

SNEŽANA S. ČUGALJ
LJILJANA S. DAMJANOVIĆ
IVANKA D.
HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ
UBAVKA B. MIOČ

Fakultet za fizičku hemiju,
Univerzitet u Beogradu, Beograd

NAUČNI RAD

666.3"04/14"(497.11*Novo
Brdo):543.5

FIZIČKOHEMIJSKO ISPITIVANJE SREDNJEVEKOVNE KERAMIKE SA LOKALITETA NOVO BRDO*

Da bi klasifikovali keramičke fragmente, arheolozi se uglavnom oslanjaju na njihove fizičke karakteristike: stil i dekoraciju predmeta. Radi objektivnijeg pristupa određivanju porekla i tačnijeg datiranja neophodan je multidisciplinarni pristup ispitivanju keramike. U ovom radu korišćene su rendgenska fluorescentna analiza (XRF), FT-IC spektroskopija i difrakcija rendgenskog zračenja na kristalnom prahu (XRPD) za ispitivanje 27 uzoraka srednjevekovne keramike koji potiču sa arheološkog nalazišta Novo Brdo. Korišćenjem navedenih eksperimentalnih tehnika bilo je moguće definisati sastav i tehnologiju pečenja ove keramike proizvedene u domaćim radionicama. Nađeno je da su temperature pečenja bile između 800 i 900 °C. Dobijeni rezultati poslužiće da se dopuni nacionalna baza podataka o srednjevekovnoj keramici i poveže sa bazom podataka za region Balkana.

Arheolozi imaju za cilj da rekonstruišu i razumeju na koji način su ljudi živeli u prošlosti i kako su interagovali sa svojim prirodnim i društvenim okruženjem. Keramički predmeti dobijeni tretiranjem u vatri (na visokim temperaturama) ukazuju na primenu različitih tehnologija u određenoj epohi. Takođe, oni svedoče i o stepenu razvoja društva. Različiti tehnološki postupci mogu da dovedu do istog vizuelnog utiska, što je tradicionalno korišćeno od strane arheologa/istoričara za klasifikaciju umetničkih predmeta, dok poznavanje hemijskog i mineralogičkog sastava keramike omogućava da se precizno odredi njeno poreklo i način izrade. Hemijski sastav pre svega zavisi od sirove gline koju grnčari koriste u svom radu, dok je mineralogički sastav određen polaznim sastavom, ali i tehnologijom pečenja, jer su minerali "otisci prsta" stabilnih i metasabilnih faza koje nastaju u toku procesa pečenja [1]. Na osnovu toga moguće je rekonstruisati tehnologiju pečenja stare keramike.

Dakle, mineralogički sastav keramike zavisi od temperature na kojoj je pečena [2–7]. Eksperimentalna tehnika koja se uobičajeno koristi za procenu temperature pečenja je difrakcija X-zračenja na kristalnom prahu (XRPD), na osnovu koje se vrši identifikacija minerala prisutnih u pečenoj keramici koji nastaju razaranjem polaznog materijala i kristalizacijom novih minerala. Međutim, XRPD analiza je ograničena na određivanje samo kristalnih minerala. Za razliku od XRPD analize, FT-IC spektroskopija

omogućava uspešnu identifikaciju promena kako u amorfnim tako i u kristalnim fazama pečenih glina u funkciji temperature pečenja [8–11].

Predmet istraživanja u ovom radu su uzorci keramike koja potiče sa lokaliteta Novo Brdo, koje se nalazi 20 km istočno od Prištine. U srednjem veku Novo Brdo je bio rudarski centar koji je u jednom trenutku imao oko 40.000 stanovnika. Tokom vladavine kralja Milutina (1281–1321), malo rudarsko naselje je postalo najveći centar i raskrsnica tadašnje Evrope. Novo Brdo je bilo na dobro razvijenoj mreži puteva, iako je nastalo u planinskom predelu. Takođe je bilo multietnički grad u kome su živeli Srbi, Sasi, Grci, Jevreji, Albanci, Kotorani i Dubrovčani. Pored rudarstva i zanimanja koja su pratila ovu delatnost, stanovništvo ove varoši se bavilo i drugim zanatima među kojima je bilo i grnčarstvo. Arheološkim istraživanjima nalazišta Novo Brdo pronađena je velika količina raznovrsne keramike lokalne proizvodnje. Za razvoj grnčarstva u ovoj oblasti postojali su veoma povoljni uslovi: rudno bogatstvo mangana, srebra, bakra, olova i gvozdene rude, koji su omogućavali izradu raznovrsnih glazura. Nađeni su različiti oblici kako trpezne tako i keramike za svakodnevnu upotrebu koje upotpunjuju oblici tehničke keramike. Najveći broj čine fragmenti keramičkih zdela i lonaca, zatim bokali, kupe, apotekarske posude, tanjiri, buklije. Veliki broj nađenih fragmenata (oko 10.000) nudi dovoljan izbor uzoraka za destruktivnu kao i za nedestruktivnu analizu.

U ovom radu ispitivano je 27 uzoraka keramike sa nalazišta Novo Brdo korišćenjem rendgenske fluorescentne analiza (XRF), FT-IC spektroskopije i difrakcije rendgenskog zračenja na kristalnom prahu (XRPD) radi određivanja sastava keramike i tehnologije pečenja.

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

Adresa autora: S. Čugalj, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Studentski trg 12, 11000 Beograd, Srbija

E-mail: snex_ffh@yahoo.com

Rad primljen: Decembar 15, 2007.

Rad prihvaćen: Februar 26, 2008.

EKSPERIMENTALNI RAD

27 uzoraka keramičkih fragmenata (delovi zdebla, tanjira i lonaca) sa lokaliteta Novo Brdo dobijeno je od Narodnog muzeja u Beogradu. Svi uzorci ispitivani su sledećim metodama fizičko-hemijske analize.

Poprečni preseki tela keramike snimljeni su korišćenjem OLIMPUS BX51M metalurškog mikroskopa sa UV lampom OLIMPUS U-RFL-T i filterima U-MWUS3 i U-MWBS3. Dobijena su uvećanja do 200 puta.

FT-IC spektri snimljeni su na Nicolet 6700 FT-IC Thermo Scientific spektrofotometru, KBr tehnikom, u opsegu od 2000 do 400 cm^{-1} , sa rezolucijom od 2 cm^{-1} . Dekonvolucija FTIC spektara vršena je korišćenjem softverskog paketa PeakFitTM version 4.0, SPSS Inc., u opsegu od 850 do 1350 cm^{-1} .

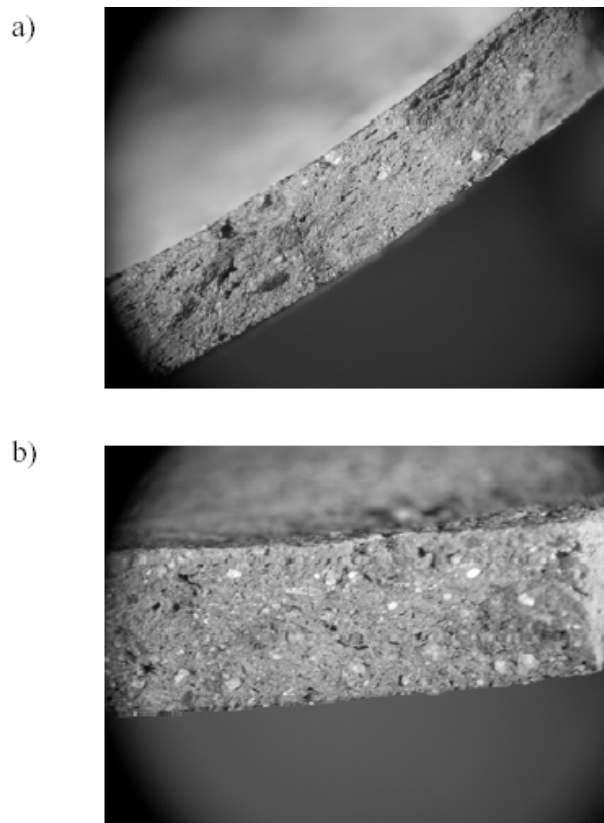
Difraktogrami X-zračenja snimani su na sobnoj temperaturi na Philips PW-1710 difraktometaru. Pri radu je korišćeno zračenje Cu-K α linije talasne dužine 1,54178 Å. Električno polje između katode i Cu-anode u cevi je bilo definisano naponom $U = 40 \text{ kV}$ i jačinom struje $I = 35 \text{ mA}$. Impulsi su beleženi digitalno. Difrakcioni podaci su prikupljeni od 4 do 65° 2 θ , sa korakom od 0,02° i vremenom zadržavanja na svakom koraku od 0,5 s.

Energetski disperzivna rendgenska fluorescencna analiza (EDXRF) izvršena je korišćenjem Canberra EDXRF spektrometra, sa Si(Li) poluprovodničkim detektorom i ¹⁰⁹Cd kao radioizotopskim izvorom ekscitacionog zračenja.

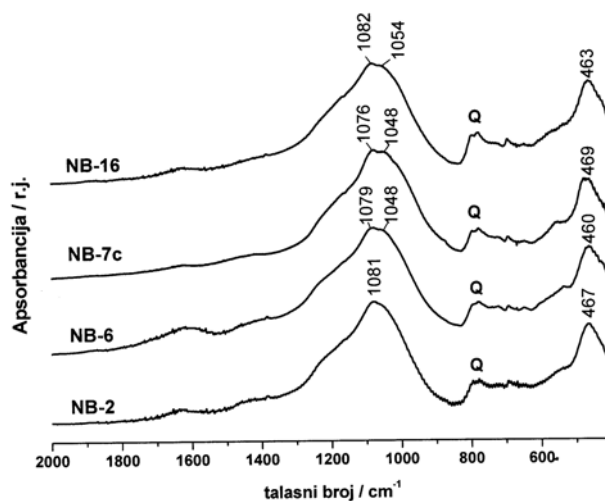
PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Na poprečnim presecima reprezentativnih uzoraka koji su prikazani na slici 1, jasno se može videti da je ispitivana keramika pravljena od slabo obrađene gline. Zbog toga je prisutan veliki broj šupljina koje su jasno uočljive, a posledica su brzog i nepotpunog pečenja keramike. Takođe, na slikama je moguće uočiti i prisustvo zrnaca kalcita, CaCO₃.

Na osnovu sličnosti dobijenih FT-IC spektara, svih 27 ispitivanih uzoraka svrstano je u jednu grupu. Na slici 2, prikazani su FT-IC spektri reprezentativnih uzoraka ispitivane keramike. Kvarc je prisutan u svim ispitivanim uzorcima što se može zaključiti na osnovu karakterističnog dubleta na 779 i 797 cm^{-1} . U svim spektrima dominira široka traka na oko 1080 cm^{-1} koja potiče od Si-O istežućih vibracija kvarca i alumosilikatnih minerala koji su konsituenti keramike. Na oko 460 cm^{-1} nalazi se traka koja potiče od Si-O deformacionih vibracija. Poznato je da položaji i širina traka u FTIC spektrima koje potiču od Si-O istežućih i deformacionih vibracija zavise od temperature pečenja keramike [8,9]. Na temperaturi pečenja gline od 800 °C Si-O istežuća traka se cepa na dve trake, na oko



Slika 1. Poprečni preseki uzorka (a) NB-1 i (b) NB-8
Figure 1. Cross sections of samples (a) NB-1 and (b) NB-8



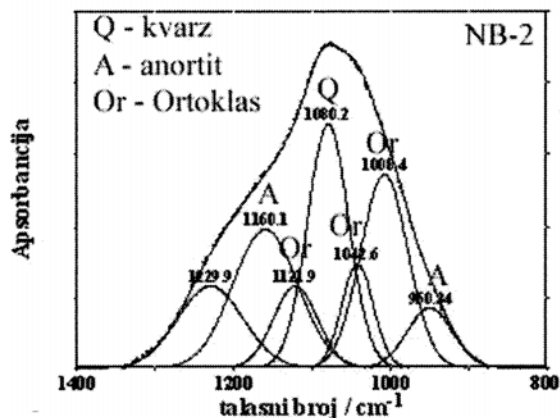
Slika 2. FT-IC spektri reprezentativnih uzoraka keramike
Figure 2. FT-IR spectra of representative ceramics samples

1050 i 1078 cm^{-1} , a na 900 °C Si-O istežuća traka se javlja na oko 1082 cm^{-1} bez cepanja [8].

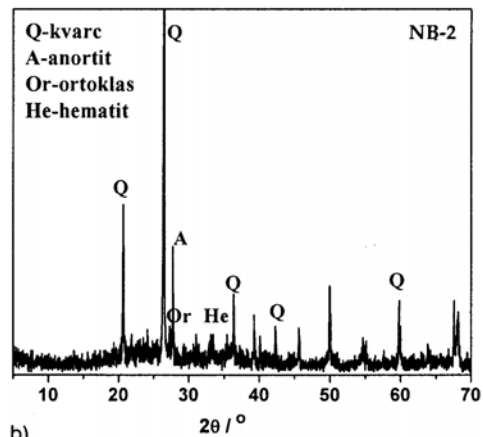
Detektovani položaji traka Si-O istežućih i deformacionih vibracija u FT-IC spektrima ispitivanih uzorka ukazuju da su temperature pečenja bile između 800 i 900 °C.

S obzirom na složen sastav ispitivanih uzoraka, da bi se na osnovu FT-IC spektara izvršila identifikacija prisutnih minerala bilo je neophodno izvršiti dekonvoluciju trake Si-O istežućih vibracija. Odabrani primeri su prikazani na slikama 3a, 4a i 5a.

Difraktogrami odabranih uzoraka ispitivane keramike prikazani su na slikama 3b, 4b i 5b. XRPD analiza tela keramike ukazuje da su kvarc (SiO_2), ortoklas ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$), anortit ($\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$), kalcit (CaCO_3) i muskovit glavni konstituenti ispitivanih



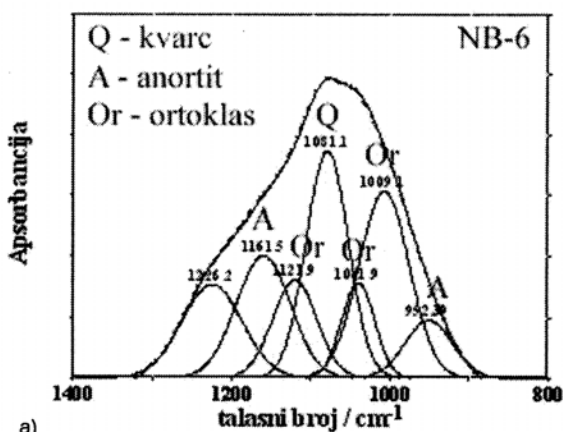
a)



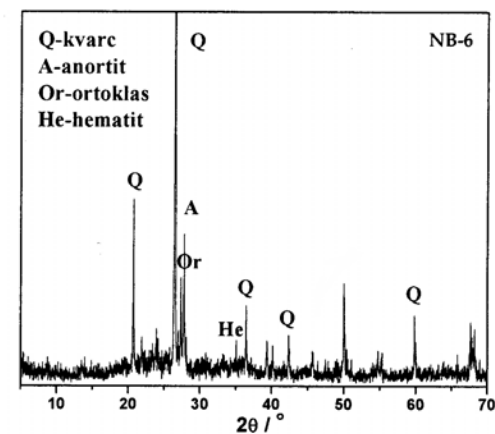
b)

Slika 3. (a) Rezultati dekonvolucije FT-IC spektra i (b) difraktogram uzorka NB-2 (naznačeni su identifikovani minerali)

Figure 3. (a) Deconvoluted FT-IR spectrum and (b) diffractogram of sample NB-2 (identified minerals are marked on figures)



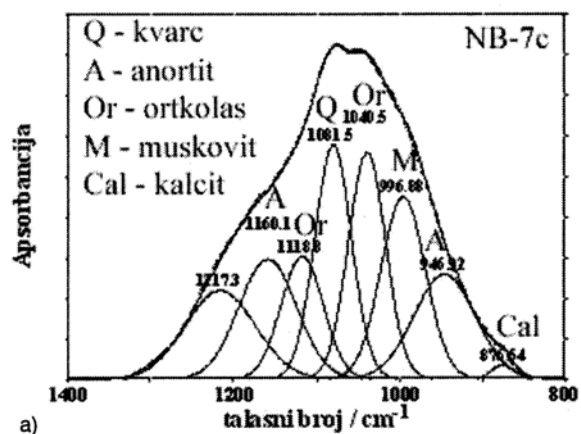
a)



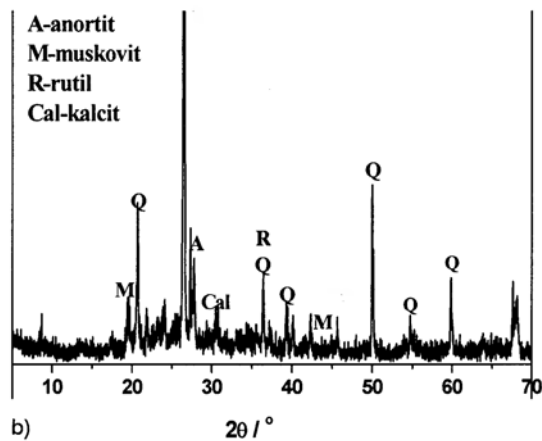
b)

Slika 4. (a) Rezultati dekonvolucije FT-IC spektra i (b) difraktogram uzorka NB-6 (naznačeni su identifikovani minerali)

Figure 4. (a) Deconvoluted FT-IR spectrum and (b) diffractogram of sample NB-6 (identified minerals are marked on figures)



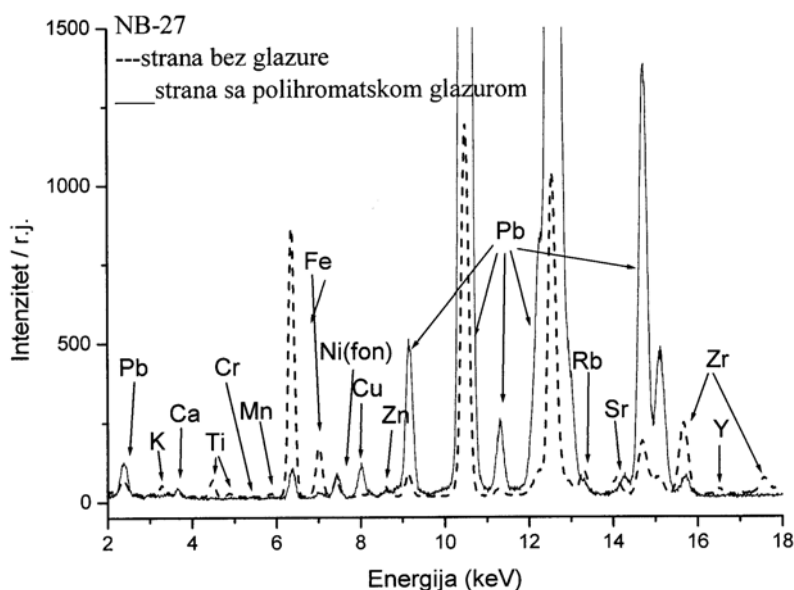
a)



b)

Slika 5. (a) Rezultati dekonvolucije FTIC spektra i (b) difraktogram uzorka NB-7c (naznačeni su identifikovani minerali)

Figure 5. (a) Deconvoluted FT-IR spectrum and (b) diffractogram of sample NB-7c (identified minerals are marked on figures)



Slika 6. EDXRF spektri uzorka NB-27 (strana bez glazure i strana sa glazurom)
Figure 6. EDXRF spectra of sample NB-27 (side without glaze and side with glaze)

uzoraka. Hematit nije detektovan prilikom dekonvolucije FT-IC spektara jer se karakteristične trake za ovaj mineral nalaze u opsegu ispod 500 cm^{-1} . Ovaj mineraloški sastav ukazuje da su temperature pečenja keramike bile u opsegu $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Takođe, hematit detektovan XRPD analizom ukazuje da je proces pečenja vršen u oksidacionoj atmosferi, jer hematit nastaje u toku pečenja keramike samo ukoliko se proces odvija u oksidacionoj atmosferi [1].

Na osnovu EDXRF analize utvrđen je elementni sastav tela i glazure ispitivane keramike. XRF spektri tela keramike i glazure reprezentativnog uzorka NB-27 prikazni su na slici 6. Uzorci su snimljeni bez prethodne pripreme. Na osnovu kvalitativne analize, utvrđeno je prisustvo gvožđa u svim slojevima keramike, što ukazuje na činjenicu da je korišćena gvožđem bogata glina prilikom izrade. Kod glazura zelene boje utvrđeno je prisustvo Cu, na braon delovima je detektovano Fe, dok je na belim delovima glazure detektovano Pb i Ca. Takođe je utvrđeno i prisustvo rubidijuma, itrijuma, stroncijuma i cirkonijuma. Odnos u kojem su zastupljeni ovi elementi u keramici, može ukazati na njeno geografsko poreklo.

ZAKLJUČAK

Na osnovu mineraloškog sastava utvrđeno je da je temperatura pečenja ispitivane keramike sa nalazišta Novo Brdo bila u opsegu $800\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Prisustvo hematita ukazuje da se proces pečenja odvijao u oksidacionoj atmosferi. Određena temperatura pečenja i kvalitet keramike uz arheološka saznanja ukazuju da ispitivana keramika potiče iz domaćih radionica. Rezultati dobijeni u ovom radu će biti iskorišćeni za dopunu nacionalne baze podataka. Takođe, cilj je

povezivanje nacionalne baze podataka sa bazom podataka za region Balkana.

ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Veliboru Andriću iz Instituta za nuklearne nauke Vinča i arheologu Nataši Cerović iz Narodnog muzeja u Beogradu.

LITERATURA

- [1] G.E. De Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, P.G. Yambonin, Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, *J. Cult. Heritage* **3** (2002) 177–186.
- [2] J. Buxeda, I. Garrigós, H. Mommse, A. Tzolakidou, Alterations of Na, K and Rb concentrations in Mycenaean pottery and a proposed explanation using X-ray diffraction, *Archaeometry* **44** (2002) 187–198.
- [3] L. Martini, C. Mazzoli, L. Nodari, U. Russo, Second Iron Age grey pottery from Este (northeastern Italy): study of provenance and technology, *Appl. Clay Sci.* **29** (2005) 31–44.
- [4] G. Cultrone, C. Rodriguez-Navarro, E. Sebastian, O. Cazalla, M.J. de la Torre, Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing, *Eur. J. Mineral.* **13** (2001) 621–634.
- [5] B. Moroni, C. Conti, Technological features of Renaissance pottery from Deruta (Umbria, Italy): An experimental study, *Appl. Clay Sci.* **33** (2006) 230–246.
- [6] M.P. Casaletto, G. Chiozzini, T. De Caro, G.M. Ingo, A multi-analytical investigation on medieval pottery from Caltagirone (Sicily, Italy), *Surf. Interface Anal.* **38** (2006) 364–368.
- [7] Y. Maniatis, M.S. Tites, *J. Arch. Sci.* **8** (1981) 59–68.
- [8] S. Shoval, The firing temperature of a Persian-period pottery kiln at Tel Michal, Israel, estimated from the composition of its pottery, *J. Therm. Anal.* **42** (1994) 175–185.
- [9] S. Shoval, The burning temperature of a Persian-period pottery kiln at Tel Michal, Israel, estimated from

- the composition of slag-like material formed in its wall, *J. Therm. Anal.* **39** (1993) 1157–1168.
- [10] S. Shoval, Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics, *Opti. Mater.* **24** (2003) 117–122.
- [11] D. Barilaro, G. Barone, V. Crupi, M.G. Donato, D. Majolino, G. Messina, R. Ponterio, Spectroscopic techniques applied to the characterization of decorated potteries from Caltagirone (Sicily, Italy), *J. Mol. Struct.* **744–747** (2005) 827–831.

SUMMARY

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF MEDIEVAL CERAMICS FROM EXCAVATION SITE NOVO BRDO

(Scientific paper)

Snežana S. Čugalj, Ljiljana S. Damjanović, Ivanka D. Holclajtner–Antunović, Ubavka B. Mioč
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade, Belgrade

Artefacts produced or treated at high temperatures provide information about manufacturing techniques. Well preserved ceramic objects are therefore excellent chronological markers as well as general markers of society development. In order to determine provenance of pottery fragments, archaeologists classify samples according to their physical characteristics, decoration and aesthetic style. However, a more objective multidisciplinary approach, based on undoubted results, is necessary to complete this study. In this work we have investigated 27 samples of medieval ceramics from excavation site Novo Brdo, using X-ray fluorescence (XRF), FTIR spectroscopy and X-ray powder diffraction (XRPD). Novo Brdo was large and rich mining and trading center of Serbia in XIV and XV century. A large number of ceramic samples found during the systematic excavation of this archaeological site allow good choice of samples for both destructive and nondestructive analysis. Combining results obtained by different experimental techniques, i.e. by FT-IR spectroscopy, after deconvolution of the spectra, and XRPD analysis, we have determined mineralogical composition and technology of production of investigated pottery. Estimated temperature of firing ranged from 800 to 900 °C, which is in agreement with the presence of high-temperature minerals like gehlenite and anorthite. Firing was performed in the oxidation atmosphere since hematite, which is formed only in oxidation atmosphere, is detected in all investigated samples. Cross sections showed presence of defects and inhomogeneity of investigated ceramic, which indicates fast and uncomplete firing procedure. All these findings indicate that investigated pottery was produced in the domestic workshops. The obtained results will be used to build up the National database for medieval ceramics as well as the database for the Balkan region.

Key words: Ceramics • Mineralogical composition • FTIR spectroscopy • XRPD • Firing temperature •

Ključne reči: Keramika • Mineraloški sastav • XRPD • FTIC spektroskopija • Temperatura pečenja •