



FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XVIII.

Kolozsvár, 2013. március 21–22.

A POROLISSUMI (MOJGRÁD, ZILAH, ROMÁNIA) RÓMAI KORI TEMETŐ KERÁMIALELETEINEK ÁSVÁNYTANI (FTIR, XRD) JELLEMZÉSE

**PATAKI Bernadeth, BITAY Enikő, BRATU Ioan, INDREA Emil, CSIFÓ Irma,
KONYELICSKA Lóránd, VERESS Erzsébet**

Abstract

Mineralogical composition of the archaeological ceramics is determined by the raw materials mineralogical composition, by the stable and metastable solid phases formed during the pottery firing defined by the processing technology, and at some extent by the burial conditions.

The paper presents the FTIR and XRD study of a series of pottery shards originating from Porolissum (the Roman cemetery site) as well as that of some local clayish soil samples. Experimental data obtained permit the identification of the mineral phase composition of the samples as well as of some technological conclusions regarding the ceramics manufacturing. The prevailing mineral phase is quartz, different phyllosilicates, plagioclase, alkaline feldspars also appearing in every case. The firing of the ceramics presumably was conducted in oxidizing atmosphere, and at relatively moderated temperatures (the firing interval was estimated as being 700-750°C). In spite of the similarity of the mineral phase composition, the shards form three distinct groups, in agreement with the previous optical microscopic results. As the multiphase composition of the ceramics follow quite well that of the local soil samples, the use of local raw materials cannot be excluded.

Keywords:

Archaeometry, FTIR, XRD, ceramic provenance study.

Összefoglalás

A régészeti cserepek ásványos összetételét a fazekasok által felhasznált nyersanyagok mellett elsősorban a gyártási technológia (a kiégetés) körülményei határozzák meg. Ismerete elengedhetetlen a leletek eredetvizsgálatában.

Jelen dolgozatunkban tíz, a porolissumi római kori temetőből származó, makroszkópos jellemzőik alapján kiválasztott kerámiaminta, valamint három, a lelőhelyhez közel begyűjtött agyagos talajminta XRD és FT-IR spektroszkópiai vizsgálatának eredményeit mutatjuk be. A mérési adatok alapján a vizsgált cserép és agyagminták ásványösszetétele hasonló, fő összetevőik (a kvarc mellett) a különféle filloszilikátok, plagiokláz, kisebb mennyiségben alkáli földpátok. Kiégetésük oxidáló légkörben, a 700–750°C-os hőmérséklet-tartományban történt. Ásványos összetételük alapján a cserepek hasonlóságuk ellenére (a közettani mikroszkópos eredményekkel összhangban) három jól elkülönülő csoportba sorolhatók. A kerámiaminták és az agyagos talajminták FTIR és XRD adatai szerint a helybeli nyersanyagok használata nem zárható ki.

Kulcsszavak:

Archeometria, kerámia eredetvizsgálat, FTIR, XRD.

1. Bevezetés

A régvolt fazekasok által felhasznált nyersanyagok eredete teljes bizonyossággal többnyire nem állapítható meg, a cserépminták ásványos összetételének ismeretében azonban sok esetben elég jól

behatárolható. A kiégetéskor keletkezett és az égetés során változatlanul maradó, illetve az eltemetés során átalakult ásványfázisok segítségével az égetési körülményekről is pontosabb képet alkothatunk. Az ásványos összetevők meghatározása során a régészeti kerámiák *röntgen pordiffrakció*s (XRD) vizsgálata jól kiegészíti a minden esetben alkalmazandó kőzettani mikroszkópos elemzést. Mivel az XRD-analízis eredményei a cserépdarab egészére vonatkoznak, az általa szolgáltatott ásványtani adatok átfogóbban jellemzik a mintát, mint a mikroszkópia, amelynek eredményeit nagymértékben befolyásolhatja az, hogy a vékonycsiszolat a cserép mely részéből készült. Az XRD-vizsgálat adatokat nyújt a polarizációs mikroszkóppal kevésbé (vagy egyáltalán nem) vizsgálható finomszemcsés ásványos összetételről is.

Az *IR-spektroszkópia* a kerámialeletek archeometriájának másik könnyen alkalmazható, érzékeny, az ásvány-kőzettani vizsgálatokat jól kiegészítő módszere. Az FT-IR spektrumok segítségével jó közelítéssel következtethetünk a cseréptárgyak kiégetése során bekövetkező termikus átalakulásokra (vízvesztés, dehidroxiláció, szerves anyagok hőbomlása, redox átalakulások, szerkezeti átalakulások), illetve az eltemetődés során bekövetkező rehidratációra, mállásra, egyes elszennyeződésekre [1].

2. Kísérleti körülmények

Vizsgálatunkat tíz, a makroszkópiai jellemzők alapján kiválasztott kerámia mintán és három, az ásatási helyhez közeli agyaglelőhelyről begyűjtött agyagos talajmintán végeztük. A cseréptöredékeket és az agyagmintákat 24 óráig 60 °C-on szárítottuk, majd agátmozsárban porítottuk.

Az *XRD*-mérésekhez Bruker D8 Advance diffraktométert használtunk (monokromatikus koherens Cu- K_{α} beeső sugárnyaláb, $2\theta = 5^{\circ}-90^{\circ}$, $\Delta 2\theta = 0.01^{\circ}$, sugárforrás: 45 kV-on 45 mA árammal fűtött Cu anódos röntgenső, Ni monokromátor, Soller-rések, spektráltiszta α - Al_2O_3 belső standard). A kristályfázisok meghatározása a MATCH! pordiffrakció s fázisazonosító programmal történt, az IUCr/COD/AMCSD referencia adatbázis adatainak felhasználásával.

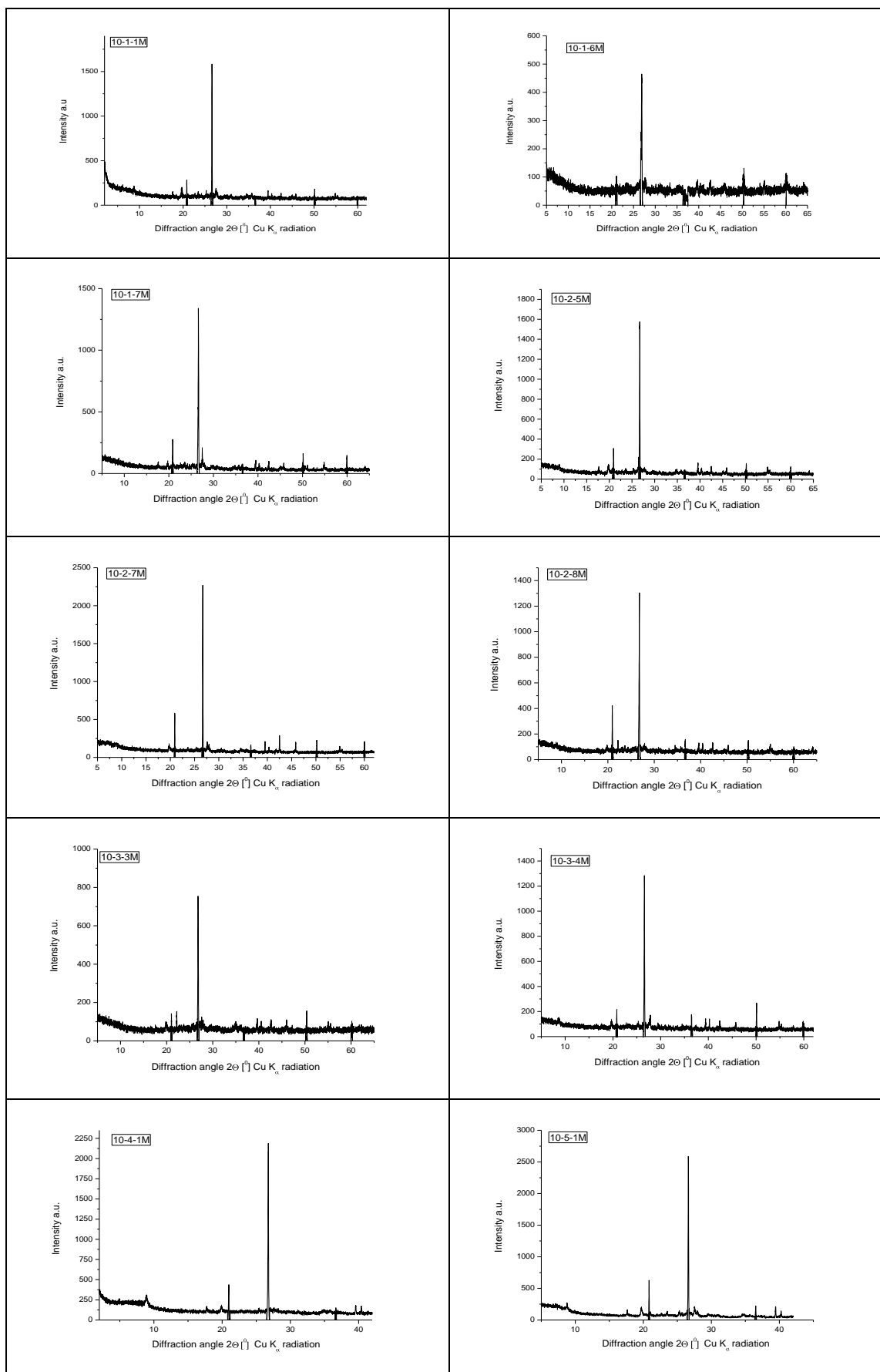
Az *FT-IR*-spektrumok JASCO FT-IR-6100 spektrométerrel készültek, KBr pasztillákon (a pasztillák készítéséhez 2 mg mintaörlemény és 300 mg KBr homogén keverékét 200 at nyomáson tablettáztuk), a 4000-400 cm^{-1} hullámszám tartományban (felbontás: 1 cm^{-1}).

3. Eredmények

Röntgendiffraktometria

A kerámiaminták diffraktogramjait az **1. ábrán** mutatjuk be, a diffrakció s adatokból meghatározott ásványfázisokat pedig az **1. táblázat**ban foglaltuk össze.

Az **1. ábrán** látható diffraktogramok, illetve a táblázatba foglalt félkvantitatív adatok alapján a fazekasok által használt valószínű nyersanyag (esetleg az agyagkeverék egyes összetevői) nem származott (nem származtak) a lelőhely közvetlen közeléből, mivel azonban a környék agyaglelőhelyeinek vizsgálata még nem teljes, a helybeli származás egyelőre nem zárható ki.



1. ábra. A vizsgált cserépminták XRD diffraktogramja.

1. táblázat. A minták ásványösszetétele (XRD eredmények).

1.

Minta	Q	Phy	Ms	Kfp	Plg
10-1-1	****	**	****	*	**
10-1-6	**	-	**	-	**
10-1-7	***	**	***	*	***
10-2-5	****	**	****	-	**
10-2-7	*****	**	***	-	**
10-2-8	***	**	***	*	**
10-3-3	**	*	*****	-	***
10-3-4	***	**	*****	-	**
10-4-1	*****	***	***	-	**
10-5-1	*****	***	***	-	*
10-A-1	*****	*****	*****	tr.	**
10-A-2	*****	*****	***	*	**
10-A-3	*****	***	***	tr.	**

Q: kvarc, Phy:filloszilikátok („10Å fázis”), Ms: muszkovit,

Kfp: K-földpát, Plg: plagiokláz, tr.: nyomokban.

10-A-1, 10-A-2, 10-A-3: agyagos talajminták.

A rendelkezésünkre álló adatok eddigi részleges feldolgozása a fentebb megfogalmazottaknál pontosabb, határozottabb következtetésekre nem ad lehetőséget, ehhez az XRD-adatok teljes feldolgozása mellett feltétlenül szükséges lesz a minták makroelemi összetételének és nyomelemtartalmának meghatározása is.

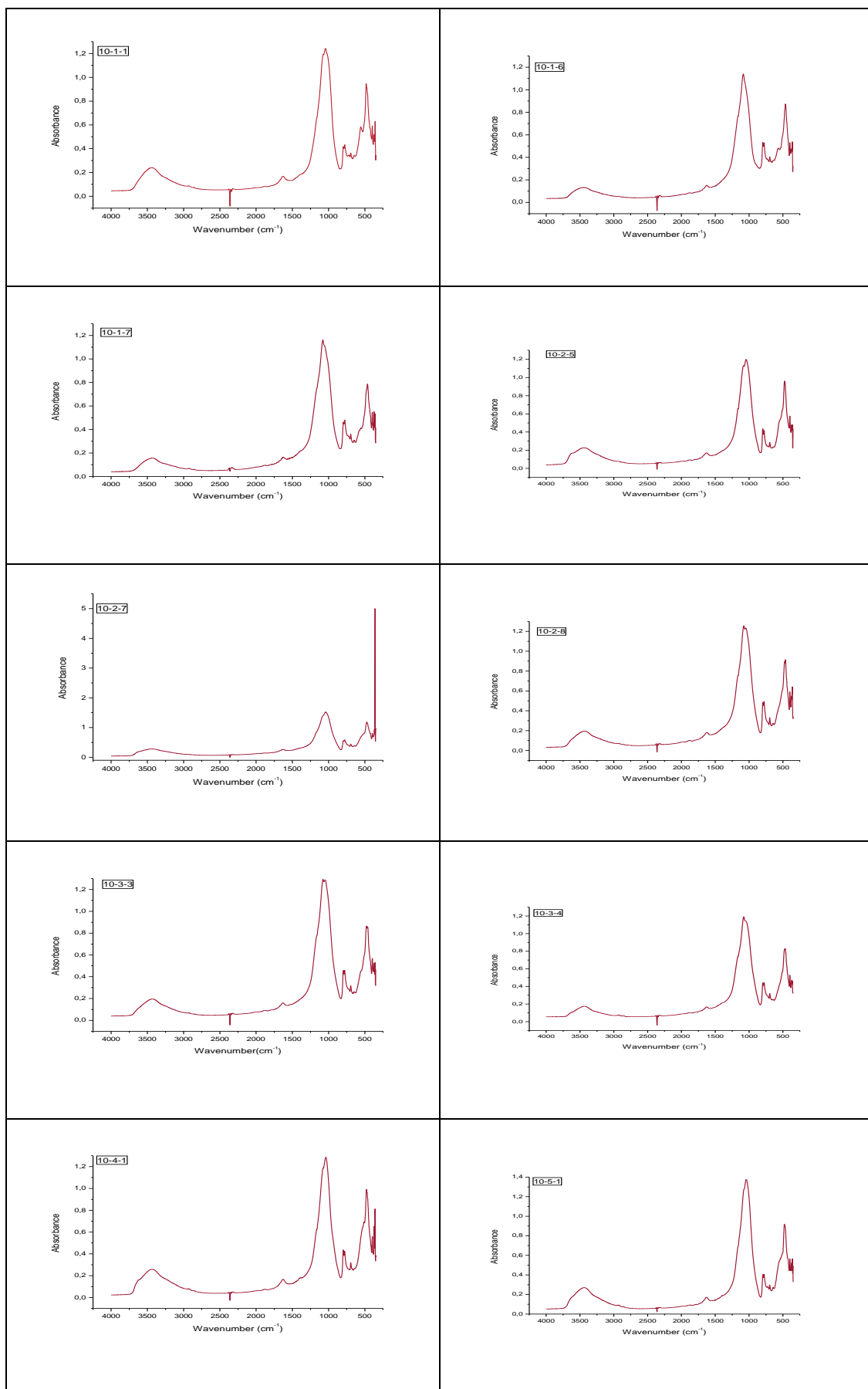
FT-IR-spektroszkópia

Az agyagásványok (aluminoszilikátok) IR-rezgési spektruma a hidroxil-csoportok (O-H), a tetraédes szilikát Si-O, az oktaédes alumínát Al-O és a rétegeközi vagy intersticiális kationok M-O rezgési sávjából áll össze [2]. Az agyagásványok legjellemzőbb IR-rezgési sávjainak spektrális pozíciója:

Spektrális tartomány (cm ⁻¹)	A rezgés forrása
3750 – 3400	OH vegyértékrezgés
950 – 600	OH libráció
200 – 700	átfedő tetraédes Si-O és oktaédes Al-O vegyértékrezgés
600 – 150	Si-O deformációs rezgés (erősen átfed a rácsrezgésekkel)

Dehidroxiláció következtében 600 °C felett a jellegzetes 3400–3700 cm⁻¹ és 920 cm⁻¹ körüli OH sávok gyengülnek, esetleg el is tűnnek, a kristályos szilikát szerkezet 500 °C fölött kezdődő összeomlásával pedig egy nagy intenzitású, széles, közel szimmetrikus abszorpciós sáv jelenik meg 1050 cm⁻¹-es maximummal. Ha tehát egy cserépminta FT-IR-spektrumán hiányzik vagy gyenge a 3700 cm⁻¹ körüli jellemző OH-sáv, a mintát 600 °C fölött égették.

A vizsgált minták FT-IR-spektrumait a **2. ábrán** mutatjuk be, az elnyelési maximumok alapján azonosítható ásványos fázisokat pedig a **2. táblázatban** foglaltuk össze.



2. ábra. A vizsgált kerámia minták FT-IR spektrumai.

A kerámiák IR-spektrumának legtöbb információt tartalmazó spektrumtartománya általában a 2000 és 400 cm^{-1} közötti. A vizsgált minták FTIR-spektrumában 1700–400 cm^{-1} között az irodalomban közölt adatok alapján [3–6] a kvarc, plagioklázok, K-földpátok, különböző filloszilikátok jellemző elnyelési sávjait azonosítottuk. Az egyes minták esetében az azonos hozzárendelésű elnyelési sávok maximuma 1–10 cm^{-1} eltolódást mutathat, egyrészt az eltérő koordinációs környezet, másrészt a szerkezeti rendezetlenség eltérő mértéke miatt. A fő elnyelési maximumok alapján félkvantitatív pontossággal meghatározható a minták ásványos összetétele (**3. táblázat**).

2. táblázat. A minták ásványos összetétele (félkvantitatív FT-IR eredmények).

Minta	Q	Phy	Ms	Kfp	Plg
10-1-1	***	**	***	**	**
10-1-6	***	**	**	*	*
10-1-7	***	**	**	*	*
10-2-5	**	**	*	*	*
10-2-7	***	**	*	*	*
10-2-8	***	**	**	**	**
10-3-3	****	**	**	**	*
10-3-4	****	**	*	*	**
10-4-1	****	**	*	tr.	**
10-5-1	****	**	*	*	*
10-A-1	****	**	*	tr.	tr.
10-A-2	****	**	**	**	**
10-A-3	***	**	***	tr.	np.

Q: kvarc, Phy:filloszilikátok, Ms: muszkovit, Kfp: K-földpát,

Plg: plagiokláz, tr.: nyomokban.

10-A-1, 10-A-2, 10-A-3: agyagos talajminták.

Mint a **2. ábrán**, és a 3. Táblázat hozzárendelési adataiból látható, az összes vizsgált minta (kerámia, agyag) IR spektrumát a Si-O-Si vegyértékrezgések (1200–1000 cm^{-1}), illetve a kvarc Si-O 786 cm^{-1} körüli vegyértékrezgései uralják [2]. A makroszkópos vizsgálat alapján a kerámiák mindegyike tartalmaz vas-oxidokat is, amelyek rezgései általában 500 cm^{-1} alatt várhatóak, ez a spektrumtartomány azonban már nem értékelhető megfelelően.

A 912 cm^{-1} -nél jelentkező és az Al-OH deformációs rezgéséhez hozzárendelhető közepes intenzitású, éles sáv csak az agyagminták IR-spektrumában található meg, hiánya a kerámiák esetében 700 °C fölötti égetési hőmérsékletre utal [7,8]. Az agyagásványok kiégetési hőmérséklete jól közelíthető az IR-spektrum egyes sávjainak eltolódása alapján is [9,10]. A legintenzívebb Si-O-Si vegyértékrezgés 1050 cm^{-1} felé csúszása egyes kerámia spektrumokon magasabb, 750 °C körüli égetési hőmérsékletet valószínűsít. A feltételezett magas kiégetési hőmérséklet ellenére az egyes spektrumokban 3620 cm^{-1} -nél továbbra is azonosítható szerkezeti OH-sáv magyarázata az, hogy az agyagásvány a magas

hőmérséklet ellenére sem teljesen dehidratálódott. Az egyes kerámiákban jelen levő, egyébként 200 °C fölött elbomló montmorillonit az eltemetődés során bekövetkezett hidrolízisnek tulajdonítható.

3. táblázat. A spektrumvonalak abszorpciós maximumának frekvenciája.

Hullámszám cm ⁻¹		Hozzárendelések
Kerámiák	Agyagok	
3425–3455	3440	Al-O-H ⁵ (Mo)
3285 sh	3285	ads. H-O-H (Mo,Ms)
2928	2929	
2856	2857	
1625–1631 w	1636	H-O-H (Mo)
1406	1400	C-O (Ca)
1164 sh	1164 sh	H-O-H (Mo) Si-O (Ms)
1078–1082	1080 sh	Si-O ⁵ (Q)
1040–1050	1034 s	Si-O ⁵ (Il, Mo) Si-O-Si (Ms)
	913 sh	Si-O (Phy)
873 sh		C-O (Ca)
798	799	Si-O ⁵ ⊥ opt. axis (Q)
774–780	774	Si-O ⁵ ∥ opt. axis (Q)
719–729	720	Si-O-Al (Plg, Ms)
693–695	696	Si-O-Al (K,Mo,Ms) Si-O ⁵ (Q)
643–649 sh	648	Si-O ⁸ (K, Kfp)
606	596	Si-O ⁸ (K, Plg)
570–577 sh		Al-O-H (Plg, Kfp, Mo)
553		Si-O ⁵ (Q,Ms)
510–512 sh		Si-O ⁸ (Q)
472-482		Si-O ⁸ (Q,Mo,Ms)
459–465	467	Si-O ⁸ (Q,Ms) Si-O-Mg (Mo)
432		Si-O ⁸ (K,Q,Mo,Ms)

K: kaolinit, Q: kvarc, kvarcit, Mo: montmorillonit, Il: illit, Ms: muszkovit, Phy:filloszilikátok, Kfp: K-földpát,Plg: plagiokláz, Ca: (másodlagos?) kalcit
sh: váll, s: erős, w: gyenge

4. Következtetések

Az XRD és FTIR vizsgálatok eredményei alapján a minták három csoportba sorolhatók, a következő módon: (10-1-1, 10-1-6, 10-1-7), (10-2-7, 10-2-8, 10-3-3, 10-3-4, 10-4-1), illetve (10-2-5, 10-5-1). Ez a csoportosítás megfelel az előzetes közettani mikroszkópos vizsgálat által sugalltnak.

Az egyes kerámia- és agyagminták ásványos fázisösszetétele a mérési adatok jelen feldolgozási állapotában mindkét mérési módszerrel meghatározható, de csak félkvantitatív pontossággal, az eredmények pedig bizonyos mértékben különböznek, feltehetőleg a két mérési módszer eltérő pontossága miatt. Pontosabb eredményeket csak a mérési adatok további feldolgozásától várhatunk. Az ásványtani adatok alapján a vizsgált kerámiák maximális kiégetési hőmérséklete 700–750 °C. Mint az eddigi eredmények alapján megállapítható, az edények készítéséhez felhasznált nyersanyag nem származhatott a lelőhely közvetlen közeléből, mivel azonban a környék agyaglelőhelyeinek vizsgálata még nem teljes, a helybeli származás egyelőre nem zárható ki.

Köszönetnyilvánítás

Az EME Kutatóintézete keretében végzett kutatásunk része a 2008-ban indított *Műszaki- és kulturális örökségvédelem Erdélyben. Iparrégészeti, archeometallurgiai és archeometriai kutatások* keretprogramnak; anyagi háttérét az MTA-DSZ/54/2012-es kutatási projekt biztosította.

6. Irodalom

- [1] Pataki B. – Bratu I., – Gindele R., – Veress E.: *Az FTIR spektroszkópia alkalmazhatósága régészeti kerámiák eredetvizsgálatában.* In: Bitay E. (szerk.): FMTÜ XVI. EME, Kolozsvár, 2011. 239–242.
- [2] Farmer, V.C.: *The infrared spectra of minerals.* Bartholomew Press, Dorking, 1974. 331.
- [3] Barone G., Crupi V., Longo F., Majolino D., Mazzoleni P., Tanasi D., Venuti V.: *J. Molec. Struct.* 993, 2011. 147–150.
- [4] Barilaro D., Barone G., Crupi V., Majolino D.: *Spectroscopy* 20, 2005. 16.
- [5] Madejova, J.: *Vibrational Spectroscopy* 31. 1, 2003. 1–10.
- [6] Russel, J.D., *Infrared methods*, in: Wilson, M.J.: „*A Handbook of Determinative Methods in Clay Mineralogy*”. Ed. Blackie & Son, Glasgow–London, 1987. 11–67.
- [7] Mihály J. – Berthold C. – Szilágyi V. – Leno V. – Zöldföldi J. – Csengeri P. – T. Biró K.: *Archeometriai Műhely* ,4. 2010 249–257.
- [8] De Benedetto, G.E., Laviano, R., Sabbatini, L., Zambonin, PG.: *J. Cult. Herit.* 3, 2002. 177–186.
- [9] Shoval, S., Beck, P.: *J. Therm. Anal. Cal.* 82, 2005. 609–616.
- [10] Velraj, G. – Janaki, K. – Mohamed Musthafa, A. – Palanivel, R.: *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectr.* 72, 2009. 730–733.

Pataki Bernadeth, PhD hallgató, MTA MFA,

Konkoly Thege u. 29–33, H 1121 Budapest, bernadethpataki@gmail.com

Bitay Enikő, egyetemi docens, Sapientia – EMTE, Műszaki és Humántudományok Kar, Marosvásárhely, RO 540485 Tg. Mureş , OP 9. CP 4. ebitay@ms.sapientia.ro

Veress Erzsébet, mb. tudományos munkatárs, EME Kutatóintézet,

Napoca u. 2–4, RO 400009 Kolozsvár/Cluj, veresserzsebet@gmail.com