

NATAŠA D. ZINDOVIĆ  
LJILJANA S. DAMJANOVIĆ  
IVANKA D.  
HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ  
UBAVKA B. MIOČ  
DANICA  
BAJUK-BOGDANOVIĆ

Fakultet za fizičku hemiju,  
Univerzitet u Beogradu,  
Beograd

NAUČNI RAD

666.3°04/14°(497.11°Ras):543.5

## ISPITIVANJE SREDNJEVEKOVNE KERAMIKE RAS FIZIČKOHEMIJSKIM METODAMA\*

*Srednjevekovna keramika sa nalazišta Ras je bila predmet ispitivanja ovog rada. Izvršena je analiza 20 uzoraka keramike. Korišćene su tehnike: infra-crvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IC), rendgenska fluorescencna analiza (XRF) i optička mikroskopija. Na osnovu IC spektara, posle dekonvolucije traka, dobijene su informacije o mineraloškom sastavu kao i temperaturi pečenja keramike, što je utvrđeno prema položaju traka koje potiču od istežućih (oko  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) i savijajućih (oko  $460\text{ cm}^{-1}$ ) vibracija alumosilikata, glavnog sastojka keramike. Takođe je izvršena i termička simulacija na uzorcima sirove gline sa nalazišta Ras, što je pomoglo boljem definisanju temperatura pečenja ispitivane keramike. Utvrđeno je da se analizirani uzorci mogu svrstati u dve grupe prema mineraloškom sastavu, izgledu poprečnog preseka i temperaturi pečenja. Veću grupu sačinjavaju uzorci fino prečišćene, sitnozrne i homogene keramike čija temperatura pečenja ne prelazi  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , i čiji mineraloški sastav kao i način obrade ukazuju na uvožno poreklo. Drugu manju grupu čine uzorci slabo prečišćene, nehomogene keramike čija je temperatura pečenja između  $850$  i  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a koja je domaće proizvodnje.*

Tvrđava Stari Ras, u srednjem veku je bila u središtu tadašnje srpske države, a svojim značajem se izdvaja kao kompleks interesantan za arheološka ispitivanja. Nalazi se približno 10 km zapadno od današnjeg Novog Pazara. Tvrđava Ras je bila značajno uporište na komunikaciji koja je povezivala jadransku obalu sa Kosovom i dolinom Morave. Opsežna istraživanja nalazišta Ras trajala su od 1972. do 1995. godine [1]. Prema postignutim saznanjima, na ovom prostoru je definisano pet prostorno i funkcionalno jasno razgraničenih celina: praistorijsko gradinsko naselje, antički spekulum, kasnoantičko i ranovizantijsko utvrđenje, ranosrednjevekovno utvrđenje i srednjevekovna tvrđava. Najstarija tvrđava, preteča srednjovekovnog Rasa, izgrađena je krajem IV veka i kroz istoriju je više puta rušena i obnavljana, pa i napušтана da bi ponovo krajem XI veka tvrđava bila značajno obnovljena i utvrđena. Stalne borbe između Srba i Vizantije nastavljene su sve do sredine XII veka, kada tvrđavu definitivno zaposedaju Srbi i pretvaraju je u središte Srbije. Tada je Ras dobio i poseban značaj, a oko same tvrđave razvija se naselje sa trgovačkim delom. Međutim, do ponovnog spaljivanja i konačnog napuštanja tvrđave došlo je između 1230. i 1240. godine.

Etape naseljavanja tvrđave Ras najbolje ilustruju ulomci keramičkih posuda, koji istovremeno čine i

najbrojnije arheološke nalaze. Od oko 25.000 fragmenata koji potiču iz srednjevekovnih slojeva, oblik se mogao odrediti za oko 20.000 [1,2]. Među posudama najviše je kuhinjskih lonaca, različitih po veličini, dok je broj trpeznih sudova (krčaga i zdela), kao i amfora – sudova za prenos ulja i vina, znatno manji.

Da bi odredili regionalno, kao i radioničko poreklo keramičkih posuda, arheolozi najčešće klasifikuju uzorke prema vidljivim tehnološkim odlikama (faktura i boja gline) i stilskim karakteristikama. Međutim, za precizna saznanja o poreklu keramike i tehnologiji izrade neophodni su objektivniji naučni dokazi. Detaljno poznavanje mikrohemijske i mikro-fizičke prirode arheoloških objekata je od neprocenjive važnosti, jer može da doprinese rasvetljavanju podataka o tehnikama izrade keramike, razmeni i trgovini, a posredno mogu biti rasvetljeni i mnogi socijalno-kulturni elementi. Pored toga, ova saznanja su neophodna pri nalaženju rešenja kod restauracije, konzervacije, datiranja i utvrđivanja autentičnosti u svetu umetnosti.

Cilj ovoga rada bio je da se ispita mineraloški i hemijski sastav keramičkih ulomaka otkrivenih prilikom istraživanja tvrđave Ras primenom više fizičko-hemijskih metoda, kako bi se dobili podaci o tehnologiji pečenja keramike, pigmentima korišćenim za dekoraciju, poreklu nađene keramike i tako dopunili nalazi arheologa, a posredno i saznanja o trgovačkim putevima i stepenu civilizacijskog razvoja društva srednjevekovne Srbije.

Uzorke sačinjavaju ulomci zdela, tanjira, krčaga i bokala, kod kojih je preko površine naneta glazura. Među njima se razlikuje nekoliko vrsta uzoraka: jednobojno gledosane posude, posude oslikane pigmentima preko belog premaza, engobe, posude ukrašene tehnikom urezivanja (tzv. sgrafito) i posude

\*Rad saopšten na skupu "Šesti seminar mladih istraživača", Beograd, 24.–26. decembar 2007.

Adresa autora: N. Zindović, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12, 11158 Beograd, Srbija

E-mail: maja.z@sezampro.yu

Rad primljen: Decembar 24, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 25, 2008.

ukrašene tehnikom udubljene pozadine tj. uklanjanja polja (tzv. champleve).

Budući da je kod nas sistematski multidisciplinarni pristup ispitivanja arheoloških nalaza na samom početku, rezultati ovih istraživanja, uz ostale slične, mogli bi da pomognu u izgradnji buduće nacionalne baze podataka, o kulturnom nasleđu, koja bi se kasnije mogla povezati i u regionalnu bazu podataka.

## EKSPERIMENTALNI RAD

Veliki broj keramičkih uzoraka nadenih tokom sistematskog iskopavanja nalazišta Ras, omogućili su dobar izbor uzoraka kako za nedestruktivnu tako i za destruktivnu analizu. Multidisciplinarnim metodama ispitivano je 20 arheoloških uzoraka grnčarije.

Optička metalografska mikroskopija korišćena je da se dobiju prvi podaci o kvalitetu keramike, pri čemu je korišćen mikroskop Olympus U-RFL-T sa filtrima U-MWUS3 i U-MWBS3. Pomoću bele svetlosti posmatra se polirani poprečni presek uzorka sa uvećanjem do 200 puta. Mikroskop je povezan sa foto aparatom i kompjuterom, a analiza snimaka omogućava da se dobiju mikrofizički podaci o uzorku.

Infracrveni spektri (FT-IC) su snimani spektrometrom Nicolet 6700 korišćenjem tehnike KBr pastile. Ova metoda je veoma pogodna s obzirom na izuzetno malu količinu uzorka (1–2 mg) koja je potrebna za analizu, pa se može smatrati i nedestruktivnom metodom analize. Spektri su snimani u oblasti od 4000 do 400  $\text{cm}^{-1}$ .

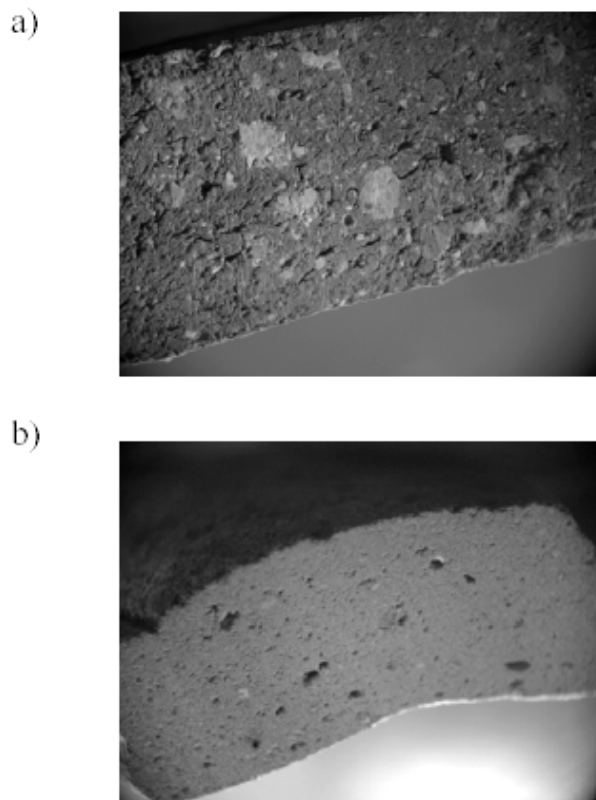
Energetski disperzivnom rendgenskom fluorescentnom spektrometrijom (EDXRF) su ispitivani različiti delovi fragmenata, kako oni sa glazurom tako i telo keramike. Korišćen je Canberra EDXRF spektrometar sa Si(Li) poluprovodničkim detektorom i izvorom  $^{109}\text{Cd}$ , 20 keV. Snimanje je vršeno 1200 s. Metoda analize je nedestruktivna, tj. primenjena je na čitave uzorke.

## PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Među uzorcima keramike koji su ispitivani, za analizu su izabrani uglavnom uzorci stonke keramike. Već naznačenim metodama ispitivano je telo kerami-



Slika 1. Reprezentativni uzorci keramike nalazišta Ras  
Figure 1. Representative samples of ceramics from excavation site Ras



Slika 2. Optičke slike preseka uzoraka predstavnika (a) prve i (b) druge grupe  
Figure 2. Cross sections of samples representing (a) group 1 and (b) group 2

ke, glazura i ornamentika. Nekoliko izabranih uzoraka keramike Ras dati su na slici 1.

Metalografskim mikroskopom ispitivani su poprečni preseki ulomaka keramike. Analiza optičkih slika poprečnog preseka uzorka (slika 2), potvrdila je da se radi o dve vrste keramike. Prvu grupu čine uzorci napravljeni od slabo prečišćene gline sa šupljina, jasno vidljivim zrnima kalcita i nehomogeno obojeni, što sve ukazuje na brzo i nekompletno pečenje. Drugu grupu uzoraka čini sitnozrna, dobro prečišćena, homogena i pažljivo pečena keramika.

U ovom radu mineraloški sastav uzoraka određen je primenom FT-IC spektroskopije. U cilju potpune identifikacije prisutnih minerala bilo je potrebno izvršiti dekonvoluciju složene trake na oko 1000  $\text{cm}^{-1}$ , a onda je prema standardnim spektrima minerala [3] izvršena njihova identifikacija i dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 1.

Sem traka oko 1000 i 460  $\text{cm}^{-1}$ , već diskutovanih u svim IC spektrima evidentne su i trake na oko 2921 i 2851  $\text{cm}^{-1}$  koje odgovaraju istežućim vibracijama organskih jedinjenja, a potiču od tragova hrane koja je u posudama držana. U spektrima se vide i trake OH vibracija vode i to istežućih na oko 3400  $\text{cm}^{-1}$  i na 1640  $\text{cm}^{-1}$  savijajućih vibracija [4].

Tabela 1. Minerali identifikovani u ispitivanim uzrocima  
Table 1. Minerals identified in investigated samples

Minerali	RAS-1	RAS-5	RAS-6	RAS-9	RAS-11	RAS-17
Kvarc	+++	+	+	+++	+	+++
Muscovit	+	+	+	+	Tr	Tr
Feldspat	-	+	+	-	-	-
Ortoklas	+	+	+	+	+	+
Anortit	-	-	-	+	-	+
Dolomit	-	-	-	-	-	Tr
Hemeatit	-	-	+	-	-	-
Gelenit	-	-	-	-	+	-
Kalcit	+	Tr	+++	-	Tr	-
Ilit	+	+	-	-	-	-
Kaolin	-	-	-	-	-	+
Maontmori-lonit	Tr	+	Tr	-	-	+
Diopsid	-	-	-	-	-	Tr

Prisustvo kvarca, feldspata, ilita i kalcita ukazuje na temperature pečenja keramike u opsegu 700–800 °C, dok prisustvo anortita odgovara temperaturi pečenja od oko 900 °C, kao što je slučaj kod uzoraka RAS-9 i RAS-17. Prisustvo galenita u uzorku RAS-11 takođe ukazuje na višu temperaturu pečenja i verovatno drugačije poreklo, što nije u saglasnosti sa arheološkim nalazima [5].

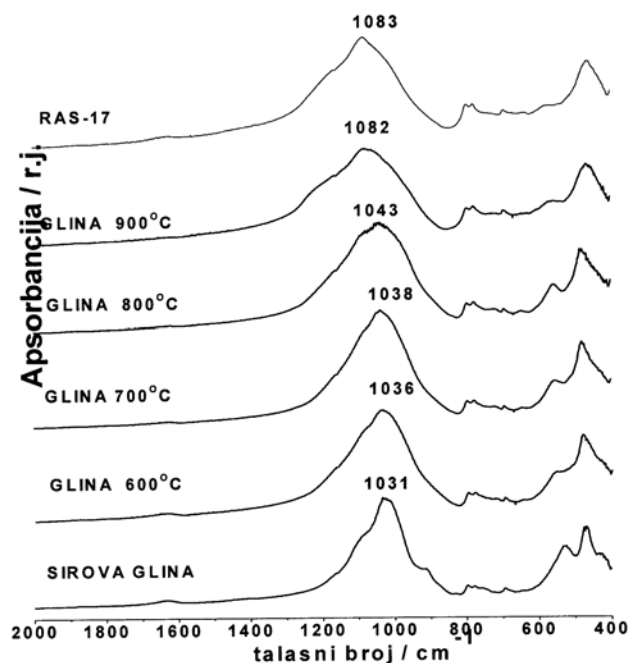
Temperature pečenja keramike određene su i primenom termalnih simulacija [6,7]. Za ovu svrhu korišćena je glina iz nalazišta koje je u blizini Starog Rasa, a čija je hemijska analiza pokazala sličan sastav sa analiziranim uzorcima. Uzorci sirove gline pečeni su šest časova na različitim temperaturama u vazduhu. Analiza IC spektara pečene gline ukazuje na strukturne promene koje se dešavaju pri njenom temperaturskom tretmanu. Položaj i širina Si–O istežuće i savijajuće trake u IC spektru zagrevanog sirovog materijala je funkcija temperature pečenja. Traka istežuće vibracije se širi i progresivno pomera od 1030  $\text{cm}^{-1}$  prema većim frekvencijama. Ove promene se mogu objasniti razaranjem minerala sirove gline, formiranjem amorfnih faza i kristalizacijom novih minerala sa porastom temperature, a što je u vezi sa polimerizacijom  $\text{SiO}_4$  tetraedara na višim temperaturama.

IC spektri gline pečene na različitim temperaturama prikazani su na slici 3.

Poređenjem položaja Si–O istežućih vibracija u zagrevanoj glini i u analiziranim uzorcima određene su temperature pečenja uzoraka keramike. Raspodela ispitivanih uzoraka prema temperaturama pečenja prikazana je na slici 4.

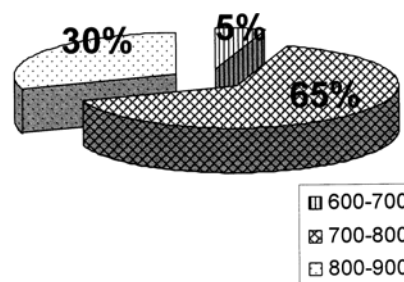
Kao što se vidi temperatura pečenja najvećeg broja uzoraka je između 700 i 800 °C. Minerološki sastav uzoraka ove grupe je sličan, bez prisustva visokotemperaturnih minerala.

Manja grupa uzoraka ima temperaturu pečenja između 800 i 900 °C i saglasno tome minerološki sas-



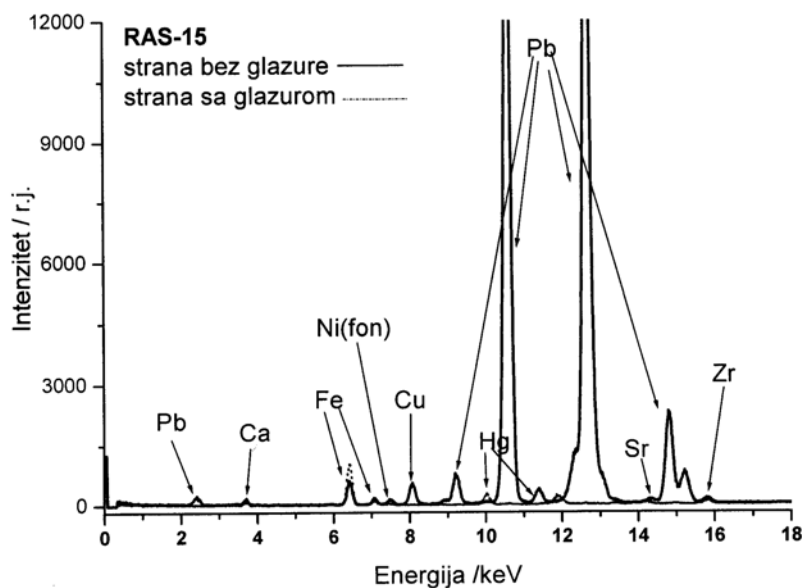
Slika 3. IC spektri sirove gline i gline pečene na 600, 700, 800 i 900 °C i uzorka RAS-17

Figure 3. IR spectra of raw clay and clay fired at 600, 700, 800 and 900 °C and sample RAS-17



Slika 4. Procentualna raspodela ispitivanih uzoraka po temperaturama pečenja

Figure 4. Percentage distribution of investigated samples according to the firing temperature



Slika 5. EDXRF spektri uzorka RAS-15 (strana bez glazure i strana sa glazurom)  
Figure 5. EDXRF spectra of sample RAS-15 (side without glaze and side with glaze)

tav koji karakteriše prisustvo anortita ili gelenita, visokotemperaturnih minerala.

Svi ovi rezultati potvrđuju pretpostavke arheološke analize da su uzorci nađeni na lokalitetu tvrđave Ras uvoznog porekla i ranijeg perioda, iz XI i XII veka. Manji broj uzoraka nađenih na obližnjem lokalitetu Reljina Gradina su lokalne proizvodnje iz kasnijeg perioda, tj. iz XV veka.

Ispitivanja površinskog sloja, odnosno glazure ulomaka izvršeno je korišćenjem EDXRF spektrometrije, a pokazuju da je glavni sastojak glazure olovo koje verovatno potiče od  $PbCO_3$ , bele olovne rude-cerusita koja se koristila kao beli pigment za ukrašavanje. Neke od glazura sadrže Cu, Ca, Fe. Cu je osnovna komponenta zelene glazure, a verovatno odgovara baznom karbonatu bakra, dok se Ca nalazi u glazuri kao beli pigment, a potiče iz  $CaCO_3$ . Za Fe se vezuje smeđa boja glazure koja potiče od hematita koji se često koristio kao prirodni pigment. Fe u EDXRF spektrima može da potiče i iz tela keramike, pošto je sama glazura veoma tanka.

Pored nabrojanih elemenata u glazuri, u manjim količinama nađeni su: K, Rb, Sr, Y, Zr, Mn, Ti i neki drugi elementi u tragovima. Neki uzorci sadržavali su i C, koji najverovatnije potiče od ugljenisane organske materije. U uzorku RAS-15 (slika 5), nađena je živa koja najverovatnije potiče od trgova krema koje su se koristile za ulepšavanje, a držane su u odgovarajućim keramičkim posudama.

## ZAKLJUČAK

U radu je ispitivano 20 uzoraka keramike Ras. Ispitivanja su pokazala da se uzorci nađeni na lokalitetu tvrđave Ras mogu grupisati u keramike pečene na nižoj temperaturi, tj. od 700 °C do 800 °C (65%

uzoraka) i keramike pečene na višoj temperaturi, tj. od 800 °C do 900 °C (30% uzoraka).

Određen je mineraloški sastav svih uzoraka na osnovu analize IC spektara. Dobijeni rezultati mineraloškog sastava, temperature pečenja i kvaliteta keramike potvrđuju neke od arheoloških hipoteza. Ispitivanja su pokazala da se radi uglavnom o uvezanoj keramici. Većina uzoraka je izrađena od fino prečišćene, sitnozrne i pažljivo pečene keramike na nižoj temperaturi. Ovo je u saglasnosti sa nalazima arheologa prema kojima se na osnovu oblika, načina ukrašavanja, fature i kvaliteta pečenja može zaključiti da nađeni delovi posuda imaju blisku paralelu sa materijalom XII veka iz Atinske oblasti, kao i sličnim posudama iz Korinta i Sparte.

Uzorci izrađeni od lošije prečišćene, nehomogene i krupnozrne keramike, pečene na višim temperaturama potiču sa nalazišta Reljina Gradina (koje je u okviru Starog Rasa) i prema arheološkim nalazima i fizičko-hemijskim ispitivanjima pripadaju drugom periodu i verovatno su iz domaće proizvodnje.

XRF analizom dobijen je elementarni sastav glazure, gde se na osnovu prisustva određenih elemenata može odrediti pigment koji se koristio za ukrašavanje.

Rezultati dobijeni u ovom istraživanju mogu se iskoristiti za formiranje baze podataka o telu keramike, pigmentima i glazurama.

## ZAHVALNICA

Materijal se čuva u Muzeju Ras u Novom Pazaru. Zahvaljujemo Dragici Premović-Aleksić, muzejskom savetniku Muzeja Ras, na ustupljenim uzorcima, kao i Vesni Bikić, arheologu iz Arheološkog instituta SANU na korisnim diskusijama. Kolegi Veliboru Andriću se zahvaljujemo na snimanju XRF spektara.

## LITERATURA

- [1] M. Popović, *Tvrđava Ras*, Arheološki institut, Posebna izdanja **34** Beograd (1999).
- [2] M. Popović, *Recherches sur la Ceramique Byzantine*, Bull. Corresp. Hell., Suppl. XVIII (1989) str. 118.
- [3] V.C. Farmer, *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London (1974).
- [4] G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Zambonin, *Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery*, J. Cult. Herit. **3** (2002) 177–186.
- [5] J. Buxeda, I. Garrigos, H. Mommsen, A. Tsolakidou, *Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction*, Archaeometry **44** (2002) 187–198.
- [6] S. Shoval, *The firing temperature of a Persian-period pottery kiln at Tel Michal, Israel, estimated from the composition of its pottery*, J. Thermal Anal. **42** (1994) 175–185.
- [7] S. Shoval, P. Beck, *Thermo-FTIR spectroscopy analysis as a method of characterizing ancient ceramic technology*, J. Thermal Anal. Calor. **82** (2005) 609–616.

## SUMMARY

## INVESTIGATION OF MEDIEVAL CERAMICS FROM RAS BY PHYSICOCHEMICAL METHODS

(Scientific paper)

Nataša D. Zindović, Ljiljana S. Damjanović, Ivanka D. Holclajtner–Antunović, Ubavka B. Mioč, Danica Bajuk–Bogdanović  
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade

Although early medieval Serbian ceramic is well described by the archeologists and historians, knowledge of the Balkan ceramic production is still limited. Archaeometric study of ceramics provenance, technology of preparation and used pigments as well as influence of neighboring countries and specific characteristics of different workshops has never been performed so far. The detailed knowledge of the micro-chemical and micro-structural nature of an archaeological artifact is critical in finding solutions to problems of restoration, conservation, dating and authentication in the art world. In this work we present results of systematic investigation of pottery shards from archeological site Ras. The term Ras, which signifies both the fortress and the region encompassing the upper course of Raška River, used to be the center of the medieval Serbian state. Both the ceramic body and the polychromatic glaze of the artifacts were studied by a multianalytical approach combining optical microscopy (OM), FT-IR spectroscopy and X-ray fluorescence (XRF). Mineralogical composition of pottery shards has been determined combining results obtained by FT-IR spectroscopy, after deconvolution of the spectra, and XRPD analysis. Firing temperature has been estimated based on the mineralogical composition and positions of Si–O stretching ( $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ ) and banding ( $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ ) vibrations. Investigated samples have been classified into two groups based on the mineralogical composition, cross sections and firing temperature. Larger group consists of samples of fine-grained, homogeneous ceramics with firing temperatures below  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  which indicates imported products. Second, smaller group consists of inhomogeneous ceramics with firing temperatures between  $850$  and  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  produced in the domestic workshops. The obtained results will be used to build up a national database for the compositions of bodies, glazes and pigments.

Key words: Medieval ceramics • RAS • FT-IR spectroscopy • XRF • Firing temperature •

Ključne reči: Srednjevekovna keramika nalazišta Ras • Optička mikroskopija • FT-IC spektroskopija • XRF • Temperatura pečenja •