

Studiu arheometric realizat pe probe de ceramică arheologică

Bernadeth Pataki¹⁰⁰, Robert Gindele¹⁰¹, Corina Ionescu¹⁰²,
Liviu Dărăban¹⁰³, Elisabeta Veress¹⁰⁴

Abstract

In the present work archeometric characterization of ceramic samples were presented. Mineralogical examination on thin-sections in polarized light allow the identification of mineral phases and the determination of an estimated firing temperature interval. In the study X-ray Fluorescence (XRF) coupled to standard calibration method was used. The given results help us to group them depend on used raw materials and iron (Fe) content.

În scopul caracterizării arheometrice a probelor de ceramică arheologică am efectuat analize de microscopie optică cu lumină polarizată și măsurări de fluorescență de raze X (XRF). Prin aceste metode s-a realizat identificarea fazelor minerale, determinarea aproximativă a unui interval de temperatură de ardere, iar cu ajutorul analizei XRF probele s-au grupat în funcție de materie primă utilizată și în funcție de conținut de fier (Fe).

Introducere

Arheometria, „știința arheologică” aplică metodologia experimentală utilizată de științele naturii (fizică, chimie, geologie) și știința materialelor pentru studiul siturilor arheologice și a probelor descoperite, în vederea obținerii unor date mai complete și mai exacte despre istorie și civilizație, decât cu metodele cercetării arheologice clasice. Cu toate că arheometria ca știință de sine stătătoare datează doar din anii 1940-50, prin abordarea specifică a problematicilor studiate și prin procedurilor experimentale folosite – de multe ori special elaborate, cum ar fi metodele de datare – a reușit clarificarea multor aspecte arheologice controversate.

În România cercetarea arheometrică a început prin anii 1970, și, după o întrerupere de cca 25 ani a continuat după 1990. Actualmente numărul lucrărilor publicate crește rapid, acoperind toate aspectele ale domeniului¹⁰⁵, datorită creșterii necesității caracterizării arheometrice a artefactelor existente în colecțiile muzeelor de istorie (în vederea constituirii unei baze de date exhaustive), precum și a noilor descoperiri apărute datorită explorării arheologice a siturilor din locațiile aflate pe traseul autostrăzilor în construcție și a noilor investiții industriale sau locale.

Materia primă utilizată pentru confecționarea obiectelor de ceramică de interes arheologic (cărămizi, țigle, vase, statuete, etc.) este lutul (argila), roca

¹⁰⁰ Universitatea Babe-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj Napoca

¹⁰¹ Muzeul Județean Satu Mare

¹⁰² Universitatea Babe-Bolyai, Facultatea de Geologie, Cluj Napoca

¹⁰³ Universitatea Babe-Bolyai, Facultatea de Fizică, Cluj Napoca

¹⁰⁴ Universitatea Babe-Bolyai, Facultatea de Chimie și Inginerie Chimică, Cluj Napoca

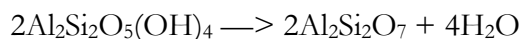
¹⁰⁵ Morariu 1977 p. 187 – 192; Olariu 1999 a; Olariu 1999 b; Cojocaru 2000, p. 185-190; Trinkaus 2003, p. 1231-1236; Constantinescu 2005, p.541-545; Benea 2007, p.9-16; Ionescu 2007, 29-35 ; Olariu 2008 p.563-570

sedimentară de granulație fină ($< 2 \mu\text{m}$), alcătuită dintr-un amestec complex de minerale argiloase. Mineralele argiloase sunt silicați de aluminiu sau de magneziu hidratați, formați prin alterarea feldspaților și a altor silicați, conținând (în funcție de locul de proveniență) cantități variabile de muscovit, feldspați, minerale grele (zircon, ilmenit, rutil, magnetit, granați, etc.), fragmente de cochilii, unele minerale diagenetice (sulfuri, glauconit, calcit), particule foarte fine din roca inițială, complexe coloidale silicate hidratate, resturi de substanțe organice. Compoziția chimică a argilelor variază în funcție de mineralele pe care le conțin, principalii constituenți oxidici fiind SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O și K_2O . Argilele sunt dintre cele mai răspândite roci de pe suprafața Pamântului.

Mineralele argiloase se clasifică în patru grupe mari: caoliniți, montmoriloniți, illiți și cloriți, denumite după cel mai tipic reprezentant al grupei.

Caolinitul, având formula: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, este cel mai tipic reprezentant al grupei caolin. Cele mai frecvente impurități ale caolinitului sunt Fe, Mg, Na, K, Ti, Ca, H_2O . Argila de tip caolinit, expusă la efecte termice, prezintă următoarele transformări:

între $550\text{--}600^\circ\text{C}$ pierdere endotermă a grupei OH^- , eventual dehidratare formând $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$:



între $925\text{--}950^\circ\text{C}$ transformarea $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ în $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$, de structura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$:



la 1050°C transformarea $\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12}$ prin nucleație în mullit, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Montmorillonitul, cu formula generală: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mineralul principal al grupului cu același nume, este o componentă a bentonitului. Se formează la descompunerea cenușei vulcanice.

Illitul este un mineral de argilă asemănător micii. Formula empirică a illitului este $(\text{K}, \text{H}_2\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$.

Compoziția mineralogică a argilei poate fi determinată cu ajutorul analizei de difracție de raze X pe pulberi (PXRD)¹⁰⁶. Ceramica din punct de vedere mineralogic este roca artificială formată în timpul arderii materiei prime argiloase. La temperaturile relativ înalte de ardere, prin recristalizare, amestecul de minerale argiloase se transformă în produs metamorf, în mod analog rocilor metamorfe formate în geoprocese naturale asemănătoare (ceramica este roca "termo-metamorfă"). Prin urmare, similar rocilor naturale, ceramica se constituie ca un ansamblu de faze cristaline și amorfe, care pot fi caracterizate cu ajutorul procedurilor petrografice, mineralogice și chimice utilizate în geologie. Studiul arheometric a obiectelor de interes arheologic trebuie să ofere răspuns la întrebări legate de:

- data confecționării obiectului,
- locul confecționării obiectului și locul de origine a materiilor prime,
- tehnica de fabricație,
- scopul de utilizare.

¹⁰⁶ Shepard 1956, p. 7-48, p.124-157

Ceramica, caracterizată prin duritate mare și stabilitate chimică excepțională, se constituie printre cele mai durabile materiale, prin urmare, în general la siturile arheologice sunt găsite în număr mare obiecte de ceramică.

În scopul caracterizării arheometrice a probelor de ceramică în primul rând este nevoie de identificarea (prin analiză compozițională și structurală) a fazelor minerale. Pentru aceasta se folosesc metode microscopice (microscopie optică¹⁰⁷ și electronică), spectroscopice (spectroscopie Raman și FT-IR în scopul analizei structurale, ICP-AES, ICP-MS, XRF, EPMA, NAA pentru analiză chimică, spectroscopie de luminiscentă: TL, OSL, pentru datare), de difracție (XRD¹⁰⁸ și/sau ND, în scopul analizei structurale, respectiv pentru identificarea fazelor minerale), porozimetrie, spectroscopie Möessbauer, etc. pentru obținerea unor date despre tehnologia de fabricație și temperatura de ardere¹⁰⁹. Deoarece în țara noastră până acum câțiva ani cercetarea arheologică s-a rezumat aproape exclusiv la caracterizarea tipologică a probelor de ceramică arheologică, pentru obținerea unor date exhaustive despre probele de ceramică aflate în colecțiile muzeelor de istorie este necesară o analiză complexă arheometrică. Analiza petrografică a probelor se face prin microscopie optică în lumină polarizată și polarizată în cruce, pe secțiuni subțiri.

Pentru analiză structurală și unele informații despre temperatura de ardere (transformările de faze minerale) se procedează studiul prin spectroscopie FT-IR și Raman a probelor de ceramică și de argilă nearsă, și respectiv prin PXRD pentru identificarea fazelor minerale. Analiza elementală are ca scop determinarea amprentei compoziționale, pentru stabilirea provenienței materiei prime argiloase și se va face prin spectroscopie XRF (se vor determina cantitativ componenții majori, și se va determina prezența componenților minori în limita de detectare a aparatului). Cu ajutorul datelor experimentale obținute se va stabili proveniența artefactelor. În cazul în care probele examinate se vor găsi a fi de proveniență diferită, prin analiză multivariată se vor construi clusterele de compoziție (proveniență, tehnologie de fabricație).


¹⁰⁷ Ionescu 2006, p.413-436

¹⁰⁸ Ionscu 2007, p.29-35


¹⁰⁹ Congo 2000, p. 163-182; Monette 2007, p. 123-140; Mirti 2004, p. 183-200; Botti, 2001, p. 197; Kockelmann 2001, p.213; Siouris 2006, p. 225-227; Barilaro 2007, p. 1148-1152; Kockelmann 2000, p. 347; Harbottle 1986, p. 116; Bagnasco 2001, p. 229-239; Marengo 2005, p. 111-122; Mirti 2004, p. 741-751; Kilikoglou 2007 p. 301-319; Redmount 1996 p. 741-762; Mallory-Greenough 1998, p.85-97; Vaughn 2007, p.814-822; Schwedt 2006, p.1065-1074; Robertson 2002, p.378-381

Caracterizarea macroscopică a probelor:

Numărul probei	Contextul arheologic	Caracteristici macroscopice
<p>1-1</p> 	<p>Medieșu Aurit, Șuculeu, 1966, Complex 9</p>	<p>Fragment de chiup, modelat la roată rapidă, pastă fină, maroniu deschisă, pe exterior angobă negricioasă.</p> <p>Matricea are o compoziție omogenă.</p> <p>Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>
<p>1-2-1</p> 	<p>Medieșu Aurit- Șuculeu,, La Petriceanu, 1997, Loc. Fibula, gr.1 proba 1</p>	<p>Fragment de oală. Modelat la roată rapidă, pastă zgrunțuroasă, angobă negricioasă, în secțiune miez cenușiu închis între foițe maronii. Ceramica este poroasă.</p> <p>Culoarea este omogenă.</p> <p>Matricea are o compoziție omogenă.</p> <p>Văzută sub lupă nu se observă pori, doar claste.</p>
<p>1-2-2</p> 	<p>Medieșu Aurit- Șuculeu,, La Petriceanu, 1997, Loc. Fibula, gr.1, proba2</p>	<p>Fragment de oală, modelată la roată rapidă, fină, brun- cărămizie, cu angobă negricioasă.</p> <p>Matricea are o compoziție omogenă.</p> <p>Văzută sub lupă arată pori la suprafață, cât și în interior distribuiți omogen.</p>
<p>1-3</p> 	<p>Medieșu Aurit- Șuculeu, 1, cuc șampilat</p>	<p>Fragment de strachină, modelată la roată rapidă, cărămizie, cu motive șampilate.</p> <p>Matricea are o compoziție omogenă.</p> <p>Structura de tip sandwich: la suprafață cărămizie,, în interior are un strat cenușiu deschis.</p> <p>Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>

<p>1-4</p> 	<p>Medieșu Aurit- Șuculeu, 2, pasăre șampilată</p>	<p>Fragment de strachină, modelată la roată rapidă, cărămizie, cu motive șampilate. Matricea are o compoziție omogenă. Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>
<p>2-1</p> 	<p>Lazuri- Râtul lui Bela, 1974, S1C1 Cupt1 Inv. 45925</p>	<p>Fragment de oală, modelată la roată rapidă, fină, cenușie, cu angobă cenușiu- închisă. Ceramică groasă, fină la atingere, matrice omogenă. Structură sandwich: între două straturi de cenușiu mai închise are un interior cenușiu deschis. Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>
<p>2-2-1</p> 	<p>Lazuri- Lubi Tag, 01.ex.45</p>	<p>Fragment din partea inferioară (spre fund) a unei oale modelată la roata rapidă; caneluri (coaste) vizibile pe suprafața interioară. Pastă foarte compactă, bine arsă, degresată cu nisip relativ fin, aspect „zaharat”. Ardere relativ uniformă: aproximativ jumătatea interioară, culoare cenușie, cca. jumătatea exterioară, culoare cărămizie tentă cafenie. Pe suprafața exterioară, pată ușoară roșcată, posibil urmă de ardere secundară.</p>
<p>2-2-2</p> 	<p>Lazuri- Lubi Tag, 01.ex.45</p>	<p>Fragment din partea inferioară (spre fund) a unei oale modelată la roata rapidă. Pastă foarte compactă, bine arsă, uniform. Lutul amestecat cu nisip fin (inclusiv paiete minuscule de mică), pare să fie o categorie intermediară mai fină. Secțiune cenușie; Spre exterior foițe (1-2 mm) cărămizii-cafenii. Suprafața este, de fapt, colorată neuniform, adică pe un fond cărămiziu- cafeniu există pete brune-cenușii.</p>

<p>2-2-3</p> 	<p>Lazuri- Lubi Tag, 01.ex.45</p>	<p>Fragment din partea inferioară (spre fund) a unei oale lucrată la roata rapidă (caneluri relativ accentuate pe suprafața interioară). Pastă foarte compactă, degresată cu nisip ceva mai grosier, vizibil la suprafață, aspect zaharat. Interesant, peretele este mai subțire. Culoare în secțiune: neagră-cenușie. Suprafața exterioară: cenușie, tentă cafenie; pată ușoară neagră, probabil resturi de crustă organică.</p>
<p>3-1</p> 	<p>Pișcolt- Lutărie, 1995, S IV, gr.43</p>	<p>Fragment de chiup, modelat la roată rapidă, fin, maroniu-deschis. Matricea are o compoziție omogenă. Văzută sub lupă la suprafață se văd rari pori.</p>
<p>4-1</p> 	<p>Petea- Vamă, 1999, S₁₄ C3</p>	<p>Fragment de strachină, modelată cu mâna, fină, negricioasă, în secțiune brună. Matricea are o compoziție omogenă. Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>
<p>4-2</p> 	<p>Petea- Vamă, 1999, Complex 12 TS</p>	<p>Fragment de oală, modelată cu mâna, grosieră, degresat cu șamot, brun- cenușie, arsă secundar. Matricea este heterogenă, diferiți compuși de diferite culori. Văzută sub lupă arată claste multe și mici.</p>
<p>5-1</p> 	<p>Tășnad 2000, C52</p>	<p>Fragment de strachină (șampilată), modelată la roată rapidă, cenușiu- deschisă, cu angobă cenușie lucioasă. Culori omogene. Glazura lipsește în unele locuri de pe suprafață. Matrice omogenă. Văzută sub lupă nu arată pori și claste.</p>

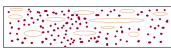
6-1 	Culciu Mare- Boghilaz, Loc. A/1970	Fragment de oală, modelată la roată rapidă, zgrunțuroasă, brun- cărămizie, arsă secundar. Matrice omogenă. Văzută sub lupă arată pori și claste dese, acestea sunt vizibile și cu ochiul liber.
--	--	---


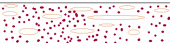
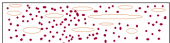


Tabelul 1.

Rezultate obținute:





Din aceste probe de ceramică au fost făcute secțiuni subțiri. Pe secțiuni am efectuat microscopie optică cu lumină polarizată (un nicol) și poalrizată (nicoli în cruce) cu un aparat Nikon Eclipse 200 Pol. Am făcut microfotografii în lipsa polarizatorului cu un aparat Olympus BX 41, cu mărirea imaginii de 100X, 200x și 400X.

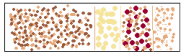
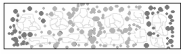
Caracterizarea microscopică a probelor

Nr. probă	Matrice	Pori	Claste	Aspect	Orientare textură	Grupare
1-1	Micro-cristalină. Maro închisă, roșiatică, cu aspect semifin.	Pori alungiți, primari	Mici= 2 grade (0,04 mm)		Spre dreapta	1

1-2	Maro, mai închis decât 1-1, cu aspect grosier. Un strat mai subțire roșiatică	Pori alungiți	Mijloci, mari, mai multe decât 1-1. Quartite foarte multe și cuarț. Mare=22 grade (0,44mm). Mijlociu=12 grade (0,24 mm). Mic=3 grade (0.06 mm)		Haotică	2
1-3	Maro deschis, mai deschis decât 1-1 cu aspect fin, extrem de fin	Pori primari, alungiți	Agregate de sol, cuarț. Mare=39 grade Mijlociu=12 grade Mic=3 grade		Haotică, semiorientată	1
1-4	Maro deschis ca și 1-3 cu aspect fin	Pori alungiți, primari	Agregate se sol și claste mari. Mari=72 grade (1,44 mm). Mijl=3 grade (0,06 mm). Mic=5(10) grade(0,05)		Orientată	1
1-5	Maro deschisă la fel ca și 1-3, 1-4, cu aspect semifin	Pori neregulați	Mici neregulate, dimensiuni, medii=8 grade (0,16 mm)		Haotică	1
1-5 II	Două straturi: una maro deschisă, mai subțire, alta maro închisă, mai groasă, aspect foarte fin	Pori neregulați puține	Puține. Mare=11(10) grade (0,11 mm) Mijl=4 grade(0,08mm). Mic=2 grade(0,04mm)		Haotică	1

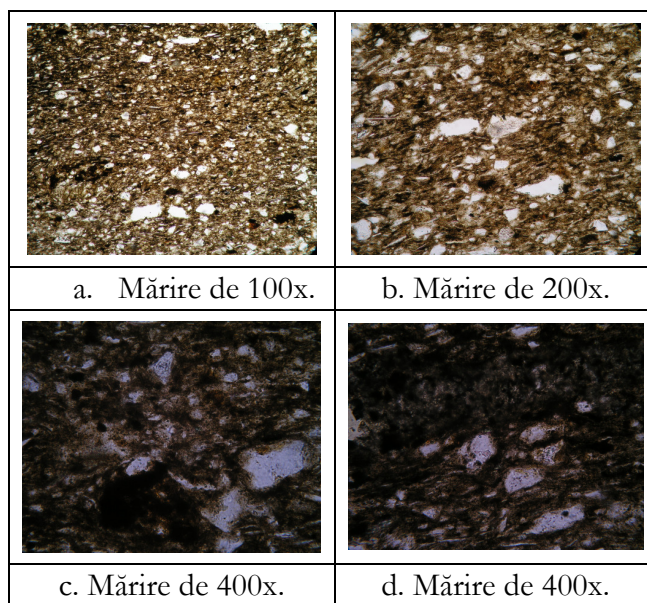
2-1	Culoarea gri cu aspect semifin, la capete gri mai închis, și în interior gri mai deschis. Structură sandwich	Pori neregulați	Quarțite, câteva claste mari, ceramoclaste. Mare=26 grade (0,52mm). Mijl=12 grade (0,24mm). Mic=3 grade(0,06mm)		Haotică	3
2-2-1	Coloarea maro închisă, cu aspect grosier. Matrice microcristalină	Pori neregulați	Claste de mari dimensiuni: quarț, quarțite, mice, agregate de sol. Mare=38 grade (0,76mm). Mijl=18 grade (0,39mm). Mic=11 grade (0,22mm)		Haotică, semiorientată	
2-2-2	Culoarea maro închisă. Matrice microcristalină spre amorfă. Ceramică grosieră.	Pori neregulați	Conține foarte multe claste de quarț și quarțite. Mare=38 grade (0,76mm). Mijl=18 grade (0,39mm). Mic=11 grade (0,22mm)		Haotică	
2-2-3	Matrice de culoare închisă, grosieră.	Pori primari alungiți	Conține agregate de sol, quarț și quarțite. Mare=38 grade (0,76mm). Mijl=18 grade (0,39mm) Mic=11 grade (0,22mm)		Semi orientată	

3-1	Între două capete de culoare gri-maronie este situat un strat gri închis cu aspect <u>semifin-grosier</u> . Structură sandwich. (exterior mediu O ₂ , interior lipsă de O ₂)	-	În majoritate foarte mici, sunt și mari în număr mediu. Se găsesc cuarțite. Fragmente negre, argilă... Mare=8 grade (0,16mm). Mijl=6 grade(0,12mm). Mic=2 grade(0,04mm)		haotică	3
4-1	Maro închis cu aspect semifin. Amorfă microcristalină, teperatura de ardere mare.	Mici și multe, în unele puncte se văd forme neregulate, de dimensiuni medii, culoare neagră			Haotică	4
4-2	Maro închis, puțin mai deschis decât 4-1, cu aspect semifin	Neregulați mijlocii	Aggregate de sol, de dimensiuni medii, și în număr mediu		Haotică	4
4-2, II	Maro închis ca și 4-1, cu aspect semifin-grosier	Pori secundari, medii în număr și ca dimensiune	Quarțite. Mare=28 grade (0,56mm). Mijl=6 grade(0,12mm). Mic=3 grade (0,06mm)		Haotică	4

5-1	Maro cu aspect semifin, mai mult fină. Vertical are:matrice semifină maro deschisă; matrice maro închisă, fină; matrice grosieră, cuarțite; matrice maro deschisă semifină	Neregulați	Foarte mici. Mare=14 grade (0,28mm). Mediu=8 grade (0,16mm). Mic=3 grade (0,06mm). Quarțite, și mice, (sub formă de ace)		Haotică	1
6-1 Unică	Culoarea maro închisă, cu aspect grosier	Pori primari alungiți	Quarțite de mari dimensiuni și multe, ceramoclaste multe, și nisip din râu. Mare=38 grade (0,76mm). Mijl=18 grade (0,39mm). Mic=11 grade (0,22mm)		Haotică	2

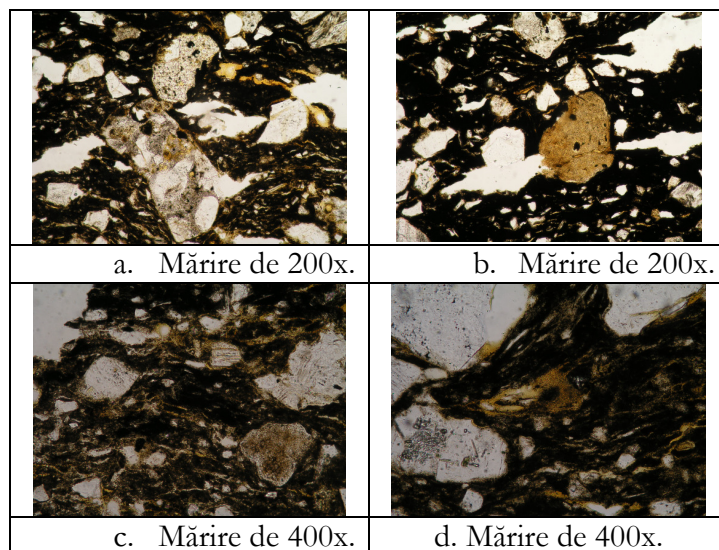
5: 1 grad=0,02mm
10: 1 grad=0,01mm
50: 1 grad=0,002mm

Proba 1-1 (Medieșu Aurit - Șuculeu, 1966, Complex 9): Se observă topire parțială a cuarțului, descompunerea micei. Aceste observații duc la concluzia că temperatura de ardere probabil era peste 850 °C.



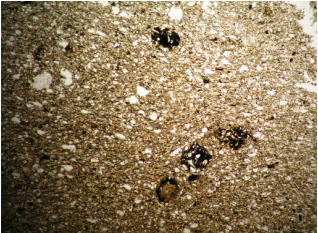
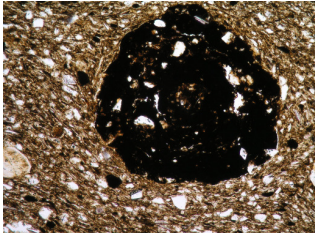
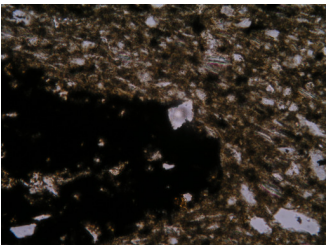
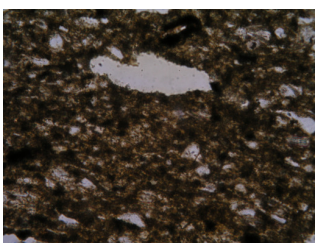
Tabel 2.

Proba 1-2-1 (Medieșul Aurit - Șuculeu, La Petriceanu 1997, Loc. Fibula Gr.1): Topirea marginii cristaloclastelor și difundarea lor în cuarț, topirea cuarțului, formarea feldspatului, vitrifierea indică o temperatură de ardere de 900 °C.



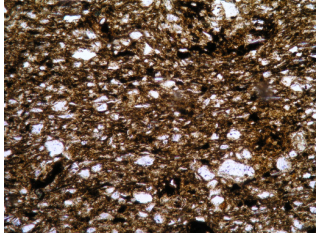
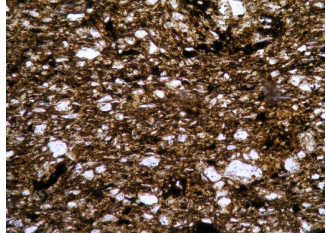
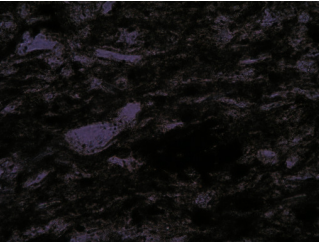
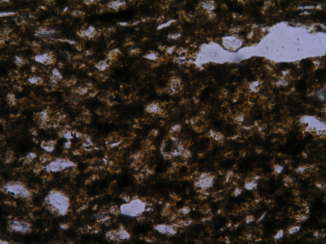
Tabelul 3.

Proba 1-2-2 (Medieșu Aurit- Șuculeu, La Petriceanu, 1997, Loc. Fibula, gr.1, proba2): Pot fi observate topire parțială a cuarțului, descompunerea micii ceea ce indică o temperatură de ardere peste 900 °C.

	
a. Mărire de 100x.	b. Mărire de 200x.
	
c. Mărire de 400x	d. Mărire de 400x.

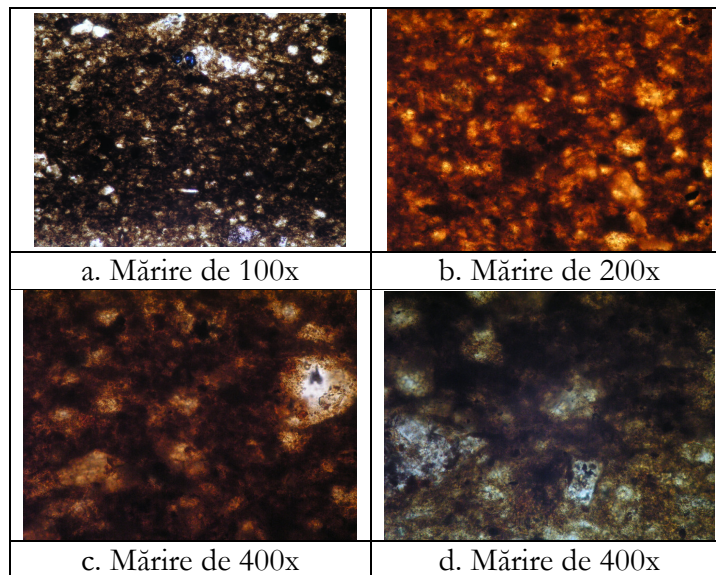
Tabelul 4.

Proba 1-3 (Medieșu Aurit- - Șuculeu 1, cerc șampilat): Topire parțială a cuarțului, descompunerea micii indică temperatura de ardere de 900 °C.

	
a. Mărire de 100x.	b. Mărire de 100x.
	
c. Mărire de 400x.	d. Mărire de 200x.

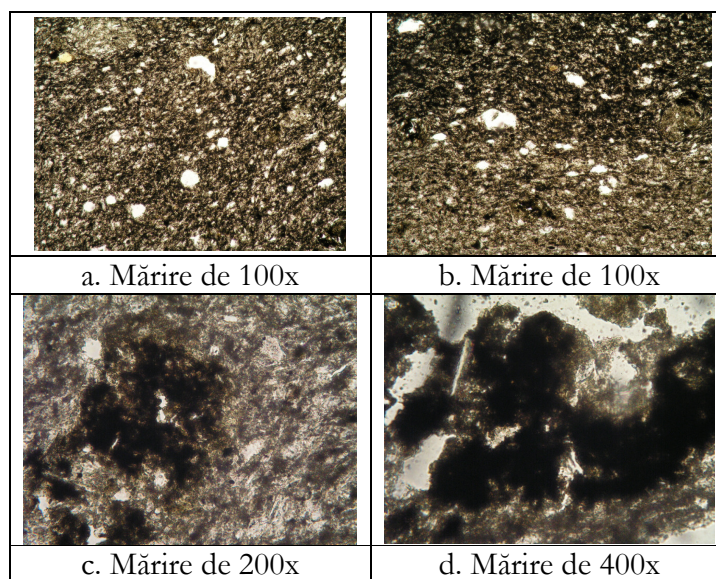
Tabelul 5.

Proba 1-4 (Medieșu Aurit- - Șuculeu 2, pasăre șampilată): Matricea și particulele de argilă sunt atrofiate, Fe (fierul) din matrice se difundă în litoclastul cuarț așa că putem afirma că temperatura de ardere este într-un interval de 850-900°C.



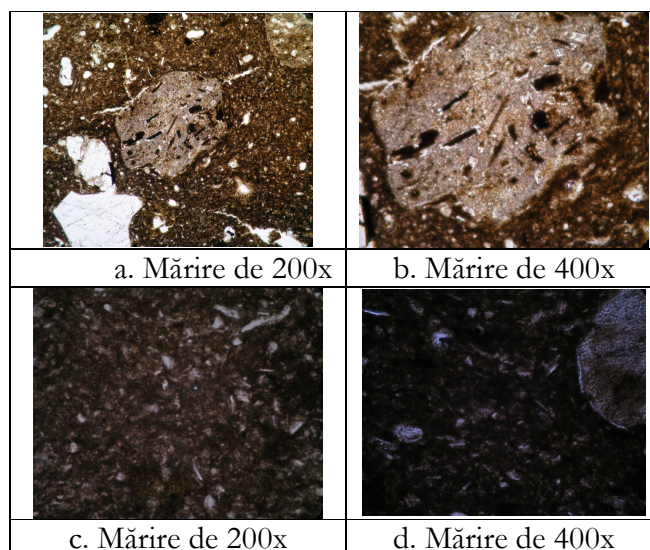
Tabelul 6.

Proba 2-1 (Lazuri- Râțul lui Bela 1974 S1C Cuptor 1 Inv. 45925): Are o structură sandwich, capetele exterioare și interioare ale ceramicii au fost arse la o temperatură mai ridicată iar cel interior la o temperatură mai scăzută. Topire parțială a cuarțului, descompunerea micii indică o temperatură de ardere de peste 950°C.



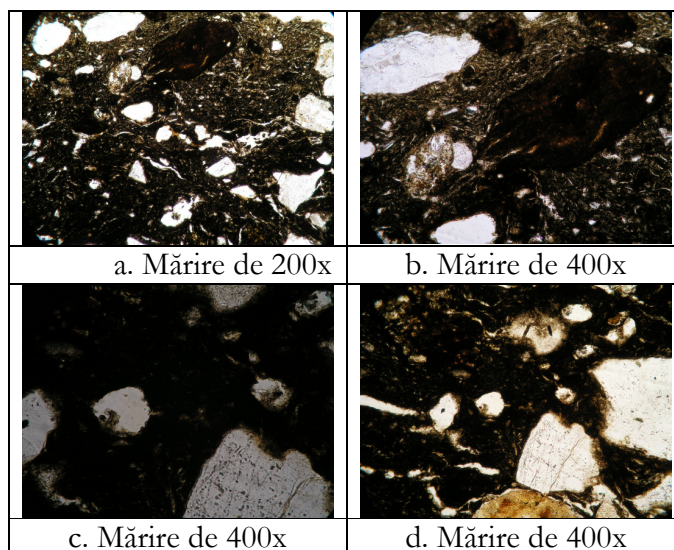
Tabelul 7.

Proba 2-2-1(Lazuri- Lubi tag, Complex 45): Topirea parțială a cuarțului, descompunerea micii indică temperatură de ardere aproximativă cuprinsă între 800-850 °C.



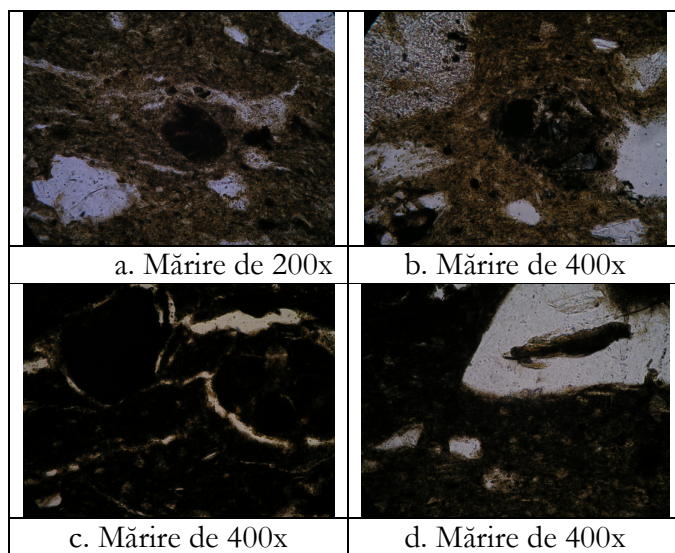
Tabelul 8.

Proba 2-2-2 (Lazuri- Lubi tag, Complex 45): Formarea unui film de sticlă în jurul garnulelor, difuzia Fe din matrice în granulele de cuarț indică temperatură de ardere aproximativă cuprinsă între 850-900°C.



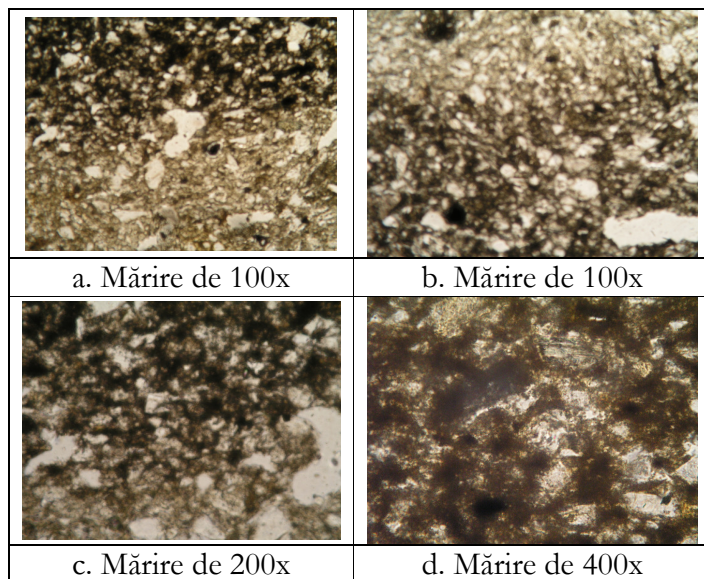
Tabelul 9.

Proba 2-2-3 (Lazuri- Lubi tag, Complex 45): Difuzia Fe din matricea ceramicii în granulele de cuarț, matrice semiorientată. Temperatura de ardere aproximativă este cuprinsă între 850-900 °C.



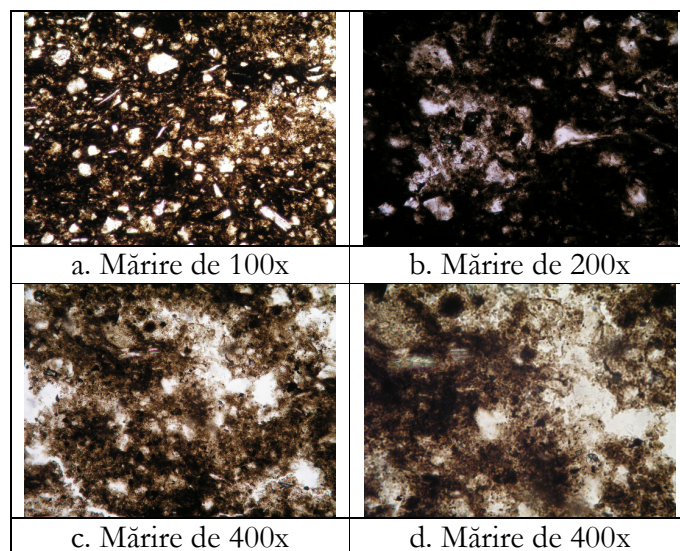
Tabelul 10.

Proba 3-1 (Pișcolt- Lutărie 1995 SIV Gr. 43): Având o structură sandwich, capetele exterioare și interioare ale ceramicii au fost arse la o temperatură mai ridicată iar cel interior la o temperatură mai scăzută. Topire parțială a cuarțului, descompunerea micii indică temperatura de ardere 800-850°C.



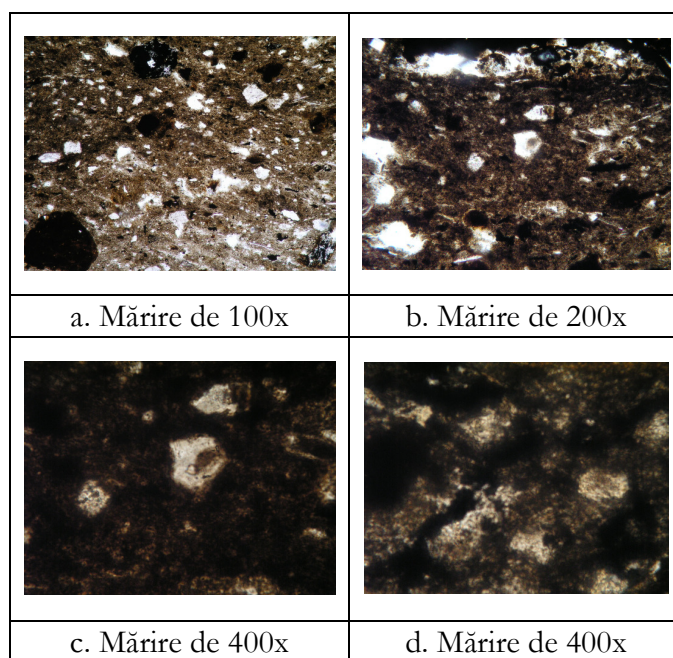
Tabelul 11.

Proba 4-1 (Petea - Vamă 1999, S14, VE3): Topirea marginii cristaloclastelor și difundarea lor în qarț, topirea cuarțului indică temperatura de ardere de cca. 900°C.



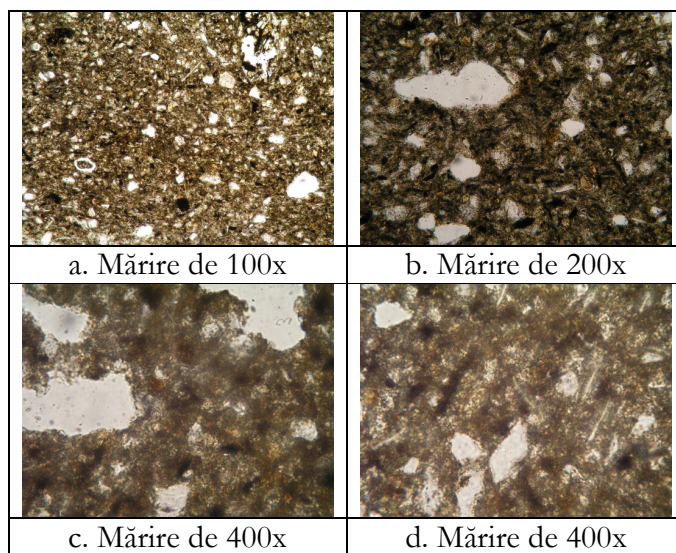
Tabelul 12.

Proba 4-2 (Petea - Vamă 1999, Complex 12 TS): Topirea marginii cristaloclastelor și difundarea lor în quartz, topirea cuarțului indică temperatura de ardere de cca. 900°C.



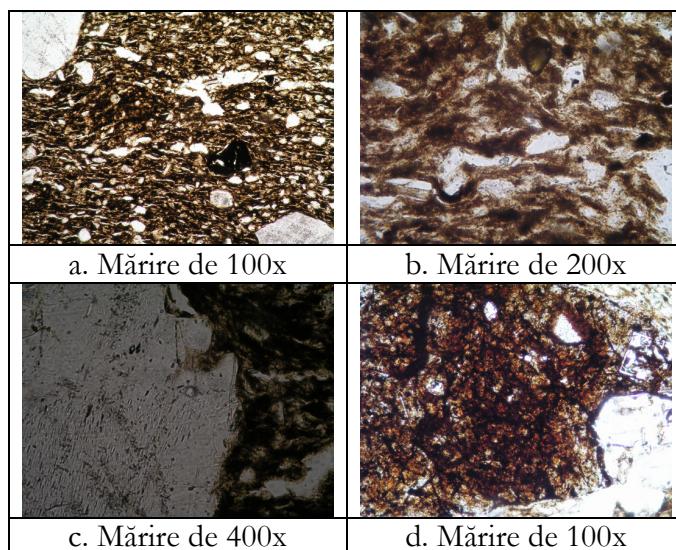
Tabelul 13.

Proba 5-1 (Tășnad 2000 C52): În jurul particulelor s-a format un film topit ceea ce indică un interval de temperatură de ardere între 850-900°C.



Tabelul 14.

Proba 6-1 (Culciu Mare- Bogilaz Loc A/1970): Din topire parțială a cuarțului, descompunerea micii, matrice vitrifiată concludem că temperatura de ardere era peste 900°C.



Tabelul 15.

Concluzii:

Probele de ceramică au fost arse la temperaturi relativ înalte, peste 850-950 °C.

Analiza difractometrică. Detectarea elementelor majori și minori cu fluorescență de raze X (XRF). Determinarea cantitativă a conținutului de fier. Rezultate preliminare.

În vederea stabilirii dacă probele 1-4 și 1-5 își au originea sau nu în Medieșu Aurit, am determinat compoziția elementală a probelor prin spectroscopie de fluorescență de raze X, în intervalul Ti – U.

Pentru aceasta am procedat în felul următor:

Probele de ceramică le-am zdrobit, fără a le contamina, într-o presă hidraulică, pe urmă le-am pulverizat, mai întâi prin mojarare în mojar de agat, iar apoi prin măcinare timp de 10 minute într-o moară vibrantă cu o bilă (moara, fiind din oțel foarte dur, a asigurat evitarea contaminării). Din pulberea fină obținută am cântărit la balanța analitică probe de câte 2 grame și s-a analizat prin spectroscopie XRF, folosind aparatură și tehnică cu dispersie după lungimea de undă. Probele de formă geometrică identică și de suprafață egală, așezate în suportul de probe al spectrometrului, au fost măsurate în fiecare punct de analizat câte 5 ori pentru a reduce eroarea de măsurare. Numărarea impulsurilor a fost setată la 100 sec. În cazul ambelor probe am scanat tot domeniul spectral al aparatului, de la Ti la U, măsurând la valorile de lungime de undă λ corespunzătoare liniilor de fluorescență ale elementelor trecute în tabelul 16 (în tabel sunt trecute doar valorile medii ale citirilor numărătorului de impulsuri).

λ (nm)	Element	Număr de impulsuri				
		Suport probe	1.1-PO	1.2.1-PO	1.3-PO	1.4-PO
274	Ti	145	167	166	144	165
267	Ba	175	74	154	160	154
266	Ce	156	146	155	174	174
251	V	184	178	158	130	155
210.5	Mn	212	298	251	295	308
209.8	Cr	277	263	201	220	234
194.5	Fe	3734	24386	5037	24534	12033
179.2	Co	265	154	285	114	318
166	Ni	413	96	408	469	396
154	Cu	2647	2271	2271	2558	2544
144	Zn	8595	2646	2222	2571	1401
117.8	As	1581	1755	1628	1714	1567

Tabel 16

Concluzii:

Proba 1-1 (Medieșu Aurit - Șuculeu, 1966, Complex 9) conține Fe, Zn, iar în urme se găsesc Co, Ni, As.

Proba 1-2-1 (Medieșu Aurit - Șuculeu, La Petriceanu 1977, Loc. Fibula Gr.1) conține Fe și Zn, iar în urme se găsesc Co, Mn, As.

Proba 1-3 (Medieșu Aurit - Șuculeu, 1 cerc șampilat) conține Fe, Zn, As, iar în urme Co și Ni.

Proba 1-4 (Medieșu Aurit - Șuculeu, 2, pasăre șampilată) conține Fe, Zn, iar în urme Mn și Co.

După care pentru a determina conținutul de Fe în probă am folosit metoda adaosului cunoscut, adăugând 0.05% Fe₂O₃, după care le-am omogenizat timp de 10 minute, și le-am măsurat de 5 ori. Am repetat procedura adăugând 0.1%, 0.15% Fe₂O₃. După care am calculat deviația standard (σ) și precizia(%)*. Rezultatele obținute sunt trecute în tabelul 17.

Nr. probă	Adaosul Fe ₂ O ₃ (%)	Mediul numărului de impulsuri	σ	Precizie(%)
1-3	0	20800	176.42335	0.84
	0.05	28542.8	88.01682	0.30
	0.1	29623.2	144.9571	0.48
	0.15	42749.2	201.61885	0.47
	Cantitatea medie a Fe-ului în probă: 1.46%			
1-4	0	8299	33.97646	0.4
	0.05	16338.2	83.80072	0.51
	0.1	18034.6	123.909	0.68
	0.15	20781.8	197.68197	0.95
	Cantitatea medie a Fe-ului în probă: 1.87%			

Tabelul 17

Concluzii:

Deoarece se poate presupune că în cazul determinărilor făcute pe probele de ceramică efectele de matrice, fiind asemănătoare, au consecințe comparabile, am considerat că numerele de impulsuri înregistrate pentru elementele din tabelul 16. pot fi comparate (semicantitativ) fără prelucrarea suplimentară a datelor. Valorile obținute pentru Ti, Ba, Ce, V, Mn, Cr, (elemente minoritare) și As fiind foarte apropiate, s-ar putea concluda că argila materie primă folosită este aceeași în cazul tuturor artifactelor, conform conținutului de Fe, Co și Ni însă probele sunt din două grupe diferite, compoziția 1.1 (Medieșu Aurit- Șuculeu, 1966, Complex 9) și 1.2.1 (Medieșu Aurit- Șuculeu, La Petriceanu 1997, Loc. Fibula Gr.1), respectiv 1.3 (Medieșu Aurit- Șuculeu, cuc șampilat) și 1.4 (Medieșu Aurit- Șuculeu, cuc șampilat) fiind asemănătoare. Pentru stabilirea mai exactă a provenienței a fost necesară determinarea cantitativă a tuturor elementelor componente majore atât a probelor de ceramică, cât și a probelor de lut recoltate la situri, acesta necesita o pregătire înaintea măsurării, uscarea probelor la 60°C timp de 24 de ore, cu scopul de a nu descompune componenții argilei, și nu modificând astfel compoziția. După măsurări am obținut rezultatele menționate mai sus.

*Mediul punctualității de măsurare 0,52 și 0,63 este bună, metoda aleasă este relevantă cazului.

Prezentarea probelor



1-1 Medieșu Aurit- Șuculeu 1966, complex 9 **1-2-1** Medieșu Aurit- Șuculeu La Petriceanu 1997, Loc. Fibula Gr.1



1-2-2 Medieșu Aurit- Șuculeu La Petriceanu 1997, Loc. Fibula Gr.1 **1-3** Medieșu Aurit - Șuculeu cerc șampilat



1-4 Medieșu Aurit - Șuculeu pasăre șampilată S14, VE3

4-1 Petea - Vamă 1999, S14, VE3



2-1 Lazuri- Râtul lui Bela 1974 SIC Cuptor 1 Inv. 45925 **2-2-1** Lazuri- Lubi tag, Complex 45



2-2-2 Lazuri- Lubi Tag, Complex 45

2-2-3 Lazuri- Lubi Tag, Complex 45



3-1 Pișcolt- Lutărie 1995 SIV Gr. 43

3-1-2 Pișcolt- Lutărie 1995 SIV Gr.

43, 2



4-2 Petea- Vamă 1999, Complex 12 TS

5-1 Tășnad- Sere 2000 C52



6-1 Culciu Mare- Bogilaz Loc A/1970

Bibliografie:

- Bagnasco 2001: Bagnasco, B., Casoli, M. A., Chiari, G., Compagnoni, R., Davit, P. and Mirti, P.-*Mineralogical and chemical composition of transport amphorae excavated at Locri Epizephiri (southern Italy)*, In: Journal of Cultural Heritage Volume 2, Issue 3, September 2001, p. 229-239
- Barilaro 2007: Barilaro, D., Crupi V., Majolino, D., Venuti, V., Barone, G. and Kockelmann, W.,- *Non-destructive characterization of minerals in ancient Greek ceramics using monochromatic neutrons*, In: Journal of Archaeological Science Volume 34, Issue 7, July 2007, p. 1148-1152
- Benea 2007: Benea, V., Vandenberghe, D., Timar, A., Van Den Haute, P., Cosma, C., Gligor, M. and Florescu, C.- *Luminescence Dating Of Neolithic Ceramics From Lumea Nouă, Romania*, In: *Geochronometria* 28 (2007), p 9-16
- Botti 2001: Botti, A., Sodo, A., Ricci, M.A. -*Using Neutrons to Track Ancient Pottery Firing Technology*, In: *Journal of Archaeological Science*, 28, 197, 2001
- Cojocaru 2000: Cojocaru V., Constantinescu, B., Ștefănescu, I. and Petolescu, C.M. - *EDXRF and PAA analyses of Dacian gold coins of "koson" type* -In: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 246, No. 1 (2000), p. 185-190.
- Congo 2000 : Congo, D.R., Mercader, J., Garcia-Heras, M., Gonzalez-Alvarez, I.,- *Ceramic Tradition in the African Forest: Characterisation Analysis of Ancient and Modern Pottery from Ituri*, In: Journal of Archaeological Science Volume 27, Issue 2, February 2000, p. 163-182
- Constantinescu 2005: Constantinescu, B., Bugoi, R., Cojocaru, V., Voiculescu, D., Grambole, D., Herrmann, F. and Ceccato, D.,- *Romanian ancient gold objects provenance studies using micro-beam methods: the case of "Pietroasa" hoard*, In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam*

- Interactions with Materials and Atoms, Volume 231, Issues 1-4, April 2005, p. 541-545
- Harbottle 1986: Harbottle, G., Gordon, B.M., Jones, K.W., -*Use of synchrotron radiation in archaeometry*, In: Nuclear Instrumental Method in Physics Research B, 14, p.116, 1986
- Ionescu 2006: Ionescu, C., Gherghari, L., Şentea, O., - *Interdisciplinary (Mineralogical-Geological- Archaeological) study on the teneous material belonging to the legion XIII Gemina from Alburnus Maior (Roşia Montană) and Apulum (Alba Iulia): possible raw material sources*, In: Cercetări arheologice, XIII, 2006, p. 413-436
- Ionescu 2007: Ionescu, C., Gherghari, L., Horga, M., Rădulescu, G.- *Early Medieval ceramics from the Viile Tecii archaeological site (Romania): an optical and XRD*, In: Studia Universitas Babeş-Bolyai, Geologia, 52 (2), 2007, p. 29-35
- Kilikoglou 2007: Kilikoglou, V., Grimanis, A. P., Tzolakidou, A., Hein, A., Malamidou, D., Tsirtsoni, Z. -*Neutron Activation Patterning Of Archaeological Materials At The National Center For Scientific Research 'Demokritos': The Case Of Black-On-Red Neolithic Pottery From Macedonia, Greece*, In: Archaeometry, Volume 49, Number 2, May 2007 , p. 301-319(19)
- Kockelmann 2000: Kockelmann, W., Pantos, E., Kirfel, A., -*Neutrons as a probe of large volume specimens: the case of archaeological pottery findings*, In: Radiation in Art and Archeometry, 347, 2000
- Kockelmann 2001: Kockelmann, W., Kirfel, A., Hähnel, E., -*Non-destructive Phase Analysis of Archaeological Ceramics using TOF Neutron Diffraction*, In: Journal of Archaeological Science, 28, p. 213, 2001
- Mallory-Greenough 1998: Mallory-Greenough, L. M., Greenough, J. D. and Owen, J. V. -*New Data For Old Pots: Trace-Element Characterization of Ancient Egyptian Pottery Using ICP-MS*, In: Journal of Archaeological Science Volume 25, Issue 1, January 1998, p. 85-97
- Marengo 2005: Marengo, E., Liparota, M. C., Robotti, E. and Bobba, M., - *Multivariate calibration applied to the field of cultural heritage: Analysis of the pigments on the surface of a painting*, In: Analytica Chimica Acta Volume 553, Issues 1-2, 30 November 2005, p. 111-122
- Mirti 2004: Mirti, P., Gulmini, M., Pace, M., Elia, D. -*The Provenance of Red Figure Vases From Locri Epizephiri (Southern Italy): New Evidence by Chemical Analysis*, In: Archaeometry, Volume 46, Number 2, May 2004 , p. 183-200(18)
- Mirti 2004: Mirti, P. and Davit, P. -*New developments in the study of ancient pottery by colour measurement*, In: Journal of Archaeological Science Volume 31, Issue 6, June 2004, p. 741-751
- Monette 2007 : Monette, Y., Richer-LaFlèche, M., Moussette, M. and Dufournier, D., -*Compositional analysis of local redwares: characterizing the pottery productions of 16 workshops located in Southern Québec dating from late 17th to late 19th-century*, In: Journal of Archaeological Science Volume 34, Issue 1, January 2007, p. 123-140
- Morariu 1977: Morariu, V.V., Bogdan, M., Ardelean, I.- *Ancient Pottery: Its Pore Structure*, In: Archaeometry, 19 (2), 1977, p. 187 - 192
- Olariu 1999 a: Olariu, A. -*Analysis by neutron activation analysis a some ancient Dacian ceramics*, Arxiv preprint nucl-ex/9908020, 1999

- Olariu 1999 b: Olariu, A., Munteanu-Besliu, P. - *Characterisation of Fourteenth-Century Bell-Casting Pit in Old Town Hall Sibiu, Romania*, Preprint arXiv:nucl-ex/9908006, 1999
- Olariu 2008: Olariu, A., T. Badica, E. Alexandrescu, A. Avram, -*Archaeometric Study Of A Bronze Age Sword Discovered At Giurgiu, Romania*, In: *Romanian Reports in Physics*, 60 (3), 2008, p.563–570
- Redmount 1996: Redmount, C.A., Morgenstein, M.E. -*Major and Trace Element Analysis of Modern Egyptian Pottery* In: Journal of Archaeological Science Volume 23, Issue 5, September 1996, p. 741-762
- Robertson 2002: Robertson, J. D., Neff, H., Higgin, B. -*Microanalysis of ceramics with PIXE and LA-ICP-MS*, In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volume 189, Issues 1-4, April 2002, p. 378-381
- Schwedt 2006: Schwedt, A., Aravantinos, V., Harami, A., Kilikoglou, V., Kylaifi, M., Mommsen H. and Zacharias N. -*Neutron activation analysis of Hellenistic pottery from Boeotia, Greece* In: Journal of Archaeological Science Volume 33, Issue 8, August 2006, Pages 1065-1074
- Shepard, 1956: Shepard, A. O. - *Ceramics for the archaeologist*, Carnegie Institution of Washington, Washington D.C., 1956, p.7-48, 124-157
- Siouris 2006: Siouris, I.M., Walte,r J., -*A neutron diffraction study of ancient Greek ceramics*, In: Physica B: Condensed Matter Volumes 385-386, Part 1, 15 November 2006, p. 225-227, Proceedings of the Eighth International Conference on Neutron Scattering
- Trinkaus, 2003: Trinkaus, E., Moldovan, O., Milota, Ș., Bîlgăr, A., Sarcina, L., Athreya S., Bailey, S. E., Rodrigo, R., Mircea, G., Higham, T., Ramsey, Ch. B., van der Plicht, J. - *An early modern human from the Peștera cu Oase, Romania*, In: *PNAS*, 100 (20), 2003, p.11231-11236
- Vaughn 2007: Vaughn, K. J. and Van Gijseghem, H. -*A compositional perspective on the origins of the "Nasca cult" at Cabuachi*, In: Journal of Archaeological Science Volume 34, Issue 5, May 2007, p. 814-822
- Prescurtări:

EDXRF: Energy Dispersive X-ray Fluorescence

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Spectroscopy with Mass Spectroscopy

LA-ICP-MS: Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Spectroscopy with Mass Spectroscopy

PAA: Proton Activation Analysis

PIXE: Particle Induced X-ray Emission

PNAS: Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

TOF Neutron Diffraction: Time-of-light Neutron Diffraction

XRD: X-ray Diffraction