

Implicarea tehnicilor SEM-EDX și MICRO-FTIR în investigarea unor fragmente de ceramică veche

*Prof.univ.dr.Ion Sandu¹, Cercet.st.II.dr.Viorica Vasilache^{1,2},
Lect.univ.dr. Vasile Cotiugă³, Șef.lucr.dr.ing. Ioan Gabriel Sandu⁴*

1) Universitatea "Al.I.Cuza" Iași, Platforma ARHEOINVEST;

2) Institutul de Arheologie Iași;

3) Universitatea "Al.I.Cuza" Iași, Facultatea de Istorie;

*4) Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași, Facultatea de Științe și
Ingineria Materialelor*

Abstract: *The discovery of the archaeological sites of numerous fragments of pottery are important sources of knowledge of our past. Thus, modern techniques to investigate the involvement of these fragments can determine: the chemical nature of construction, and arrangement of elements mineralogical microstructure, temperature and type of firing, the use, route of putting in work to find the state of conservation and other archaeometric and ceramologic features their.*

In the present study were used to study ceramic fragments from archaeological sites belonging Pre-Cucuteni Culture, the two techniques coasistate: SEM-EDX and micro-FTIR and have obtained data on the chemical composition and some approximate information on technological conditions involved in their manufacture.

Introducere

Fragmentele ceramice sunt cele mai comune urme materiale descoperite în săpăturile arheologice.

Proprietățile ceramicii antice diferă, chiar în cazul utilizării aceleiași argile, în funcție de complexitatea obiectului realizat, de temperatura, durata și cantitatea de oxigen prezentă în timpul arderii, de modul/gradul de utilizare și de condițiile de zacere în situl arheologic.

Implicarea unor tehnici moderne de investigare a fragmentelor din ceramică descoperite în siturile arheologice ne ajută în stabilirea naturii chimice a componentelor constructive, microstructurii și dispunerii elementelor mineralogice, a temperaturii și tipului de ardere, a modului de utilizare, a traseului parcurs de la punerea în operă până la descoperire (cu fixarea contextelor), a stării de conservare și a altor caracteristici arheometrice și ceramologice.

Pentru studierea ceramicilor vechi, de obicei se apelează la metode de investigare nedestructive sau paradedestructive, neinvazive, care permit operarea directă pe obiect, de exemplu: analiza vizuală cu instrumente de mărit, reflectografia, profilometria, colorimetria prin reflexie, radiografia etc. De cele mai multe ori sunt necesare o serie de informații de natură chimică, mineralogică și cristalografică care necesită analize ale structurilor interioare (în spărtură și în secțiuni stratigrafică sau sub formă de pudrete). Cele mai moderne metode din grupul cu prelevare și prelucrare de probe sunt cele care implică tehnici interdisciplinare în sistem de coasistare sau coroborare, ca de exemplu: SEM-EDX, micro-FTIR, micro-Raman, Colorimetria prin reflexie, Profilometria, Derivatografia termică, Gaz-cromatografia pirolitică, cuplată cu Spectrometria de masă și altele [Sandu, 2010].

În acest sens, lucrarea ia în studiu șapte fragmente de ceramică preistorică ce aparțin culturii Precucuteni faza a II-a, descoperite în săpăturile arheologice de la Isaiia, comuna Răducăneni, județul Iași. Acestea au fost găsite în complexul de cult din locuința L1 alături de 21 statuete feminine, 13 tronuri și alte piese din ceramică de bună calitate. Fragmentele au fost analizate prin SEM-EDX și micro-FTIR în vederea stabilirii unor caracteristici arheometrice, legate de natura materialelor și procesele de ardere.

Date experimentale

a. Probele

Cele șapte fragmente de ceramică au fost indexate folosind cifre arabe de la 1 la 7.

b. Analiza SEM-EDX

În analiză s-a utilizat un microscop electronic cu scanare, SEM model VEGA II LSH, produs de firma TESCAN Cehia, cuplat cu un detector EDX tip QUANTAX QX2, produs de firma BRUKER/ROENTEC Germania.

Tehnica, alături de vizualizarea microfotogramei, permite redarea imaginii cu maparea (dispunerea) atomilor pe suprafața cercetată, iar în baza spectrului de raze X determinarea compoziției elementale (în procente gravimetrice sau molare, a unei microstructuri sau a unei zone selectate și evaluarea variației compoziției de-a lungul unui vector dispus în aria sau secțiunea analizată.

c. Analiza micro-FT-IR

Spectrele au fost înregistrate cu un spectrofotometru FT-IR cuplat cu un microscop HYPERION 1000, ambele echipamente de la Bruker Optic, Germania. Spectrofotometrul FT-IR este de tip TENSOR 27, care este adecvat cu preponderență măsurătorilor în IR apropiat. Detectorul standard este DLATGS care acoperă domeniul spectral 4000 – 600 cm^{-1} și care

lucrează la temperatura camerei. Rezoluția este de regulă 4 cm^{-1} , dar poate atinge și 1 cm^{-1} .

Aceste tehnici sunt în Laboratorul de Investigare Științifică și Conservarea Bunurilor de Patrimoniu Cultural din cadrul Platformei de formare și cercetare interdisciplinară în domeniul arheologiei – ARHEOINVEST a Universității „Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

Rezultate și discuții

În tabelul 1 este redată compoziția elementală în procente gravimetrice obținută în baza EDX pentru cele șapte fragmente de ceramică analizate.

Prob	Compoziția elementală –procente de masă												
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	Na	P	Ti	Cl	S	C	O
1	26,016	9,692	4,930	6,248	1,623	2,584	0,563	0,533	0,624	0,504	0,045	0,595	46,041
2	26,953	7,873	5,895	6,416	1,988	1,695	0,676	0,040	0,677	0,008	0,018	1,243	46,519
3	32,238	11,770	2,616	1,671	2,804	2,571	2,532	0,802	0,673	0,494	0,439	0,169	41,219
4	28,485	9,233	7,461	3,838	1,474	2,830	0,165	0,441	0,549	0,009	0,002	-	45,512
5	31,923	10,905	6,069	1,334	1,676	3,503	0,777	0,216	0,593	0,054	0,052	-	42,898
6	29,911	11,287	4,412	4,062	2,299	2,951	0,992	0,559	0,707	0,848	0,166	-	41,803
7	25,103	12,485	1,866	1,530	3,065	2,088	2,582	1,236	0,399	0,592	0,635	4,659	43,761

Tabelul 1. Compoziția elementală a probelor de ceramică

La toate probele s-a identificat prezența următoarelor elemente chimice: Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, P, Ti, Cl, S și O. În plus, la probele 1, 2, 3 și 7 s-a identificat carbonul în proporții diferite.

Comparând compoziția elementală a probelor s-ar putea spune că fragmentele de ceramică 1 și 2 au fost confecționate din aceeași materie primă. Celelalte probe au cantități diferite ale elementelor componente ceea ce înseamnă că fiecare dintre ele au altă sursă de proveniență.

Din analiza micro-FTIR, în baza vibrațiilor caracteristice de grup, s-a putut stabili natura compușilor din probele de ceramică.

În Fig. 1 sunt comparate spectrele probelor 1 și 2 despre care, în urma analizei EDX, s-a constatat că au aceeași compoziție. Se poate observa banda largă cu picul de la 3435 cm^{-1} și banda îngustă cu picul de la 1634 cm^{-1} , care dovedesc prezența montmorillonitului [Ravisankar, 2010a].

Caracteristica distinctivă a spectrului montmorillonitului este banda largă de absorbție cuprinsă între 3300 și 3500 cm^{-1} . Această bandă tipică, centrată în jur de 3400 cm^{-1} este datorată legăturii H-O-H a moleculelor de apă prezente în regiunea dintre straturile de montmorillonit [Summer, 1995].

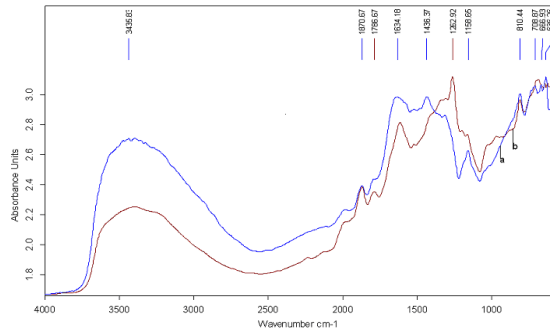


Fig. 1. Spectrele micro-FTIR ale probelor de ceramică: a – Proba 1; b – Proba 2.

Benzile înguste cu picurile de la 1870 cm^{-1} și 1769 cm^{-1} sunt date de prezența silicaților (Si-O) din cuarț. Picurile de la 666 cm^{-1} , 810 cm^{-1} , 1158 cm^{-1} și 1262 cm^{-1} sunt corespunzătoare meta-caolinitului, iar picul de la 636 cm^{-1} indică prezența de orthoclase-feldspat [Russell, 1987; Ramasamy, 2009]. Picul de la 1436 , care este prezent în proba 1 și absent în proba 2, corespunde calcitului. Acesta există până la 800°C când se descompune în CaO urmând formarea așa-numitei „faze cristaline la temperatură înaltă” din silicații de calciu sau silicații de Ca-Al, cum ar fi: gehlenite ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_7$), diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) și anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). [Ravisankar, 2006; Ravisankar, 2009; Ravisankar, 2010a, b]. Comparând spectrele probelor 3, 4, 5 și 6 (Fig. 2) se pot observa următoarele picuri reprezentative: la 3454 cm^{-1} și 1618 cm^{-1} corespunzătoare legăturii H-O-H a moleculelor de apă prezente între straturile de montmorillonit; la 660 cm^{-1} , 703 cm^{-1} , 811 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} și 1285 cm^{-1} ale meta-caolinitului; la 1868 cm^{-1} și 1790 cm^{-1} care aparțin silicaților din cuarț.

La proba 6 apare în plus picul de la 1437 cm^{-1} corespunzător calcitului și cel de la 2515 cm^{-1} care poate fi dat de prezența dolomitului împreună cu faza de calcit [Pranjaj, 2005].

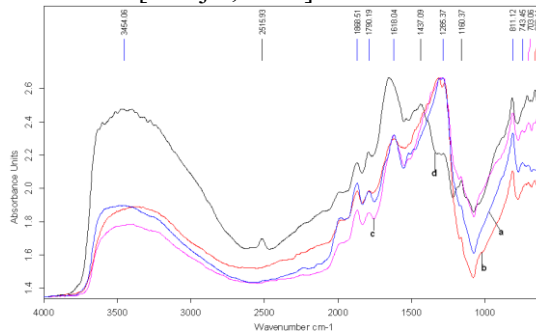


Fig. 2. Spectrele micro - FTIR ale probelor de ceramică: a – Proba 3; b – Proba 4; c – Proba 5; d – Proba 6

Spectrul probei 7 este prezentat în Fig. 3 unde se pot observa următoarele picuri: la 3417 cm^{-1} și 1623 cm^{-1} corespunzătoare legăturii H-O-H a moleculelor de apă de cristalizare prezente între straturile de montmorillonit, apoi cele de la 658 cm^{-1} , 702 cm^{-1} , 807 cm^{-1} , 929 cm^{-1} , 1197 cm^{-1} care aparțin caolinitului și respectiv cele de la 1868 cm^{-1} și 1790 cm^{-1} corespunzătoare silicaților din cuarț.

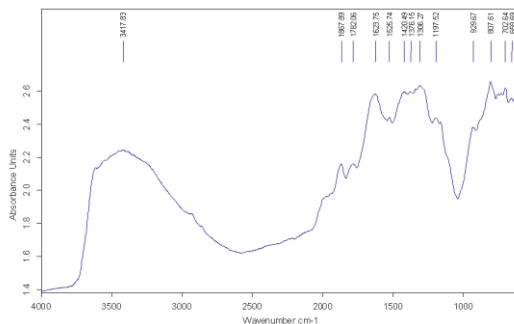


Fig. 3. Spectrul micro - FTIR al probei 7

Banda cuprinsă între $1300\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ cu picuri asimetrice corespunde calcitului netransformat, rămas în procesele de ardere, care au avut loc la temperaturi mai mici de 600°C , în cuptoare unicamerale, tip îngropat, cu admisie necontrolată a aerului și a timpului de ardere.

Concluzii

Prin utilizarea celor două tehnici coasistate: SEM-EDX și micro-FTIR în studiul obiectelor din ceramică s-au obținut o serie de date privind compoziția chimică și unele informații aproximative privind condițiile tehnologice implicate în fabricarea acestora.

În urma analizei SEM-EDX s-a găsit că elementele: Si, Al, Fe, Ca, Mg și K se găsesc în cantități mai mari față de celelalte elemente ceea ce înseamnă că probele conțin aluminosilcați, cuarț, oxizi de fier (hematite) și feldspat [Ravisankar, 2010a].

Conținutul de peste 6% în calciu la probele 1 și 2 evidențiază faptul că acestea sunt de natură calcaroasă. La arderea de materii prime calcaroase compuse din materiale argiloase și calcit microcristalin, acesta din urmă se decompune la peste 600°C .

Conform literaturii de specialitate banda cuprinsă între $1430\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$ corespunde calcitului recarbonat. Prezența picului de la 1436 cm^{-1} relevă faptul că proba 1 conține calcit recarbonat ceea ce înseamnă că probele au fost arse la temperatură mai mare de 700°C , iar în proba 1 a fost favorizat procesul de recarbonare [Shoval, 2011].

Datorită conținutului mai mic de 5% de Ca din probele 3, 4, 5, 6 și 7 putem spune că acestea nu sunt de natură calcaroasă. Din interpretarea

spectrelor rezultă că probele 3, 4, 5 și 6 au fost arse tot la temperaturi de peste 700°C, iar la proba 6 a fost pus în evidență calcitul recarbonat.

Datorită prezenței în spectrul probei 7 a benzii largi cuprinse între 1300-1450 cm⁻¹ corespunzătoare calcitului netransformat putem spune că proba a fost arsă la temperatură mai mică de 600°C în cuptoare unicamerale, tip îngropat, cu admisie necontrolată a aerului și a timpului de ardere.

Acknowledgement

Cercetare finanțată prin proiectul *Științele socio-umaniste în contextul evoluției globalizate – dezvoltarea și implementarea programului de studii și cercetare postdoctorală*, cod contract: POSDRU/89/S/1.5/61104, proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013.

Bibliografie

1. Ramasamy V., Suresh G., Meenakshisundaram V., Gajendran V., „Characterization of minerals and naturally occurring radionuclides in river sediments”, **Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology**, 1(3), 2009, pp. 140-144.
2. Ravisankar R., Rajalakshimi A., Manicandan E., „Mineral characterization of soil samples in and around saltfield area Kelambakkam, Tamilnadu, India”, **Acta Ciencia Indica**, XXXII(3), 2006, pp. 341-346.
3. Ravisankar R., „Application of spectroscopic techniques for the identification of minerals from beach rocks of Tamilnadu, India”, **Exploration & Research for Atomic Minerals**, 19, 2009, pp. 272-276.
4. Ravisankar R., Chandrasekaran A., Kiruba S., Senthilkimar G., Maheswaran C., „Analysis of ancient potteries of Tamilnadu, India by spectroscopic techniques”, **Indian Journal of Science and Technology**, 3(8), 2010a, pp. 858-862.
5. Ravisankar R., Kiruba S., Eswaran P., Senthilkimar G., Chandrasekaran A., „Mineralogical characterization studies of ancient potteries of Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopic technique”, **E-Journal of Chemistry**, 7(S1), 2010b, pp. S185-S190.
6. Russell J.D., „Infrared methods”, **A hand book of determinative methods in clay mineralogy**, (Ed. Wilson, M.J.), Blackie & Son Ltd, 1987, pp. 133-173.
7. Saikia P., Sarmah B.J., Mahiuddin S., Sengupta P., Saikia P.C., Bordoloi D., Borthakur P.C., „Limestone for New Umrangshu, Assam, India: Characterization and utilisation prospects”, **Mineral Processing Technology**, 2005, pp. 186-193.
8. Sandu I., Vasilache V., Tencariu F.A., Cotiugă V.: **Conservarea Științifică a Artefactelor din Ceramică**, Iași, Ed. Universității “Al.I. Cuza”, 2010.
9. Shoval S., Yadin E., Panczer G., „Analysis of thermal phases in calcareous iron age pottery using FT-IR and raman spectroscopy”, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2011, pp. 515-525.
10. Summer M.E., **Hand book of soil science**, University of Georgia, Boca Raton Hondor Press, New York, 1995.