compozițională, compoziția mineralogică (specii minerale), porozitatea, prezența degresantului, tipul și gradul de finețe al acestuia, intensitatea proceselor de vitrifiere (grad de ardere). Aceste determinări stau la baza analogiilor cu roci și minerale cunoscute, ceea ce permite stabilirea uneori cu exactitate a provenienței materialului.

De exemplu, observarea orientării mineralelor lamelare pe peretele ceramic interior și exterior precum și în interiorul ciobului, permite stabilirea tipului de modelare al materialului crud. Astfel,

- orientarea lamelilor paralel cu peretele ceramic demonstrează că modelarea s-a făcut prin presare - lovire;

- orientarea lamelilor în zona centrală a ciobului și schimbări de orientare în grosimea ciobului, uneori diagonal pe perete sau dezordonat în zona marginală, mai evident pe un perete decât pe celălalt, denotă că vasul de argilă s-a obținut din pături de argilă de diferite forme fixate pe un suport; îmbinarea s-a realizat prin suprapunerea marginilor, iar exteriorul peretelui a fost modelat cu mâna;

- absența unei orientări preferențiale ale mineralelor lamelare, cu schimbări evidente, pe spații reduse, a așezării lor, pledează pentru modelarea peretelui de ceramică pe o formă, prin presarea unor suluri de argilă.

Deosebit de importante, sub aspectul posibilității de stabilire a temperaturilor de ardere sunt observarea la microscopul polarizant a zonelor de reacție și a transformărilor suferite de unele minerale primare din amestecul argilos. Mineralele termoindicatoare utilizate în observarea microscopică sunt carbonații și unele sulfuri (vezi tabelul 1).

Intensitatea vitrifierii materialului argilos nu depinde numai de temperatura de ardere ci și de cantitatea și tipul fondanților utilizați.

d. Materialele constituite din sticlă oferă, prin microscopie polarizantă, informații asupra microstructurii și microtexturii, asupra prezenței și tipurilor de incluziuni. Pot fi observate procesele de devitrifiere și gradul de omogenitate al materialului vitros.

### **3. Microscopie electronică prin transmisie (TEM) și cu baleiaj (SEM)**

Reprezintă metode care pot determina caracteristici morfologice ale componentilor minerali și structurale-texturale de mare finețe (la nivelul zecimilor de miimi de mm), atât în cazul rocilor și mineralelor, cât și a metalelor, ceramicii și sticlei. În plus, pentru materialele obținute prin tehnologii complexe (metale, ceramică, sticlă) microscopia electronică poate releva modificările structurale, texturale și compoziționale datorate proceselor tehnologice.

Pentru obiectele din minerale și roci, TEM și SEM furnizează detalii asupra morfologiei mineralelor sau fazelor, asupra unor procese de transformare-alterare, ceea ce permite încadrarea exactă a materialelor respective în anumite categorii.

În cazul metalelor, microscopia electronică poate releva structura micro-și criptocristalină, aspectul și frecvența dislocațiilor fractale de foarte mică amplitudine, ca și prezența anumitor incluziuni, neobservabile cu microscopul calcografic obișnuit (cu lumină polarizantă).

Pentru ceramică, se pot obține date asupra caracteristicilor morfologice și structurale-texturale. De asemenea, se pot observa modificările compoziționale, structurale și texturale datorate tratamentului termic, gradul de vitrifiere și porozitatea. De exemplu, în cazul unei temperaturii relativ scăzute de ardere, microtextura ceramicii va fi poroasă. Mineralele argiloase afectate termic, calcinate la o temperatură de peste 500 °C, determină debutul unui proces de blastează (formare de cristale) prin recrystalizare, ca și apariția unor fine pelicule de sticlă devitrificată la limita dintre cristale, fenomene ușor de observat prin microscopie electronică.

Pentru materialele vitroase, prin microscopie electronică se pot observa caracteristici fazale, criptostructura, incluziunile și prezența unor procese de devitrifiere.

#### **4. Microsonda electronică sau microscopia scanning cu analiză prin fluorescență de raze X (EDAX)**

Furnizează date asupra compoziției chimice calitative și cantitative, inclusiv pentru elementele aflate în cantitate extrem de scăzută (urme). Se utilizează pentru probe monominerale, pentru componenți minerali ai unei roci, pentru metale, ceramică și sticlă, completând la mare detaliu imaginea chimică a materialului.

#### **5. Difractometrie de raze X**

Complementară analizelor microscopice, difractometria de raze X este o metodă cvasi-distructivă și se execută pe probe de minerale, metale și ceramică aduse în faza de pulbere (prin mojarare). Se pot utiliza probe nemojarate dacă prezintă suprafață plană și sunt constituite din minerale cu dimensiunii mici (< 5m). Oferă soluții exacte asupra compoziției fazale calitative și cantitative. Pentru produsele monominerale se pot calcula constantele reticulare ale rețelei cristaline. În cazul aliajelor de tipul soluțiilor solide valoarea constantelor reticulare dă indicații asupra compoziției chimice. Sunt evidențiate modificările structurale suferite de unele minerale (îndeosebi minerale argiloase) în timpul tratamentului termic.

Mineralele majoritare ale argilelor (materia primă pentru ceramică) sunt filosilicați din grupa mineralelor argiloase: caolinit, illit, montmorillonit sau interstratificări illit/montmorillonit, la care se adaugă muscovit, biotit, clorite etc. Reacțiile de deshidratare, deshidroxilare sau de distrugere totală a structurii mineralelor argiloase au loc în intervale înguste de temperatură și la valori repetabile pentru același tip de mineral. Transformările termice afectează structura mineralelor argiloase, conducând la schimbarea poziției

unor linii de difracție a razelor X, la dispariția unor linii caracteristice sau chiar a întregului spectru. Comportarea liniilor bazale sub influența temperaturii pentru principalele minerale argiloase este prezentată în Fig. 1. De exemplu, absența liniilor bazale<sup>3</sup> în spectrul de difracție a razelor X și prezența doar a liniei  $d_{(020)} = 4,5 \text{ \AA}$  (determinată de structura încă nedistrusă total a mineralelor argiloase) denotă că temperatura de ardere a ceramicii nu a depășit  $800^\circ\text{C}$ .

În funcție de gradul arderii, lamelele micacee rezultate din calcinarea mineralelor argiloase au cristalinități diferite, permițând aprecierea preliminară a gradului de ardere: bun, semi și slab.

## 6. Analize termice

Analiza termică reprezintă o metodă distructivă, care presupune încălzirea treptată a probei de la  $25^\circ\text{C}$  la  $1000^\circ\text{C}$  (sau mai mult) și înregistrarea reacțiilor endo- și exoterme (DTA), respectiv pierderea sau câștigul de masă (TG).

Analiza termică permite identificarea unor specii minerale pe baza temperaturilor de transformare.

În cazul ceramicii, analizele termice permit evidențierea reacțiilor endo- sau exoterme care nu au fost parcurse de exemplu în timpul arderii ceramicii. Colapsul unei structuri minerale sub influența temperaturii este ireversibil, astfel că efectele termice determinate de reacții ireversibile nu se mai obțin la o nouă încălzire. Fig. 2 prezintă efectele endo- și exotermice specifice mineralelor argiloase și carbonaților. Zonele înnegrite redau intervalul în care au loc efectele termice (endoteme sub linia de bază și exoterme deasupra liniei de bază). Sunt marcate de asemenea domeniile în care se pierd: apa ( $-\text{H}_2\text{O}$ ) și gruparea hidroxil ( $-\text{OH}$ ), precum și distrugerea structurilor mineralelor argiloase (D).

## Concluzii

Coroborarea dintre datele arheometrice și cele obținute prin observații macroscopice, microscopice și prin analize fizice, sunt utile îndeosebi în:

- stabilirea corectă a compoziției fazale
- clasificarea corectă a materialului (ceramică, metal - aliaj metalic, sticlă, rocă - mineral)
- stabilirea proceselor tehnologice care au stat la baza obținerii obiectului respectiv: fasonare - modelare, decorare, temperatura de ardere - în cazul ceramicii și fasonare - în cazul obiectelor executate din minerale și roci
- precizarea surselor de materii prime (argile și degresanți, respectiv minerale și roci)
- facilitarea corelărilor cu alte situri arheologice.

<sup>3</sup> Liniile bazale nu apar din cauza distrugerii rețelei sub influența temperaturii; majoritatea liniilor bazale dispar la temperaturi mai mari de  $700^\circ - 800^\circ\text{C}$ .

Tabel 1

**Transformările termice suferite de unele minerale  
în procesul de ardere a ceramicii**

<b>Mineralul</b>	<b>Observații la microscopul polarizant</b>	<b>Temperatura</b>
Calcit $\text{CaCO}_3$	Calcitul nedescompus	$< 900^\circ \text{C}$
	Calcitul în agregate mari, descompus doar marginal, cu zone înguste de reacție	$900-920^\circ \text{C}$
	Calcit microcristalin parțial sau total reacționat; Agregate mari de calcit, descompuse parțial	$850-900^\circ \text{C}$
Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	Cristale de dolomit descompuse	$750^\circ - 850^\circ \text{C}$
Siderit $\text{FeCO}_3$	Siderit transformat în hematit sau magnetit	$> 650 - 700^\circ \text{C}$
Pirit $\text{FeS}_2$	Pirit transformat în oxizi de fier	$> 500^\circ \text{C}$

### BIBLIOGRAFIE

1. Matei L., Cioran A., Constantinescu E., Crăciun C. (1986) *Metode fizice de analiză a mineralelor și rocilor*, Univ. din București, 185 p.
2. Rosch Cordelia, Hock R., Schussler U., Yule P., Hannibal Anne (1997) *Electron Microprobe Analysis and X-Ray Diffraction Methods in Archaeometry: Investigations on Ancient Beads from the Sultanate of Oman and from Sri Lanka*, Eur. Jour. Miner., 9, 763-783.
3. Sheppard O. Ann, 1976, *Ceramics for the Archaeologist*, 9th ed., Carnegie Inst. of Washington, 414 p.

## APPLICATIONS DES MÉTHODES MINÉRALOGIQUES DANS L'ARCHÉOLOGIE

(Résumé)

L'usage des méthodes spéciales d'analyse minéralogique dans un domaine des sciences historiques, en particulier dans l'archéologie, n'est pas récente (SHEPPARD 1970). Les études déployées jusqu'au présent à l'étranger mais aussi celles appliquées d'une manière sporadique en Roumanie, sur des matériaux archéologiques diverses ont contribué à l'établissement des aires de provenance des matières premières et des technologies employées, au classement et la différenciation des tels objets.

Selon le type d'action sur l'échantillon analysé, les méthodes minéralogiques-petrographiques peuvent-être classées en: méthodes nondestructifs (qui permettent l'étude du matériel sans qu'une action physique quelque y soit appliquée, donc, son intégrité n'ayant rien à souffrir) et des procédures destructifs (impliquant la destruction d'un fragment, en général de dimensions réduites, extrait de l'objet – le matériel analysé). En pratique, une seule méthode c'est pas suffisante, les données obtenues par l'intermède de plusieurs types d'analyse étant plus complètes et plus correctes.

Pour concluant, la corroboration d'entre les données archéologiques et les données issues des observations macro- et microscopiques et, également, des analyses physiques sont utilisés en spécial pour:

- l'établissement correct de la composition phasale;
- le classement correct du matériel (céramique, métal, glace, roche, minéral etc.);
- l'établissement des processus technologiques de base utilisés pour obtenir l'objet analysé (ex.: façonnage, modélation, décoration, température de traitement – pour le cas de la céramique, par exemple, en façonnage au cas des objets exécutés des minéraux ou roches);
- la précision des sources pour les matériaux premières (argilles ou dégraissants, respectif des minéraux et des roches);
- une plus facile corrélation avec des autres sites archéologiques.



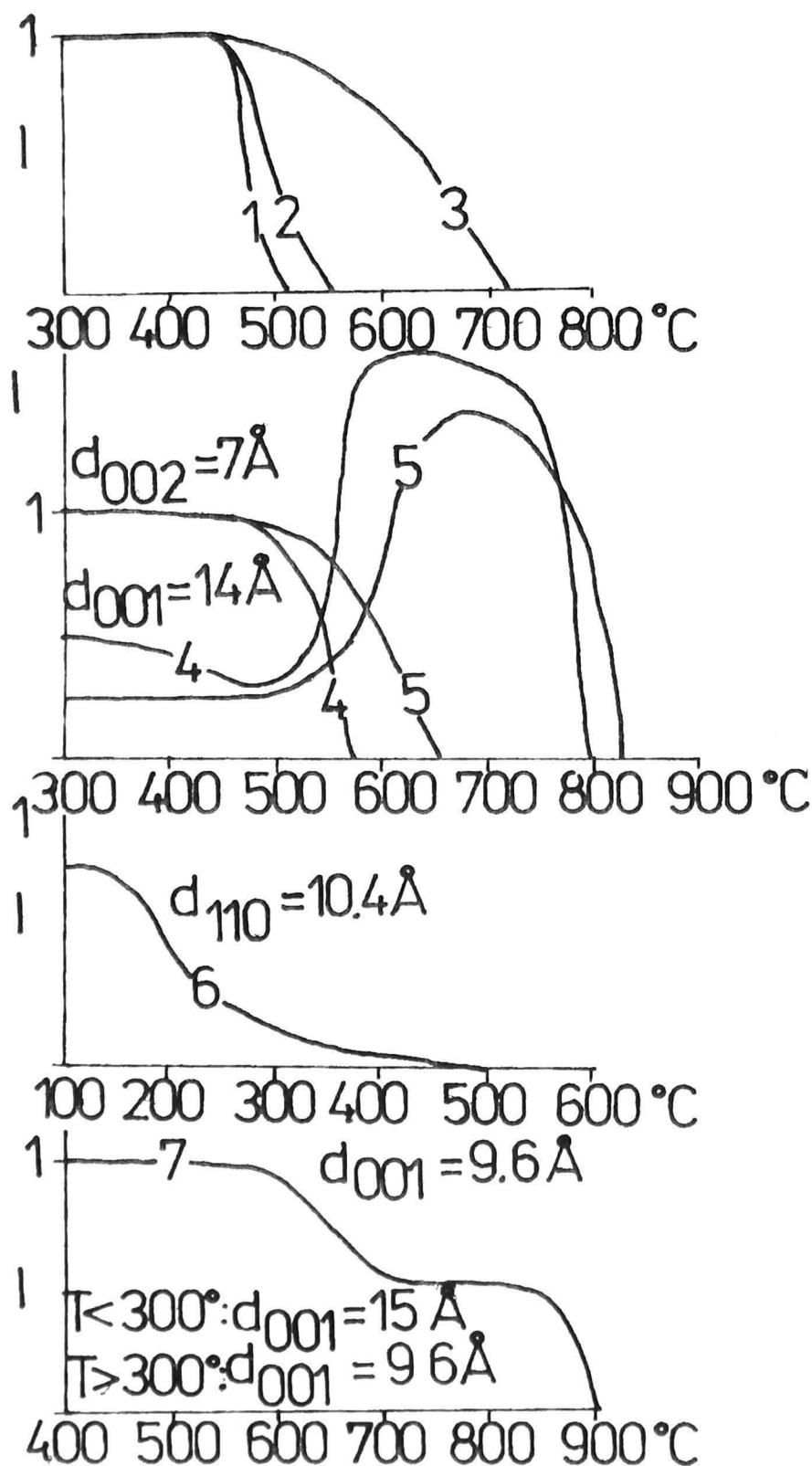


Fig. 1

Variația intensității liniilor bazale în funcție de temperatură, pentru principalele minerale argiloase: 1 - Caolinit d; 2 - Caolinit T; 3 - Dickit; 4 - Ripidolit; 5 - Leuchtenbergit; 6 - Palygorskit; 7 - Montmorillonit.

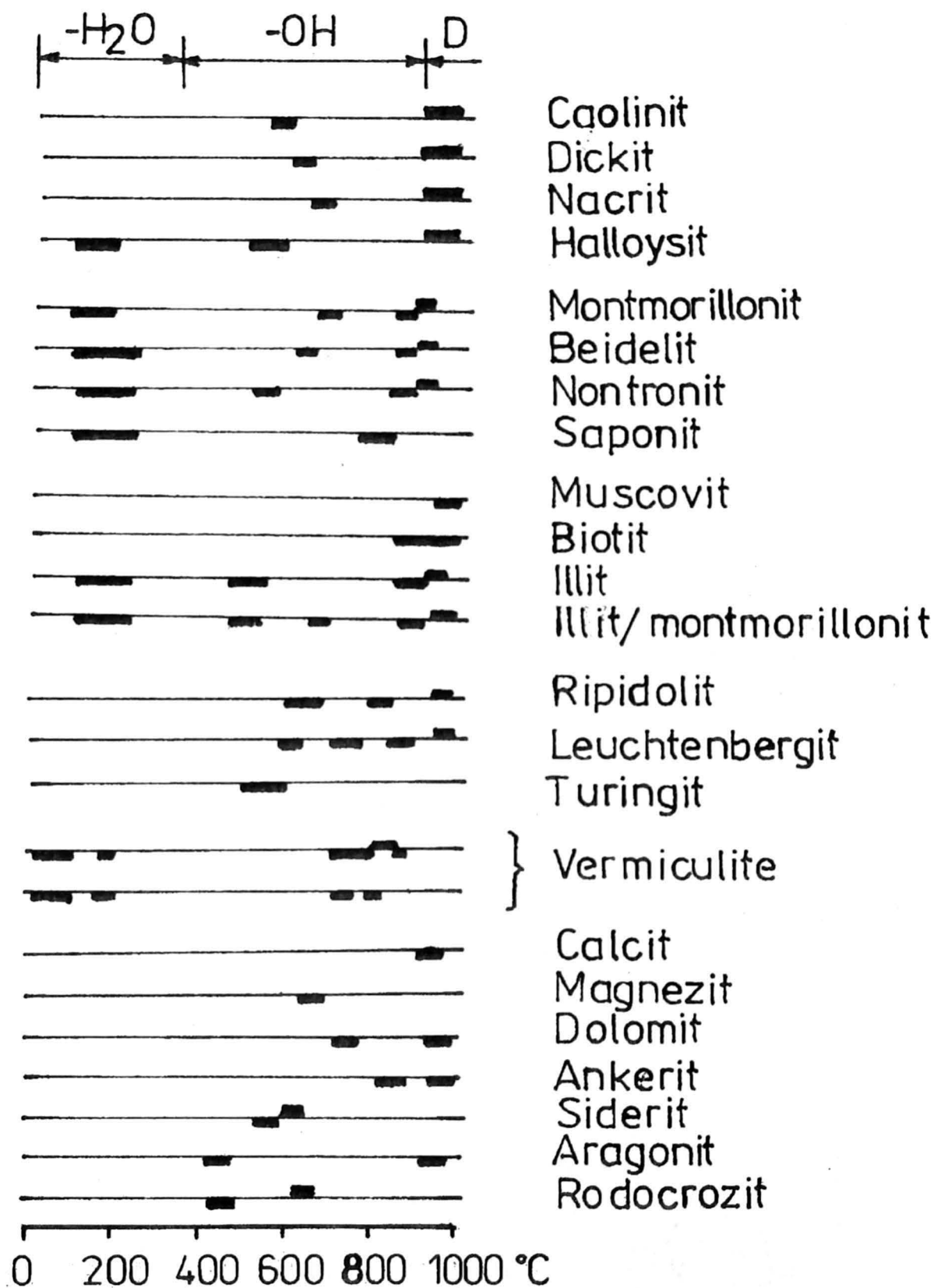


Fig. 2

Efectele endo- și exotermice specifice unor minerale argiloase și carbonați