

VASSALAK LELETEK A RÓMAI *LIMES* ERDÉLYI, MAROS MEGYEI SZAKASZÁRÓL (MAROSVÉCS, MIKHÁZA, FELSORÉPA). FTIR ÉS XRF SPEKTROSZKÓPIAI JELLEMZÉS.

FTIR AND XRF SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF IRON SLAGS UNEARTHED ON THE MUREȘ COUNTY SECTOR (TRANSYLVANIA, ROMANIA) OF THE ROMAN *LIMES* (BRÂNCOVENEȘTI, CĂLUGĂRENI, VĂTAVA)

Bitay Enikő¹, Kacsó Irén², Claudiu Tanaselia³, Nyulas Dorottya⁴, Pánczél Szilamér⁵, Veress Erzsébet⁶

¹*Sapientia Hungarian University of Transylvania, Faculty of Technical and Human Sciences, OP 9 CP 4, 540485, Târgu-Mureș, Romania, Tel.+40-751-016063, ebitay@ms.sapientia.ro*

²*National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies INCDTIM, OP 5 CP 700, 400293, Cluj, Romania, Tel. +40 745-645670, iren.kacso@gmail.com*

³*INCDO-INOE 2000 Research Institute for Analytical Instrumentation, 67 Donat str., 400293, Cluj, Romania, Tel. +40-744-670782, claudiu@tanaselia.ro*

⁴*Babeș-Bolyai University, Faculty of History, 1 Mihail Kogălniceanu str., 400084 Cluj, Romania, Tel +40-743-472555, nydorottya@yahoo.com*

⁵*Mureș County Museum, 8 Mărăști str., 540328, Târgu-Mureș, Romania, Tel +40-721-487661, pszilamer@yahoo.com*

⁶*Transylvanian Museum Society, OP 1 CP 191, 400750, Cluj, Romania, Tel. +40-743-119275, veresserszsebet@gmail.com*

Abstract

Iron slag probes unearthed at the Brâncovenești/Marosvécs, Călugăreni/Mikháza and Vătava/Felsőrépa *limes* sites were subjected to FTIR spectroscopy in order to approximate their mineralogical composition and respectively surface XRF spectroscopic investigation to characterize their elemental composition and inhomogeneity. The relatively broad IR absorption bands obtained in the spectral domain 2000–400 cm⁻¹ show that the samples are mainly constituted of silicates associated to minor quantities of aluminates and carbonates. In concordance with the expectations and supported by both the FTIR spectroscopic and XRF data the primary mineral phase of the samples is most probably fayalite (Fe₂SiO₄). The experimental data confirm that when discussing the chemical as well as mineral composition, consideration of the heterogeneity of the samples is mandatory.

Keywords: roman iron slags, spectroscopy, FTIR, XRF.

Összefoglalás

Marosvécsen (Brâncovenesti), Mikházán (Călugăreni) és Felsőrépán (Vătava) feltárt vassalak leleteket vizsgáltunk spektroszkópiai módszerekkel (FTIR, XRF). Az FTIR spektrumok 2000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományában jellemző módon jelentkező nagy intenzitású, viszonylag széles abszorpciós sávok alapján a minták kisebb mennyiségű aluminát és karbonát mellett alapvetően szilikátokból állnak. Mint a röntgen-fluoreszcens analízis adatai mutatják, a fő ásványfázis minden esetben nagy valószínűséggel a fayalit (Fe₂SiO₄). Az egyes minták elemi összetételére vonatkozó, kézi XRF spektrométerrel több felületi ponton nyert adatok ugyanakkor arra utalnak, hogy mind a kémiai, mind az ásványtani következtetések levonásánál tekintettel kell lenni a salakok erősen heterogén jellegére.

Kulcsszavak: Római vassalak, spektroszkópia, FTIR, XRF.

1. Bevezetés

A *limes* a Római Birodalom mintegy ötezer kilométer hosszú, három kontinensre kiterjedő megerősített határvonala. A Maros, a Felső-Nyárad és a Kis-Küküllő mentét észak-dél irányban átszelő Maros megyei limes-szakasz a II. sz. elején épült ki, és mintegy 150 évig védte Dacia, majd Dacia Superior tartomány, és egyben a Birodalom keleti határát. Az általunk vizsgált vassalak-leletek az itt állomásoztatott segédcsoportok *marosvécsi* és *mikházi* táborának területén, a szomszédságukban létrejött katonai településen (*vicus*), valamint a *felsőrépai őrtoronynál* végzett feltárásokból származnak, ahol a II.–III. században helyi kovácsműhely is működhetett [1,2]. Az eddigi kutatások során csak kovácsműhelyre utaló leletanyag került elő, kohómaradványok nem bukkantak fel (a mikházi *vicus*ban nagymennyiségű vassalak mellett számos vastárgyat, Felsőrépán kovácsszerszámokat is találtak).

2. Kísérleti rész

2.1. A salakminták rövid jellemzése

A vizsgálatra kiválasztott 11 vassalak mintából négy Marosvécsről származott (B1–B4), hat Mikházáról (C1–C6) és egy Felsőrépáról (V).

A B1–B4, C3 és C6 minta szivacsos, könnyű, erősen buborékos, habkőszerű. A B2 és B3 különösen könnyen morzsolható (málló). Heterogének, a szürkés C3 minta kivételével felületükön vöröses, feketés, agyagos-sárgás zónák és üveges részek láthatók, beágyazódott fekete kristályokkal (magnetit), apróbb-nagyobb fémcseppekkel (vas), egyeseken fehéres foltokkal (karbonátok). A buborékok mélye általában feketés. A B3 mintán sárga fémcseppek is vannak (arany).

A C1, C2 és C4 hasonlóan heterogén, de szerkezetük tömörebb, keményebbek, sokkal nehezebben morzsolhatók, belsejük jellemzően sötétszürke-feketés.

A kemény, tömör C5 3–4 mm vastag külső terrakotta héja alatt 3–4 mm vastag fekete réteg burkolja a terrakotta belsőt. A különösen kemény V minta esetében a feketés külső réteg alatt a belső rész szintén terrakotta színű, nagy fekete zárvánnyal.

2.2. A minták vizsgálata. Eredmények.

Az achátmozsárban porított mintákon felvett **FT-IR spektrumok** JASCO FT-IR-6100 spektrométerrel készültek, KBr pasztillákon, 1 cm⁻¹ felbontással, a 4000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományban. A mintavételezés a külső rétegből és a mintabelsőbből külön történt, a mintákat előkészítő hőkezelésnek nem vetettük alá.

A felületi elemi összetétel jellemzésére végzett **XRF spektrometriás** mérésekhez

INNOV-X Alpha-6500 kézi spektrométert használtunk. Mérési feltételek: gerjesztési paraméterek 35 kV és 15 μ A, PIN Si detektor, Be ablak, 3 mm szűrő, mérőfelület mérete 2 mm². A mérések minden esetben a minta három különböző, jellemzőként megítélt pontján történtek.

Az FT-IR spektrumok segítségével következtethetünk a salakok keletkezése és eltemetődése során bekövetkező átalakulási folyamatokra (redox folyamatok, szerkezeti átalakulások, rehidratáció, mállás, egyes elszennyeződések): 3700–3000 cm⁻¹ között jelentkeznek a szabad és kötött OH jellemző sávjai, 1000–1100 cm⁻¹ közötti maximummal pedig egy nagy intenzitású, széles, közel szimmetrikus abszorpciós sáv utalhat a kristályos szilikát szerkezet részleges szerkezeti rendezetlenségére (a salakolvadék lehűlésekor való nem teljes kialakulásra vagy utólagos degradálódásra).

FT-IR spektrumok.. (b). A V salakminta FT-IR spektruma.

Tekintettel arra, hogy a 4000–2000 cm⁻¹ spektrumtartomány a minták (egyelőre) nem eléggé tisztázott környezeti körülmények közötti hosszsz eltemetettsége következtében nem értelmezhető kielégítő módon, a jelen dolgozatban csak a 2000–400 cm⁻¹ tartományt vettük figyelembe.

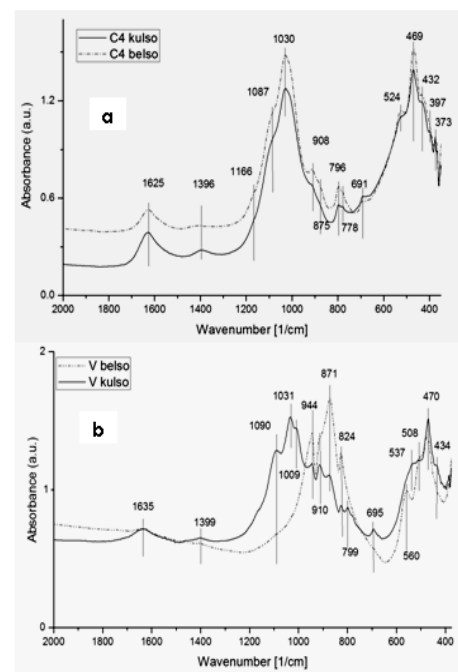
A kézi XRF spektrométer Ca–U tartományra korlátozott mérési lehetőségei miatt a vassalakok általánosan ismert fő elem-összetevői közül az Al, Si, Mg, K nem mérhető. A valószínű ásványösszetételek meghatározásához ezért a mért elem-koncentrációk mellett figyelembe vettük a szakirodalmi adatokat is [3,4]. Az FT-IR spektrumvonalak hozzárendelésében a feltételezett ásványi komponensek RRUFF adatbázisban levő referencia spektrumait használtuk (<https://rruff-2.geo.arizona.edu/>).

1. táblázat. A mikházi minták (C1–C6) fő IR elnyelési frekvenciái (2000–400 cm⁻¹).

C1	C2	C3	C4	C5	C6	Hozzárendelések
1631	1627	1630	1625	1620	1630	-OH FeO(OH) 1660
1400	1394	1394 sh	1396	1398	1401	CO ₂
1090 sh	1094 sh	1076 sh	1087 sh	1084 sh	1080 sh	SiO ₂ 1100-900, 470-460
1026	1025	1045	1030	1029	1023	SiO ₂ 1172, 1150, 1084
908	906 sh	913-876	908	882	913sh	FeO(OH) 1105, 1084, 940
		875	875			Fe ₂ O ₃ 1100
794	789	794	796	796	796	PO ₄ 1100-1000
		776	778	779	778	CO ₂ 1450-1410; 880-860; 720-680
606 sh	524 sh	524	524	526	526sh	SiO ₂ 798-780,
565 sh	467	462	469	467	471	FeO(OH) 803, 672
469	428	421	462 sh	435	421	Fe ₂ O ₃ 630, 550, 417
424 sh						FeO(OH) 578, 470, 410
						HCO ₃ 710-690, 665-655

2. táblázat. A marosvécsi és felsőrépai salakok (B1–B4 és V) jellemző IR elnyelési frekvenciái (2000–400 cm⁻¹).







B1	B2	B3	B4	V		Hozzárendelések
				kulso	belso	
1631	1634	1630	1627	1635	1635	-OH FeO(OH) 1660
1394	-	1400 w	1400	1399	1399 sh	CO ₂
1167 sh		1165 sh	1161 sh	1166 sh		SiO ₂ 1100-900, 470-460
1087 sh	1091sh	1087	1086 sh	1090		SiO ₂ 1172, 1150, 1084
1032	1041sh	1030	1033	1031		FeO(OH) 1105, 1084, 940
1007 sh	991sh	-	1009sh	1009	944 s	Fe ₂ O ₃ 1100
913	890	883	913sh	944 w	910 sh	PO ₄ 1100-1000
			910 w	871 sh	824 m	CO ₂ 1450-1410; 880-860; 720-680
			871 w			
796	798	794	797	824		SiO ₂ 798-780,
778			772	799		FeO(OH) 803, 672
563 sh	608	606 sh	522	537 sh	560	SiO ₂ 612, 462,
519	462	466	468	470	508 sh	Fe ₂ O ₃ 630, 550, 417
469	418	421	430 sh	434	470	FeO(OH) 578, 470, 410
						HCO ₃ 710-690, 665-655








1. ábra. (a).A 2000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományban általánosan jellemző

A vizsgált hullámszám tartományban a salakok külső rétegén és belsején felvett IR spektrumok abszorpciós sávjai gyakorlatilag egybeesnek, egy kivétellel (V salakminta, 1 ábra). A C1–C6 és B1–B4 salakminták elnyelési frekvenciái közel azonosak (1–2 táblázat). A Fe tartalom alapján minden minta alapvetően fayalitos (3–4 táblázat).

3. táblázat. *A mikházi salakok (C1–C6) elemi összetétele (három mérés átlaga, ppm)*

	Mikházi salakminták					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
						
Fe	338675	279243	66315	277967	275125	174988
Ca	21297	33228	38532	24263	44573	17696
Ti	=	=	5765	1599	1533	5070
Mn	1132	5330	1245	1790	3700	1177
Co	1117	689	92	583	1133	709
Ba	355	1539	432	266	1423	516
Sr	124	180	196	160	278	242
Pb	442	316	=	104	281	96
Zr	56	97	185	122	88	137
Mo	211	114	=	88	139	72
Bi	119	36	=	30	32	10
Rb	60	52	73	57	49	88
Zn	=	758	68	30	87	109
Cu	=	58	37	=	167	65
Br	39	29	=	=	10	9
As	=	=	=	14	=	18
Au	30	=	=	=	=	=

4. táblázat. *A marosvécsi és felsőrépai salakminták (B1–B4 és V) elemi összetétele (három mérés átlaga, ppm)*

	Marosvécsi minták				Felsőrépa
	B1	B2	B3	B4	V
					
Fe	276220	342819	250103	116424	398613
Ca	10754	43412	30540	16608	2487
Ti	2329	=	2309	5327	3255
Mn	1563	640	1143	4230	1360
Co	910	1515	848	79	2143
Ba	722	654	912	792	257
Sr	135	277	224	122	17
Pb	921	406	157	=	527
Zr	122	33	126	243	100
Mo	90	194	114	=	293
Bi	38	120	38	=	176
Rb	70	65	50	69	86
Zn	62	=	87	62	=
Br	=	35	27	=	46
As	=	=	=	22	=
Au	=	28	=	=	44

A kisebb eltolódások, egyes jellemző vonalak esetleges hiánya a vizsgált salakok eltérő mikroelemtartalmának, a kristályszerkezetbe való eltérő módon

történő beépülésükből következő eltérő koordinációs környezetnek tulajdonítható (3–4 táblázat).

3. Következtetések

A 2000–400 cm⁻¹ FTIR spektrum-tartományban jellemző módon jelentkező abszorpciós sávok alapján a minták kisebb mennyiségű karbonát (és feltehetően aluminát) mellett alapvetően szilikátokból állnak. Mint az XRF analízis adatai mutatják, a fő ásványfázis minden esetben nagy valószínűséggel a fayalit (Fe₂SiO₄). A minták elemi összetételére vonatkozó, több felületi ponton nyert adatok ugyanakkor egyes esetekben nagyon különbözők, a levonható kémiai és ásványtani következtetések megtételénél ezért mindig figyelembe kell venni a salakok erősen heterogén jellegét.

Köszönetnyilvánítás

A kutatást az EME Kutatóintézete **Műszaki és kulturális örökségvédelem Erdélyben projektjének** keretében a Bethlen Gábor Alap támogatta. A terepi kutatások a PN-II-ID-PCE-2012-4-0618 számú CNCS – UEFISCDI projekt keretében valósultak meg.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Man N., Cioată D.M.: *Archaeological researches in the military vicus from Călugăreni, Marisia XXXII*, 2012, 85-99.
- [2] Pánczél Sz.P., és mások: *Updating our knowledge about the Roman fort from Brâncovenești, Mureș county, Marisia XXXII*, 2012, 105-115.
- [3] Dunster J., Dungworth D., *Blacksmith's fuel. The analysis of slags from archaeological and contemporary iron-working*, English Heritage Research Report Series 16-2012, NGR: Sz 683 993, 25 pp.
- [4] Kramar S., és mások: *Mineralogical and geochemical characterization of Roman slag from the archaeological site near Mosnje (Slovenia)*, Materials and technology 49 (3), 2015, 343–348.