



# FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XVII.

Kolozsvár, 2012. március 22–23.

## RÉGÉSZETI KERÁMIÁK MULTIELEM ANALITIKAI VIZSGÁLATA

**PATAKI Bernadet<sup>\*</sup>, BALLÓK Mária, KÉKEDY NAGY László,  
BARTHA András, BITAY Enikő, VERESS Erzsébet<sup>\*</sup>**

### Abstract

In continuation of our formerly started provenance and technology study [1-4], the paper presents elemental compositional data obtained on a selected group of representative Roman-period potshards and local clay probes originating from the „Complex 52” location of the Tasnad-Sere site, Satu Mare County, Romania.

Elemental analysis was carried out by CMA-ICP-OES (for the macroelements) and ICP-MS (for the microelements). The grouping of the samples on basis of their compositional features was performed with the SPSS multivariate cluster analysis of the chemical composition data (tree diagram, factor analysis, correlation analysis).

On basis of the experimental results the composition of the investigated ceramic samples is relatively close to that of the local raw material suggesting that they could be locally produced but with the use of different production technologies.

According to their Cr, Co, Hg, Sr, Ni and Cu contents the ceramic shards classify into three different groups. However, the similarity of the significant correlations found between some oxides (like SrO and BaO or SrO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) as well as the analogy of the most probable mineral phases formed with the participation of these oxides suggest that the mineral content of the samples is basically similar.

### Key words:

Archaeological ceramics, ICP-OES, ICP-MS, cluster analysis.

### Összefoglalás

A dolgozatban, előző közleményeink folytatásaként [1-4] a tasnádi termálvizes strand melletti Tasnád-Melegházak lelőhely 52-es komplexumában, egymás közvetlen közeléből előkerült kerámialeletek néhány reprezentatív mintáján és a lelőhelyen gyűjtött agyagos talajmintákon végzett geokémiai vizsgálataink eredményeit mutatja be. A minták elemi összetételének meghatározására ICP spektrometriát (főelemek: CMA-ICP-OES, mikroelemek: ICP-MS) alkalmaztunk, az adatok kiértékelése sokváltozós adatelemzéssel történt.

A geokémiai eredmények alapján nem zárható ki, hogy a kerámiák a környéken található karbonátmentes vagy nagyon kis karbonáttartalmú agyagos üledékekből készültek. A vizsgált kerámiák elemi összetételük hasonlóságát figyelembe véve elvileg egy csoportba sorolhatók, nem plasztikus elegyrészeik és szövetszerkezeti jellegük különbségei, valamint a valószínű fazekastechnológia szerint azonban több alcsoportot lehetett megkülönböztetni.

A kutatás része az EME Kutatóintézete által 2008-ban indított „Műszaki- és kulturális örökségvédelem Erdélyben - Iparrégészeti, archeometallurgiai és archeometriai kutatások” című keretprogramnak.

### Kulcsszavak:

Régészeti kerámia, ICP-OES, ICP-MS, klaszteranalízis.

## 1. Bevezetés

A régészeti kerámiák készítői által használt fazekastechnológiák és nyersanyagok hasonlóságának, illetve különbözőségének ismerete különösen fontos, ha az adott területen egy időszakon belül egymást követő kultúrák kapcsolatrendszerét, illetve a közöttük lehetséges folyamatosságot vizsgáljuk. A régészeti kerámialeletek vizsgálata ugyanis felfedte, hogy egyes lelőhelyeken a cserepek kémiai összetétele viszonylag hirtelen megváltozik, a fazekas-nyersanyag (agyagok és soványítók) megváltozott származási helyére utalva [5]. Ez a változás többnyire (bár nem minden esetben) jól követi a feltárt területen régészetileg bizonyíthatóan bekövetkezett populációváltást.

Az azonos lelőhelyről származó kerámiák elemi összetételének hasonlósága nagy valószínűséggel helyben készítésre, illetve helyi nyersanyagok használatára utal [6]. Az import vagy import nyersanyagú termékek anyagában többnyire található olyan elegyrész vagy nyomelem, amely a többi kerámia anyagából hiányzik, illetve a környéken nem fordul elő. A régészeti kerámiák vizsgálatát ezért célszerű kiegészíteni a lelőhelyről vagy annak közeléből vett, potenciális nyersanyagként szóba jöhető agyagos üledékek, illetve a feltételezett soványítók részletes ásvány-közzettani és geokémiai vizsgálatával, a lehetséges nyersanyagok összetételének és a valószínű fazekastechnológiának ismeretében ugyanis képet alkothatunk arról, hogy a fazekasok honnan, milyen messziről szerez(het)ték be a nyersanyagaikat.

## 2. Kísérleti háttér, kísérleti eljárás

A geokémiai vizsgálatokat öt egymás közvetlen közeléből előkerült, a régészek által reprezentatívként kiválasztott és rendelkezésünkre bocsátott kerámia mintán, és két, a lelőhelyen begyűjtött agyagos talajmintán végeztük el. A kerámia mintákat 5-2-1-től 5-2-5-ig számoztuk, az agyagminták számozása 5-2-A-1 és 5-2-A-2. A fő- és nyomelem tartalom meghatározása ICP spektrometriával történt (főelemek: CMA-ICP-OES, mikroelemek: ICP-MS), az adatok kiértékelésére sokváltozós adatelemzést történt. A méréseket a MÁFI geokémiai laboratóriumában végeztük, vizes oldatban, Jobin Yvon Ultima 2C szimultán szekvenciális ICP emissziós spektrométerrel, a MÁFI geokémiai laboratóriumában kifejlesztett belső standardokkal [7]. A mérésre való előkészítés során a kerámia- és talajmintákat magas hőmérsékletű lúgos ömlesztés után (Pt tégely,  $\text{LiBO}_2$  ömlesztő) szobahőmérsékleten vittük oldatba (0.1 M HCl); a redox körülmények semlegessége lehetővé tette a minták  $\text{Fe}^{2+}$  tartalmának permanganometriás meghatározását is (standard oldat: 0.1N  $\text{KMnO}_4$ ).

A minták elemi összetétel szerinti csoportosítására az adatokat SPSS multivariáns klaszteranalízisnek vetettük alá. A dendrogramokhoz mind a változókra, mind a lehetséges helyzetekre nézve teljes csatolást és euklideszi távolságokat használtunk. A kemometriás adatfeldolgozás során elhanyagolható paramétereket faktoranalízissel határoztuk meg, a korrelációs analízist 11 paraméterre nézve végeztük.

### 3. Eredmények, következtetések

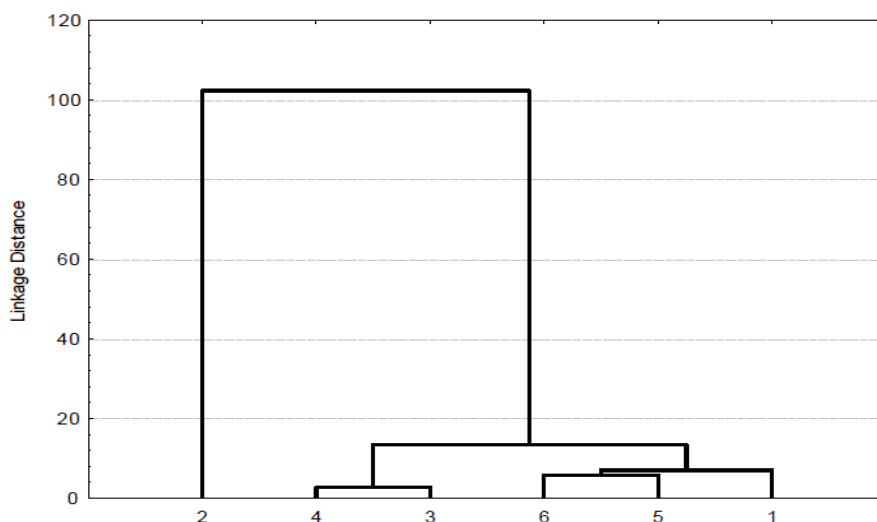
A vizsgált minták elemi összetételét az 1. táblázatban foglaltuk össze, az adatok statisztikai feldolgozásának eredményeként kapott dendrogramot az 1 ábrán mutatjuk be. A minták csoportosítása és a változók számának redukálása érdekében végzett faktoranalízis során összesített paraméterek: (1. faktor) – CaO, Cr, Zn; (2. faktor) – K<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>; (3. faktor) – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, H<sub>2</sub>O ads., Cu.

1. Táblázat. A minták fő- és nyomelem-összetétele.

Főelem (%)	Kerámia minták							Agyagos talaj
	5-2-1	5-2-2	5-2-3	5-2-4	5-2-5 (négy mérés)			5-2-A
					Átlag	σ	RSD (%)	
SiO <sub>2</sub>	59.40	63.02	70.20	59.40	63.20	4.2594	6.53	65.50
TiO <sub>2</sub>	0.88	0.70	0.80	0.84	0.78	0.0707	8.67	0.89
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.60	14.20	14.90	13.90	14.60	0.4901	3.43	13.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.15	5.20	1.91	2.03	3.16	1.4620	40.67	5.12
FeO	1.52	0.63	3.54	2.75	2.36	1.2468	67.09	0.35
MnO	0.15	0.08	0.12	0.05	0.19	0.0367	36.37	0.08
CaO	1.66	1.87	0.89	1.03	3.64	1.0480	62.77	0.93
MgO	1.60	1.09	1.94	1.15	2.51	0.5410	33.64	1.36
Na <sub>2</sub> O	0.86	1.17	0.86	0.96	0.84	0.1391	14.40	1.10
K <sub>2</sub> O	2.11	1.67	2.98	2.16	2.86	0.5017	20.95	2.59
H <sub>2</sub> O ads.	2.76	2.68	0.14	0.39	0.70	1.2185	81.06	2.35
H <sub>2</sub> O cryst.	7.68	4.77	1.17	2.70	3.08	2.3127	55.77	5.48
CO <sub>2</sub>	<0.02	0.22	<0.02	<0.02	<0.02			<0.02
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.12	2.02	0.31	1.58	1.68	0.7889	58.07	0.45
SO <sub>3</sub>	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15			<0.15
BaO	0.15	0.14	0.05	0.08	0.14	0.0466	45.96	0.05
SrO	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.0076	36.88	0.01
Összeg	99.84	99.64	99.99	99.21	99.94			99.95
Nyomelem (ppm)								
Co	14.4	12.5	2.0	9.9	10.7	4.6	43.0	11.20
Cr	38.6	36.0	7.7	37.1	37.6	22.5	59.8	29.30
Cu	793.0	727.0	815.0	1280.0	770.7	379.9	49.3	107.00
Ni	2025.0	636.0	131.0	426.0	670.3	708.3	105.7	104.00
Zn	146.0	99.1	29.6	123.0	110.8	60.0	54.2	67.00
Hg	1.8	0.9	0.3	0.2	0.6	0.60	100.0	0.14

Mint az 1. táblázat adataiból kiolvasható, a vizsgált cserepek elemi összetétele viszonylag hasonló, ugyanakkor közel áll a feltárás helyéről származó agyagos talajminták átlagos összetételéhez is. A főelemek közötti szignifikáns párkorreláció ugyancsak hasonló ásványi összetételre utal (a SrO és P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> korrelációs koefficiense például  $r = 0.92944$ ). Ez arra utal, hogy a cseréptárgyak akár helyben is készülhettek, bár (az eltérések alapján) valószínű, különböző fazekas technológiák alkalmazásával. Nyomelem (Cr, Co, Hg, Sr, Ni, Cu) tartalmuk alapján a kerámiák három csoportba sorolhatók (1. ábra Ennek oka valószínűleg a különböző forrásokból származó soványítóban keresendő.

Mint az FT-IR adatokból is következik [3,4], a cserépmintáknak viszonylag nagy az (üveges, vagy rehidratációs eredetű) amorf anyag tartalma. Ez a tény kielégítő magyarázatot adhat a geokémiai és az XRD analízis eredményeinek bizonyos mértékű eltérésére, ugyanakkor szükségessé teszi az amorf ásványfázisok alaposabb vizsgálatát a pontos ásványi összetétel meghatározásának érdekében.



1. Ábra. A vizsgált minták dendrogramja (1-5: cserépminták; 6: agyag).

## 6. Irodalmi hivatkozások

- [1] Pataki, B., és mások: *Proc. 16th Symp. Anal. Environ. Problems, 28 Sept. 2009, Szeged, Galbács, Z., ed., SZAB, Szeged, 2009, 477-480.*
- [2] Pataki, B., és mások: *Proc. X. RODOSZ Conf., 13-15 Nov. 2009, Cluj, Kovács, Cs., Székely, I., Székely, T., eds., RODOSZ-Clear Vision, Cluj, 2009, 409-419.*
- [3] Pataki B., és mások: *Proc. Spring Wind 2010 Conf., 26-27 March. 2010, Pécs, Zadravec, Zs., ed., Bornus 2009 KFT, Pécs, 2010, 452-458.*
- [4] Pataki, B., és mások: *Proc. XVI. Int. Sci. Conf. EME FMTÜ, 24-25 March 2011, Cluj, Bitay E., ed., EME, Cluj, 2011, 239-242.*
- [5] Martineau, R., és mások, *Archaeometry* 49, 1, 2007, 23-52
- [6] Bishop, R.L., Blackman, M.J., *Accounts of Chemical Research*, 35, 8, 2002, 603-610  
Pollard, A.M., Heron C., *Archaeological Chemistry*, 2nd Ed., Chap. 4, pp. 98-143, RSC Publishing, Cambridge, UK, 2008
- [7] (a) Ballók M. and Bartha A.: *Whole Ca, Mg, Fe, Mn, Al, Si, Ti, Na, K, S, Sr, Ba content determination of rocks by inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy method*; (b) Ballók M., Bartha A.: *Whole As, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn content determination of rocks by inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy.*

**Pataki Bernadeth** doktorandusz  
MTA MFA, Konkoly Thege u. 29-33,  
H 1121 Budapest, Telefon +36-1-392-2680,  
Fax: +36-1-392-2226,  
E-: bernadethpataki@gmail.com

**Veress Erzsébet** külső munkatárs  
EME Kutatóintézet, Napoca u. 2-4,  
RO 400009 Kolozsvár/Cluj  
Telefon / Fax: 00-40-264-595176,  
E-mail: veresserzsebet@gmail.com