

IV 8763

Universitatea „Dunărea de Jos” Galați
Școala Doctorală a Facultății de Științe și Mediu
Domeniul: INGINERIE INDUSTRIALĂ



**CARACTERIZAREA ȘI IDENTIFICAREA
UNOR PIGMENȚI UTILIZAȚI LA
CERAMICA DECORATIVĂ DE PATRIMONIU**

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

**Conducător de doctorat,
Prof. dr. Mirela Praisler**

**Doctorand,
Daniela-Afrodita Florea (Boldea)**

**Galați
2012**



269160



Către

CG132/20.09.2012

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de _____, ora _____, în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “CARACTERIZAREA ȘI IDENTIFICAREA UNOR PIGMENȚI UTILIZAȚI LA CERAMICA DECORATIVĂ DE PATRIMONIU”, elaborată de domnul/doamna FLOREA DANIELA-AFRODITA(BOLDEA), în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Mirela PRAISLER
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Gheorghe NAGÎT
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Remus ZĂGAN
Universitatea “Ovidius” din Constanța
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Luminița MORARU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr.47, Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECT

Prof.univ.dr.ing. Iulian BÎRSAN





Către

CG132/20.09.2012

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de _____, ora _____, în _____, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **“CARACTERIZAREA ȘI IDENTIFICAREA UNOR PIGMENȚI UTILIZAȚI LA CERAMICA DECORATIVĂ DE PATRIMONIU”**, elaborată de domnul/doamna **FLOREA DANIELA-AFRODITA(BOLDEA)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Mirela PRAISLER
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Gheorghe NAGÎT
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Remus ZĂGAN
Universitatea “Ovidius” din Constanța
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.ing. Luminița MORARU
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr.47, Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECT

Prof.univ.dr.ing. Iulian BÎRSAN



[Handwritten signature]



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



OPSDRU



Studiile experimentale descrise în această teză au fost efectuate în:

- 1. M2ADL – „Microchemistry & Microscopy Art Diagnostic Laboratory”,
Universitatea Bologna, campus Ravenna, Italia.*
- 2. Departamentul de Fizica și Științele Pământului, Universitatea din Parma,
Italia.*
- 3. Departamentul de Științe Biologice, Geologice și de Mediu, Universitatea
Bologna, Italia.*

*Elaborarea acestei teze a fost realizată cu suportul financiar al proiectului
POSDRU cod 88/1.5/S/61445 – Eficientizarea activității studenților din cadrul
ciclului de studii doctorale – EFICIENT.*

LIȘTA CONTRIBUȚIILOR PERSONALE

Această teză se bazează pe următoarele publicații:

I. Articole în jurnale cotate ISI

1. **D.-A. Boldea** and M. Praisler, Petrographic characterization of painted Eneolithic ceramics, accepted for publication in *European Journal of Science and Theology*, Vol. 9, No. 2, 2013, ISSN 1841-0464 (tipărit), 1842-8517 (on-line).
2. **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and V. Minguzzi, Multi-technique characterisation of painted Eneolithic ceramics originating from Cucuteni (Romania), accepted for publication in *European Journal of Science and Theology*, 2013, ISSN 1841-0464 (tipărit), 1842-8517 (on-line).

II. Articole indexate BDI/B+

1. **D.-A. Boldea**, M. Quaranta, R. Mazzeo, and M. Praisler, Combining multi-spectral imaging and portable X-ray fluorescence for a non-invasive characterization of Cucuteni decorative ceramics. Implications for authentication studies, in *Interdisciplinarity Research in Archaeology. Proceedings of the First Arheoinvest Congress*, 10–11 June 2011, Iași, Romania, Edited by V. Cotiugă and Ș. Caliniuc, BAR International Series 2433, Oxford, Archaeopress, pp. 215 – 220, 2012, ISBN 978-1-4073-1032-9.
2. **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and R. Mazzeo, Cucuteni pottery characterisation by ATR-FTIR spectroscopy in the range 4000-100 cm^{-1} , *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year III (XXXIV), pp. 154 – 161, 2011, ISSN 2067-2071.
3. **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, E. Catelli, and R. Mazzeo, Pigment based identification of ancient ceramics by μ ATR-FTIR spectroscopy, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year III (XXXIV), pp. 162 – 166, 2011, ISSN 2067-2071.
4. **D.-A. Boldea** and M. Praisler, Physico – chemical techniques employed for the study of pigments used in the decorative ceramic of Heritage, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year II (XXXIII), No. 2, pp. 180 – 186, 2010, ISSN: 1844-9581.

5. **D.-A. Boldea** and M. Praisler, A study of some pigments employed in decoration of Cucuteni pottery, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year II (XXXIII), No. 2, pp. 187 – 190, 2010, ISSN: 1844-9581.

III. Participări la conferințe

1. **D.-A. Boldea**, M. Quaranta, R. Mazzeo, and M. Praisler, Combining multi-spectral imaging and portable X-ray fluorescence for a non-invasive characterization of Cucuteni decorative ceramics. Implications for authentication studies, at *First Arheoinvest Congress, Interdisciplinary Research in Archeology*, 10th – 11th June 2011, Iași, Romania.
2. **D.-A. Boldea** and M. Praisler, Characterization of natural mineral pigments used in decorative Neolithic ceramics at *The First PhD Student Symposium*, 7th – 8th December 2011 "Dunarea de Jos" University of Galati, Romania.
3. **D.-A. Boldea** and M. Praisler, Comparative study of spectroscopic techniques applied in the analysis of mineral pigments at *Second Arheoinvest Congress, Interdisciplinary Research in Archeology*, 7th – 9th June 2012, Iasi, Romania.
4. **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and V. Minguzzi, Petrographic Characterization of Painted Neolithic Ceramics, Oral presentation at *IVth European Symposium on Religious Art, Restoration and Conservation*, May 3-5, 2012, Iasi, Romania.
5. **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and V. Minguzzi, Multitechnique Characterization of Painted Neolithic Ceramics Originating from Cucuteni (Romania), Oral presentation at *IVth European Symposium on Religious Art, Restoration and Conservation*, May 3-5, 2012, Iasi, Romania.

LISTA NOTAȚIILOR ȘI ABREVIERILOR

Abreviere /acronim/simbol (denumirea în limba engleză)	Definiție/Semnificație
Archaeopolice	Sistem expert arheometric pentru combaterea inteligentă a traficului cu valori ale patrimoniului cultural-istoric.
AMC	Analizor multicanal
AS	Analiză de suprafață
ATR (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)	Reflexie totală atenuată
CCD (<i>Charge-Coupled Device</i>)	Detector electronic (un mic cip din siliciu)
CDP	Ceramica Decorativă de Patrimoniu
CsI	Iodură de cesiu
Cps (<i>counts per second</i>)	Număr de pulsuri pe secundă
DSD (<i>Detector Silicon Drift</i>)	Detector de siliciu cu drift
ED-XRF (<i>Energy Dispersive- X-ray fluorescence</i>)	Fluorescența de raze X - de energie dispersivă
ERI	Element de reflexie internă
FIR (<i>Far-InfraRed</i>)	Infraroșu îndepărtat
FT (<i>Fourier' Transform</i>)	Transformarea Fourier
IR (<i>Infrared</i>)	Infraroșu
KBr	Bromură de potasiu
M2ADL (<i>Microchemistry & Microscopy Art Diagnostic Laboratory</i>)	Laborator de microchimie și microscopie pentru diagnosticarea lucrărilor de artă
MIR (<i>Mid-InfraRed</i>)	Infraroșu mijlociu
NPM	Număr de puncte măsurate
np (<i>near pigment</i>)	Zonă aflată lângă decorul pigmentat
Patina	Depunere/crustificare care apare pe obiecte (în principal metalice) odată cu trecerea timpului
PE	Polietilenă
PET	Polietilenă tereftalat
PIXE (<i>Particle/Proton Induced X-ray Emission</i>)	Emisia de raze X indusă de particulă/proton
PLM (<i>Polarized Light Microscope</i>)	Microscopie în lumină polarizată
SEM-EDX (<i>Energy Dispersive X-ray analysis in the Scanning Electron Microscope</i>)	Microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie după energie
ST	Secțiune transversală
S/Z	Raport semnal/zgomot
SDTG	Sulfat deuterat de triglicină
TMC	Telură de mercur și cadmiu
XRD (<i>X-ray Diffraction</i>)	Difracția de raze X
XRF (<i>X-ray Fluorescence</i>)	Fluorescența de raze X
UV (<i>Ultraviolet</i>)	Ultraviolet
VIS (<i>Visible</i>)	Vizibil

Cuprins

Capitolul 1

Introducere	10
1.1 Descrierea problemei științifice investigate	10
1.2 Motivația cercetării pigmentilor folosiți la <i>CDP</i>	11
1.3 Scopul și obiectivele cercetării pigmentilor folosiți la <i>CDP</i>	11
1.4 Structura și tematica lucrării	12

Capitolul 2

Stadiul actual al cunoașterii pigmentilor de interes pentru <i>CDP</i>	14
2.1 Contextul arheologic al ceramicii culturii <i>Cucuteni</i>	14
2.2 Stadiul actual al investigării pigmentilor de interes pentru <i>CDP</i>	15

Capitolul 3

Metode moderne folosite în caracterizarea fizico-chimică și identificarea pigmentilor utilizați la <i>CDP</i>	17
3.1 Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier	17
3.1.1 Introducere	17
3.1.2 Teoria și principii de bază ale spectroscopiei IR	17
3.1.3 Instrumentația pentru spectroscopia FTIR	19
3.1.3.1 <i>Interferometre și interferograme</i>	20
3.1.3.2 <i>Optimizarea spectrometrului IR</i>	20
3.1.3.3 <i>Sursa de radiații</i>	20
3.1.3.4 <i>Divizorul de fascicule</i>	21
3.1.3.5 <i>Sistemul de detecție</i>	21
3.1.4 Avantajele și dezavantajele spectroscopiei FTIR	21
3.1.5 Tehnici de examinare a probelor de <i>CDP</i> în IR	22
3.1.5.1 <i>Spectroscopia de transmisie în IR</i>	23
3.1.5.2 <i>Spectroscopia ATR</i>	23
3.1.5.3 <i>Micro-spectroscopia în IR</i>	24
3.2 Analiza de fluorescență cu raze X	24

3.2.1	Introducere	24
3.2.2	Teoria și principii de bază ale fluorescenței cu raze X	25
3.2.3	Instrumentația XRF	25
3.2.3.1	<i>Optimizarea instrumentației XRF</i>	26
3.2.3.2	<i>Surse de raze X</i>	26
3.2.3.3	<i>Sistemul de detectare</i>	26
3.2.3.4	<i>Optica capilarelor</i>	27
3.2.3.5	<i>Sistemul de imagistică și de poziționare a probei</i>	27
3.2.3.6	<i>Software-ul de control și de manipulare a datelor</i>	27

Capitolul 4

Cercetări privind parametri fizico-chimici utilizați pentru analiza pigmentilor folosiți

la CDP	28	
4.1	Introducere	28
4.2	Pigmenți utilizați la CDP – prezentare generală	29
4.3	Pigmenți de oxid de fier	30
4.4	Caracterizarea instrumentală a pigmentilor	31
4.4.1	Microscopia optică	31
4.4.2	Microscopia electronică prin baleiaj (SEM)	31
4.4.3	Spectroscopia cu raze X	31
4.4.4	Spectroscopia FTIR	32

Capitolul 5

Contribuții proprii asupra principalilor pigmenți utilizați la ceramica decorativă din cultura Cucuteni

5.1	Introducere	34
5.2	Caracterizarea non-invazivă a ceramicii decorative de <i>Cucuteni</i> prin analiza fluorescenței de raze X	36
5.2.1	Introducere	36
5.2.2	Materialle și metode	36
5.2.2.1	<i>Probe</i>	36
5.2.2.2	<i>Instrumentația și măsurători</i>	37

5.2.2.3	<i>Combinarea analizei ED-XRF cu un sistem scanner multi-spectral de imagistică ...</i>	37
5.2.3	Rezultate și discuții	38
5.2.3.1	<i>Spectroscopia ED-XRF</i>	38
5.2.3.2	<i>Imagistica spectrală</i>	43
5.3	Investigarea prin spectroscopia FTIR a probelor de pigment și pastă de ceramică din cultura <i>Cucuteni</i>	44
5.3.1	Introducere	44
5.3.2	Spectroscopia macro-ATR-FTIR în regiunea 4000-100 cm ⁻¹	44
5.3.2.1	<i>Materiale și pregătirea probelor</i>	44
5.3.2.2	<i>Instrumentația și măsurători</i>	44
5.3.2.3	<i>Rezultate și discuții</i>	45
5.3.3	Spectroscopia μ-ATR-FTIR aplicată pe o probă de pigment roșu	46
5.3.3.1	<i>Materiale și pregătirea probei</i>	46
5.3.3.2	<i>Instrumentația și măsurători</i>	47
5.3.3.3	<i>Rezultate și discuții</i>	48
5.3.4	Spectroscopia FTIR prin transmisie	49
5.3.4.1	<i>Materiale și pregătirea probelor</i>	49
5.3.4.2	<i>Instrumentația și măsurători</i>	49
5.3.4.3	<i>Rezultate și discuții</i>	49
5.4	Investigarea microscopică a stratigrafiei probelor de ceramică pictată de <i>Cucuteni</i>	51
5.4.1	Introducere	51
5.4.2	Materiale și metode	52
5.4.2.1	<i>Pregătirea probelor</i>	52
5.4.2.2	<i>Microscopia în lumină polarizată</i>	52
5.4.3	Rezultate și discuții	52
Capitolul 6		
Concluzii generale și perspective viitoare		55
Bibliografie selectivă		59
Anexe		
Anexa 1	67
Anexa 2	70
Anexa 3	71

Capitolul 1

INTRODUCERE

1.1 DESCRIEREA PROBLEMEI ȘTIINȚIFICE INVESTIGATE

Investigarea științifică multi-tehnică a obiectelor arheologice de ceramică decorativă, valoroase din punct de vedere istoric și artistic pentru *Patrimoniul Cultural*, a câștigat din ce în ce mai multă importanță, datorită necesității obținerii de informații detaliate și utile în datare și autentificare, în studiile de proveniență și tehnologie, și mai ales în restaurarea și conservarea artefactelor [1-4]. Cu toate că, în domeniul *Ceramicii Decorative de Patrimoniu*¹ (CDP), timp de mai multe decenii, au fost aplicate cele mai moderne tehnici, progresele recente au permis o abordare analitică non-invazivă și non- sau micro-distructivă, cu evitarea prelevării de probe sau reducerea acesteia la minim, când datele experimentale sunt interpretate mai rapid și mai precis.

Analiza științifică a obiectelor de ceramică, inclusiv a pigmentilor folosiți la decorare, este utilă atât pentru o conservare adecvată cât și pentru identificarea falsurilor sau a zonelor vechi deja restaurate [5]. Acest lucru se realizează dacă se răspunde la întrebările: (1) De unde provin materiile prime pentru pasta de ceramică și decorare? (2) Unde a fost fabricat obiectul ceramic? (3) Care a fost tehnica de fabricare a obiectului? (4) Care a fost scopul său (funcția)? (5) Când a fost fabricat obiectul? [6, 7]

În perioada Neolitic s-au folosit pentru decorare pământuri bogate în oxizi de fier, oxizi de mangan, cretă, cărbune de lemn etc. [8]. Prin urmare, cercetarea a fost focalizată pe caracterizarea instrumentală și identificarea acestor pigmenți, prin aplicarea de tehnici analitice avansate. În aceste studii au fost investigate fragmente de ceramică pictată din cultura *Cucuteni*, datând² din perioada Eneolitic, fazele de evoluție A și B, descoperite în urma săpăturilor din situl arheologic de la Cucuteni-Cetățuie, județul Iași (vezi Anexa 1, Tabelul 1.1). De asemenea, au fost analizate piese ceramice, considerate false, făcute în zilele noastre în etapa de reconstituire a ceramicii cucuteniene din cadrul proiectului de cercetare Archaeopolice – PN II-81-041/2007-2010 (vezi Anexa 1, Tabelul 1.2). Au fost realizate vase cu diferite forme și motive decorative pictate asemănător cu cele întâlnite pe ceramica culturii *Cucuteni*, folosind surse locale de

¹ Ceramica este reprezentată de obiectele modelate din lutul ud și apoi întărite prin coacere, care au fost decorate cu pigmenți de origine naturală.

² Datarea s-a făcut în cadrul proiectului Archaeopolice.

materii prime. Majoritatea investigațiilor pe ceramică au fost efectuate în cadrul laboratorului „*Microchemistry & Microscopy Art Diagnostic Laboratory*” (M2ADL) a Universității Bologna – campus Ravenna, Italia.

1.2 MOTIVAȚIA CERCETĂRII PIGMENȚILOR FOLOSIȚI LA CDP

Caracterizarea și identificarea pigmentilor, utilizați la obiectele de CDP, prezintă o importanță considerabilă în dezvoltarea unei cunoașteri și înțelegeri mai profunde a comportamentului uman, a culturii materiale și spirituale, atât a societăților din trecut cât și a celor din prezent. Astfel, se urmărește a se determina tehnologia folosită pentru decorarea și arderea artefactelor de ceramică, precum și evaluarea utilizării resurselor naturale de către olarii preistorici, definirea tipologiilor, întinderea geografică și cronologiile vaselor ceramice [9, 10]. De asemenea, dintre componentele obiectelor de CDP, pigmentii reprezintă ținte mult mai atractive pentru studiile științifice datorită culorilor acestora, care pot fi repere atât ale simțului estetic [11], cât și furnizării de informații utile pentru definirea gamei de pigmenți disponibili la nivel local și regional, înțelegerii și aprecierii tehnicilor de preparare și aplicare a culorilor. În plus, studiul de proveniență a pigmentilor poate oferi informații cu privire la rutele posibile de comunicații și de schimburi comerciale între diferite popoare antice [12].

1.3 SCOPUL ȘI OBIECTIVELE CERCETĂRII PIGMENȚILOR FOLOSIȚI LA CDP

Scopul acestei cercetări a fost obținerea unei caracterizări cât mai complete a compoziției chimice a materialelor de colorare care conțin pigmenți minerali, utilizați de către olarii preistorici, pentru decorarea obiectelor de ceramică veche, folosind o combinație de tehnici spectroscopice non-distructive și micro-distructive.

Cercetarea de față a avut stabilite câteva obiective specifice, cum ar fi:

- 1) Caracterizarea generală a pigmentilor anorganici, în special minerali, descoperiți în mod frecvent în studiul obiectelor de ceramică de interes arheologic.
- 2) Stabilirea principiilor de bază a metodelor instrumentale aplicate în studiul pigmentilor.
- 3) Descrierea modului de optimizare a instrumentației și compararea performanțelor metodelor analitice folosite.

- 4) Măsurarea parametrilor fizico-chimici, prin utilizarea tehnicilor non-distructive și micro-distructive de analiză, în vederea caracterizării compoziției și structurii chimice a pigmentilor folosiți la ceramica de *Cucuteni*.
- 5) Stabilirea unei relații de legătură între sursa (originea) și compoziția pigmentului, în vederea înțelegerii tehnologiei ceramicii vechi pictate.
- 6) Obținerea unor criterii obiective și non-invazive, pentru a fi utilizate în a distinge piesele originale de ceramică veche dintre cele false, care ar putea fi comercializate pe piața neagră de artefacte istorice.
- 7) Evaluarea avantajelor și dezavantajelor utilizării tehnicilor non-distructive și micro-distructive, la analiza materialelor colorante folosite în tehnologia ceramicii.

1.4 STRUCTURA ȘI TEMATICA LUCRĂRII

Teza este structurată pe șase capitole, în care sunt prezentate câteva noțiuni teoretice și contribuțiile proprii ce constau în rezultatele obținute experimental, în urma investigării fragmentelor de ceramică de *Cucuteni* din perioada Eneolitic. Primul capitol, „*Introducere*”, cuprinde descrierea problemei științifice investigate, motivația și obiectivele cercetării pigmentilor de interes în domeniul *Ceramicii Decorative de Patrimoniu (CDP)*. Al doilea capitol intitulat „*Stadiul actual al cunoașterii pigmentilor de interes pentru CDP*”, prezintă contextul arheologic al ceramicii culturii *Cucuteni* și stadiul actual al investigării pigmentilor de interes pentru *CDP*.

În cel de-al treilea capitol, numit „*Metode moderne folosite în caracterizarea fizico-chimică și identificarea pigmentilor utilizați la CDP*”, se prezintă principalele metode și tehnici de analiză utilizate pentru caracterizarea instrumentală și identificarea pigmentilor folosiți la *CDP*, cum ar fi: spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier prin metoda reflexiei totale atenuate (ATR-FTIR) și prin transmisie (T-FTIR), fluorescența de raze X cu dispersie de energie (ED-XRF). Capitolul al patrulea, numit „*Cercetări privind parametri fizico-chimici utilizați pentru analiza pigmentilor folosiți la CDP*”, cuprinde o prezentare generală a pigmentilor de interes pentru *CDP*, cu o abordare detaliată a pigmentilor de oxizi de fier (hematit, goethit, magnetit etc.) găsiți frecvent în decorațiunile ceramicii vechi preistorice.

Capitolul cinci numit „*Contribuții proprii asupra principalilor pigmenti utilizați la ceramica decorativă din cultura Cucuteni*” conține studii experimentale cu privire la

caracterizarea non-distructivă și micro-distructivă a ceramicii eneolitice, descoperită în zona Cucuteni-Cetățuie, a județului Iași – România. Aici sunt prezentate contribuțiile personale cu privire la caracterizarea pigmentilor folosiți în decorarea ceramicii pictate de *Cucuteni*, abordările analitice posibile pentru pigmenti și pasta de ceramică, în funcție de natura probelor investigate – pulbere sau fragment.

În capitolul șase numit „*Concluzii generale și perspective viitoare*”, sunt subliniate contribuțiile proprii și cele mai importante concluzii, la care autoarea a ajuns ca urmare a studiilor teoretice și experimentale efectuate. Lucrarea se încheie cu trei anexe care conțin tabele cu caracteristici ale pigmentilor minerali, și figuri reprezentând spectrele FTIR și XRF ale probelor de pigment și pastă de ceramică.

Capitolul 2

STADIUL ACTUAL AL CUNOAȘTERII PIGMENȚILOR DE INTERES PENTRU *CDP*

2.1 CONTEXTUL ARHEOLOGIC AL CERAMICII CULTURII *CUCUTENI*

În vara anului 1884, lucrările efectuate pentru amenajarea unui drum național în localitatea Cucuteni, situată la 8 km de Târgu Frumos din județul Iași, au scos la suprafață pentru prima oară, numeroase piese ceramice pictate, care atestau existența unei culturi necunoscute până la acea dată. Această cultură, datând din perioada Eneolitic (aprox. 3750-2600 î.Ch.) [13], a primit numele localității unde au fost descoperite primele vestigii ale celei mai strălucite civilizații preistorice din Europa [14].

Principalele faze de evoluție ale culturii *Cucuteni*, conform monografiei lui Petrescu-Dâmbovița et al. (2004) sunt: faza A (4500 – 4350 î.Hr.), faza AB (4000 – 3800 î.Hr.) și faza B (3000 – 2700/2600 î.Hr.) [13]. Motivele decorative, folosite de olarii cucutenieni în pictarea obiectelor ceramice, au făcut această cultură celebră. Ceramica de *Cucuteni*, numită și „regina” ceramicii preistorice, a fost pictată în mod tradițional în trei culori: roșu, alb și negru (maro închis) [15-18].

În general, pigmenții folosiți pentru decorarea obiectelor din ceramică veche s-au bazat pe compuși de fier, mangan sau de calciu [19]. Astfel, pigmenții de interes (care provin din minerale) pentru ceramica de *Cucuteni*, care au fost utilizați pentru pictare, sunt:

- a) oxizii de fier (hematit, goethit și limonit) – au produs nuanțe de roșu, maro sau chiar negru, în funcție de atmosfera de ardere oxidantă sau reducătoare;
- b) oxid de mangan și oxid de fero-mangan – au produs o culoare negru-marou stabilă chiar și după ardere;
- c) carbonatul de calciu – a fost folosit pentru a obține decorul alb.

Colecții de materiale de pictură au fost descoperite în anumite așezări cucuteniene, mineralele folosite pentru pigmenți fiind disponibile pe plan local. Astfel, oxizii de fier puteau fi găsiți în zona Moldovei, unde s-au localizat multe așezări cucuteniene, manganul putea fi obținut în Carpații Orientali, iar carbonatul de calciu a fost disponibil pe scară largă ca un mineral local [20].

2.2 STADIUL ACTUAL AL INVESTIGĂRII PIGMENȚILOR DE INTERES PENTRU CDP

Investigarea tehnologiei ceramicii, bazată în trecut numai pe analiza corpului ceramic, poate fi completată prin analiza pigmentilor utilizați pentru decorarea suprafeței [21]. Analizele de pigment și pastă de ceramică pot fi întreprinse pentru scopuri diferite, precum clasificarea artefactelor, cunoașterea caracteristicilor tehnologice (de ex. temperatura de ardere), dar și dezvăluirea rutelor comerciale antice sau a surselor de materii prime utilizate la fabricarea și decorarea vaselor de ceramică [22].

Pappalardo et al. (2006) au realizat o caracterizare non-distructivă a artefactelor din ceramică fină, descoperite în zona Catania, Italia, printr-o analiză elementală de suprafață, utilizând două metode: fluorescența de raze X și emisia de raze X indusă de particule. Pentru a caracteriza materialul ceramic prin intermediul metodei XRF, au considerat elementele urmă (Rb, Sr, Y, Zr și Nb) și au comparat aceste rezultate cu cele obținute prin tehnici distructive de la aceleași fragmente de ceramică romană, rezultatele nefiind diferite semnificativ [23].

Mastrotheodoros et al. (2010) consideră că, identificarea mineralelor originale folosite la ceramică, este dificilă a se efectua în pigmentii arși. Astfel, cei mai mulți oxizi de fier, utilizați în antichitate pentru producerea de pigmenți, în timpul arderii își schimbă faza lor mineralogică, trecând la hematit [24].

Romano et al. (2011) au aplicat, pentru investigarea instrumentală a pigmentilor arși, prezenți pe suprafața unor fragmente de ceramică *Nasca*, Chauachi – Peru, o combinație a tehnicilor alfa-PIXE și difracția de raze X. Rezultatele au permis o caracterizare chimică și mineralogică a pigmentilor prezenți în fragmentele de ceramică investigate. Pigmentii albi au fost caracterizați prin gehlenit, care se formează la 850 – 900°C, prin arderea calcitului amestecat cu argile. Pigmentii negri au fost caracterizați prin minerale de mangan (Mn) și fier (Fe), iar cei roșu, portocaliu și gri, prin oxizi de Fe (aceștia sunt prezenți ca hematit după ardere) [25]. Pigmentul roșu a fost realizat cu ajutorul unui ocră roșu, iar pigmentul portocaliu prin utilizarea de goethit sau jarosit. Acești ultimi oxizi mențin o culoare gălbuie / roșie, atunci când sunt arși în amestec cu argile, sub 900°C [24].

Spectroscopia micro-Raman a fost aplicată de Goodall et al. (2009) pe ceramica decorativă Clasic Maya din Copan, Honduras. Materialele de colorare, folosite predominant, au fost oxizii de fier. În urma acestui studiu, s-a confirmat utilizarea de hematit [26].

Studii privind identificarea de pigment în ceramica descoperită în contexte similare arheologice, au fost publicate de către de Benedetto et al. (2010). Astfel, prin spectroscopie Raman a fost identificat un amestec de hematit și ocră, folosit pe ceramica găsită în Arpi (Puglia, Italia). De asemenea, spectrele Raman au arătat prezența de anatas și caolinit în pigmentul alb și oxizi de mangan în pigmentul negru, pe ceramica pictată din Canosa [22].

Bersani et al. (2010) au efectuat o serie de măsurători folosind diferite tehnici, cum ar fi: spectroscopia micro-Raman, microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie după energie, difracția de raze X și difracția de neutroni, pentru a realiza o analiză cât mai completă a fragmentelor de ceramică glazurată, descoperite lângă zidurile orașului Parma (Italia). Analizele micro-Raman ale pigmentului alb au dezvăluit prezența oxidului de staniu (casiterit – folosit ca opacifiant în glazură), iar pentru pigmentul negru un oxid de fier (magnetit). Spectrele Raman, obținute pe pigmenții albi, arată un puternic semnal pentru TiO_2 (forma de anatas), care uneori este însoțit de mici cantități de cuarț. Măsurătorile SEM-EDX au confirmat prezența titanului și a staniului, respectiv a fierului [27].

Karydas et al. (2005) au utilizat analiza XRF non-distructivă pe artefacte ceramice din colecția muzeului Cyprus din Nicosia, care se întinde pe mai mult de 40 de secole, de la Neolitic până la timpurile elenistice (5000-325 î.Hr.). Analiza a arătat că, toate decorațiunile de culoare închisă de pe ceramica cipriotă, de la Neolitic până la epoca bronzului mijlociu (5000-1625 î.Hr.), se bazează pe utilizarea de materiale bogate în fier [21, 28].

Bugoi et al. (2008) au efectuat un studiu XRF pe ceramica de *Cucuteni* din perioada Neolitic, care a arătat că elementele principale din straturile superficiale de pigment negru ale fragmentelor de ceramică sunt Fe, și uneori, Mn și Fe. Pe de altă parte, elementul calciu (Ca) a fost detectat în straturile colorate în alb, în timp ce cantități relativ mari de Fe, au fost găsite în pigmentul roșu [17]. În urma investigațiilor anterioare pe aceeași ceramică, Constantinescu et al. (2007) au găsit fier și titan (Ti) în straturile colorate în roșu, concluzionând că pigmentul este unul îmbogățit în Fe, pe bază de argilă și cu Ti folosit ca agent de consolidare [18].

Un studiu XRD efectuat pe cioburi ceramice decorative de *Cucuteni*, a fost realizat de către Burghilea et al. (2003). Ei au identificat α -cuarț, feldspat plagioclaz, calcit, magnetit și hausmanit în pigmentul negru, și hematit în cel roșu [29]. Prezența de cuarț și feldspat plagioclaz, atât în pigment cât și în ceramică, i-a condus pe Buzgar et al. (2010) la concluzia că, pigmenții puri au fost dispersați într-o suspensie de lut [15]. Compoziția chimică a pigmenților utilizați la ceramica de *Cucuteni*, este dată în Anexa 2, Tabelul A.2.1.

Capitolul 3

METODE MODERNE FOLOSITE ÎN CARACTERIZAREA FIZICO-CHIMICĂ ȘI IDENTIFICAREA PIGMENȚILOR UTILIZAȚI LA CDP

3.1 SPECTROSCOPIA ÎN INFRAROȘU CU TRANSFORMATĂ FOURIER

3.1.1 INTRODUCERE

Cele mai multe dintre mineralele naturale erau folosite, încă din timpuri preistorice, pentru producerea și decorarea vaselor de ceramică, fiind ușor disponibile în mediul înconjurător și stabile după aplicare [8, 30]. Multe dintre aceste minerale au la bază materiale anorganice (oxizi de fier, oxizi de mangan, argile, ocru, oxizi de cupru) [30].

Prin includerea tehnicilor avansate spectroscopice în caracterizarea instrumentală a pigmenților minerali, se urmărește identificarea compușilor chimici anorganici, componenți ai acestor pigmenți, din materiale complexe colorate, eterogene. Probele care conțin materiale folosite la colorarea pastei de ceramică, precum și la decorarea obiectelor (în special pigmenți minerali), sunt de obicei în cantități și cu dimensiuni foarte mici. Prin urmare, metodele analitice trebuie să fie capabile de a produce informații semnificative de la astfel de probe [31].

3.1.2 TEORIA ȘI PRINCIPII DE BAZĂ ALE SPECTROSCOPIEI IR

Teoria spectroscopiei în infraroșu este explicată și descrisă detaliat în mai multe publicații științifice utile analiștilor [32-35]. De asemenea, există baze de date spectrale on-line, care conțin, în principal, numele pigmenților, originea și compoziția chimică, utilizări și aplicații, spectre de referință, ce pot fi folosite pentru identificarea pigmenților găsiți în probele analizate [36, 37].

Spectroscopia în infraroșu poate fi descrisă ca o metodă instrumentală folosită la analiza structurii moleculelor, prin examinarea interacțiunii dintre radiația IR și vibrațiile nucleare din molecule, însoțite de modificarea momentului de dipol al moleculei. Deoarece energia luminii infraroșii se potrivește cu energia de vibrație a moleculelor, spectroscopia IR, numită și



spectroscopie vibrațională, poate detecta vibrațiile moleculare în majoritatea cazurilor, în forma absorbției de energie de la fasciculul IR incident [35].

Vibrațiile unei molecule poliatomice pot fi considerate ca un sistem de oscilatori anarmonici cuplați. O moleculă cu N nuclee atomice are un total de $3N$ grade de libertate de mișcare pentru toate masele nucleare din moleculă. Molecula neliniară are $(3N-6)$ grade vibraționale de libertate, iar cea liniară $(3N-5)$ grade vibraționale de libertate [38, 39]. Aceste grade interne de libertate corespund numărului de moduri normale independente de vibrație. Într-un mod normal de vibrație toți atomii moleculei vibrează cu aceeași frecvență și trec simultan prin pozițiile lor de echilibru [39].

Gradele vibraționale de libertate definesc spectrele IR, numite și spectre de vibrație. Aceste spectre rezultă în urma tranzițiilor între stările cuantificate de energie vibrațională. În funcție de natura vibrației, care este determinată de simetria moleculei, vibrațiile pot fi active sau interzise în spectrul infraroșu [40]. Mișcarea atomilor în timpul vibrației este de obicei descrisă în funcție de coordonatele normale, Q_i . Un mod normal de vibrație este activ în infraroșu, în cazul în care acesta modifică momentul de dipol electric al moleculei μ , și îndeplinește astfel condiția: $(\partial\mu/\partial Q_i) \neq 0$. Atunci când o moleculă este ridicată de la starea fundamentală vibrațională, la prima stare excitată de vibrație, se spune că se supune unei tranziții fundamentale. Ca o consecință a anarmonicității, sunt permise și tranzițiile de la starea fundamentală la stările excitate superioare ($n = 2, 3, 4, \dots$), numite și armonici [39].

Regiunea IR a spectrului electromagnetic se întinde de la 14000 cm^{-1} până la 4 cm^{-1} și este împărțită în trei sub-regiuni, care sunt destul de diferite atât din punct de vedere teoretic cât și practic, și necesită instrumente care diferă semnificativ [41]. Astfel, avem infraroșu-apropiat [$14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ($0,7 - 2,5 \text{ }\mu\text{m}$)], infraroșu-mijlociu [$4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ($2,5 - 25 \text{ }\mu\text{m}$)] și infraroșu-îndepărtat [aproximativ $400 - 4 \text{ cm}^{-1}$ ($25 \text{ la } 0,25 \text{ }\mu\text{m}$)] [42].

Domeniile spectrale de interes pentru analiza CDP sunt MIR și FIR. Astfel, domeniul MIR acoperă vibrațiile fundamentale ale legăturilor chimice simple dintre atomii cu greutate ușoară și medie. Benzile de absorbție în regiunea $1300 - 500 \text{ cm}^{-1}$, sunt rezultatul vibrațiilor de întindere a unor legături simple, precum și a vibrațiilor de deformare ale sistemelor poliatomice [32]. În această regiune pot apare benzi ascuțite, care reflectă diferențe privind forma polimorfă, gradul de cristalinitate, gradul de orientare, starea de hidratare a probei etc. Aceste însușiri sunt fundamentale pentru valoarea și succesul spectroscopiei în MIR, pentru identificarea și/sau clasificarea materialelor investigate [43].

Regiunea FIR este caracterizată prin vibrații de joasă frecvență, atribuite de obicei modurilor fundamentale de întindere și vibrațiilor de deformare de energie joasă a atomilor grei ce absorb în această parte a spectrului (sub 400 cm^{-1}), cunoscută și sub denumirea de regiune *terahertz (THz)* [41]. În general, benzile IR pentru materiale anorganice sunt mai ample, mai puține la număr și apar la numere de undă mai mici decât cele observate pentru materiale organice [33]. FIR este utilă în identificarea și diferențierea multor compuși de origine minerală, cum ar fi pigmentii minerali [32].

Mineralele argiloase au în componență silicați hidratați de aluminiu, și pot fi diferențiate în funcție de spectrul lor IR, printr-un studiu al benzilor datorate grupărilor O–H și Si–O. Astfel, există o serie de benzi de întindere O–H în regiunea lui MIR ($3800 - 3400\text{ cm}^{-1}$) la 3669 , 3653 și aprox. 3620 cm^{-1} . În regiunea $1300 - 400\text{ cm}^{-1}$, mineralele argiloase arată benzi de întindere și îndoire Si–O și benzi de îndoire O–H [33]. De asemenea, în IR vibrațiile de întinderi asimetrice și de deformare în afara planului ale grupei carbonat, CO_3^{2-} , sunt prezente lângă 1410 și 870 cm^{-1} , în timp ce în cuarț, vibrațiile se află aproape de 1100 cm^{-1} (întinderi asimetrice) și la $680 - 820\text{ cm}^{-1}$ (vibrații de îndoire Si–O–Si) [44].

Dacă într-un experiment IR, sunt importante atât absorbția cât și transmisia, pentru o anumită lungime de undă sau frecvență a radiațiilor IR, care lovesc proba analizată, aceste două interacțiuni sunt invers legate prin următoarea ecuație:

$$A = \log 1 / T \quad (3.1)$$

unde: A = absorbanța și T = transmisia (T/100%) [32].

3.1.3 INSTRUMENTAȚIA PENTRU SPECTROSCOPIA FTIR

Rolul unui spectrometru IR este de a înregistra absorbția selectivă a frecvențelor caracteristice a radiațiilor, rezultând un spectru care poate fi interpretat pentru determinarea structurii materialului probei analizate. Spre deosebire de instrumentele dispersive, spectrometrul FTIR examinează simultan toate frecvențele radiațiilor IR emise de sursă, cu ajutorul unui interferometru.

Măsurătorile experimentale pe ceramică efectuate cu un spectrometru Nicolet Nexus 5700, fabricat de „Thermo Electron Corporation”, capabil să înregistreze spectrele atât în regiunea MIR cât și în FIR, se bazează pe tehnici, cum ar fi: spectroscopia în infraroșu cu transformata

Fourier, prin metoda reflexiei totale atenuate (ATR-FTIR) și prin transmisie (T-FTIR), cu schimbarea unor componente.

3.1.3.1 Interferometre și interferograme. Interferometrul lui Michelson, chiar dacă a fost inventat de mai bine de o sută de ani în urmă, încă reprezintă componenta de bază a celor mai moderne spectrometre în infraroșu cu transformata Fourier [34]. În prezent, acestea sunt utilizate preponderent și au îmbunătățit, în mod impresionant, calitatea și achiziția spectrelor în IR [33].

Prin gruparea unui computer cu un interferometru în scopuri de transformare Fourier, datele spectroscopice sunt înregistrate prin mijloace digitale [45]. Astfel, pentru a se obține o interferogramă, $I(\delta)$, semnalul detectorului este digitalizat și înregistrat ca o funcție de δ . În măsurătorile spectroscopice, intensitatea unei surse policromatice este descrisă matematic de relația:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu} \quad (3.2)$$

unde $B(\tilde{\nu})$ este intensitatea spectrală a sursei la numărul de undă $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}). Transformata Fourier (FT) a lui $I(\delta)$, dă un spectru descris după cum urmează [34]:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (3.3)$$

3.1.3.2 Optimizarea spectrometrului IR. Spectrometrul Thermo Nicolet este conceput pentru a produce date spectrale de cea mai înaltă performanță, pentru o mare varietate de aplicații ale spectroscopiei FTIR. Optimizarea pentru fiecare aplicație necesită selectarea compatibilă a componentelor specifice sistemului (sursa IR, interferometrul, divizorul de fascicule și detectorul), pentru a produce spectre de cea mai bună calitate [46].

3.1.3.3 Sursa de radiații. Sursa IR este în esență un corp încălzit electric la o temperatură suficient de ridicată (1200°C) pentru a emite radiații infraroșii în toată regiunea de interes ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) [31]. Atât spectrometrele dispersive cât și cele cu transformare Fourier, utilizează aceleași tipuri de surse de radiații (Globar, filament Nernst). O sursă de radiații IR, răcită cu aer, este cea mai simplă și cea mai ieftină sursă folosită în instrumentele de tip vechi. De obicei, funcționează la temperaturi de $1100-1400 \text{ K}$. Aerul răcește sursa, care nu poate furniza suficientă intensitate de infraroșu pentru toate aplicațiile [47]. Cea mai comună sursă de radiații infraroșii, utilizată în prezent în sistemul FT, este Globar [31, 38]. Aceasta este alcătuită dintr-o tijă din carbură de siliciu, care de obicei se încălzește la temperaturi de $\sim 1300\text{K}$. Datorită temperaturii ridicate, sursele Globar IR oferă, comparativ cu sursele de tip vechi răcite cu aer, mai multe radiații IR care vor furniza un debit mai mare și un zgomot mai mic [38].

3.1.3.4 *Divizorul de fascicule.* Natura divizorului de fascicule (DF) și eficiența acestuia determină sensibilitatea instrumentului și regiunea lungimilor/numerelor de undă care poate fi utilizată. Un DF ideal, transmite 50% și reflectă tot 50 % din radiațiile sursei care ajung la acesta, însă acest lucru nu este niciodată atins în totalitate. Instrumentele MIR folosesc DF făcuți din bromură de potasiu (KBr) sau iodură de cesiu (CsI). Divizorii din KBr au o transmisie optică mai mare decât cei din CsI, în schimb KBr este mult mai higroscopică și oferă un domeniu spectral mult mai redus [31]. Un DF utilizat în multe spectrometre FTIR, pentru domeniul MIR, este confecționat dintr-un strat subțire (film) de germaniu (Ge), aflat între două ferestre transparente în IR (de obicei din KBr), având rolul de a-l susține și proteja. Un astfel de DF acționează similar cu o oglindă de argint semitransparentă, care reflectă și transmite parțial lumina sursei. Divizorul de fascicule KBr este transparent pentru fasciculul IR în regiunea $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ [47].

La numere de undă mai mici, în regiunea FIR, pentru separarea fasciculului IR, este folosit divizorul de fascicule, produs comercial de Nicolet, sub formă de substrat solid. Acesta este constituit dintr-o placă de siliciu de aprox. 2 mm grosime, care funcționează doar în regiunea $700 - 50 \text{ cm}^{-1}$ [48].

3.1.3.5 *Sistemul de detecție.* Orice tip de detector IR conține o mică piesă dintr-un material numit element detector, al cărui rol este de a transforma schimbările în intensitatea IR într-un semnal electric [47]. În instrumentația FTIR, cele mai utilizate detectoare sunt detectorul cu sulfat deuterat de triglicină (SDTG) și detectorul cu un compus al telurului cu mercur și cadmiu (TMC) [31].

Alegerea detectorului ideal pentru măsurarea spectrală depinde de o serie de factori, cum ar fi: transmisia optică (TO) (% din fasciculul IR care ajunge la detector), domeniul spectral de măsurare, geometria fasciculului emis de sursă, rezoluția temporală a colectării datelor, rezoluția spectrală și nu în ultimul rând, timpul de răspuns [49].

3.1.4 AVANTAJELE ȘI DEZAVANTAJELE SPECTROSCOPIEI FTIR

Pentru a putea compara diferite tipuri de spectrometre, avem nevoie mai întâi de o măsură a calității spectrale, comună acestora, și anume raportul semnal/zgomot al peak-ului, notat cu S/Z. Astfel, unul dintre avantajele majore ale spectrometrului FTIR, peste alte spectrometre IR, este capacitatea sa de a măsura spectre cu rapoarte S/Z ridicate. Un fascicul IR de mare intensitate, care ajunge la detector, determină o creștere a nivelului de semnal [47].

Ca în toate metodele de transformare Fourier în spectroscopie, spectrometrele FTIR beneficiază în mare măsură de avantajul Fellgett (multiplex), și anume de a detecta o bandă largă de radiații, când toate frecvențele sunt măsurate simultan [50]. Astfel, cumulara mai multor scanări împreună, este o modalitate de a îmbunătăți S/Z al unui spectru, măsurat cu un spectrometru FTIR [47].

Spectrometrul FTIR are o sensibilitate mult mai îmbunătățită datorită utilizării unor detectoare mult mai sensibile. În timpul măsurărilor, transmisia optică este mult mai mare, ceea ce conduce la niveluri de zgomot mult mai mici. De asemenea, durata foarte mică a unei scanări permite co-adăugarea mai multor scanări pentru un spectru, ceea ce reduce zgomotul aleatoriu de măsurare la orice nivel dorit. Acesta constituie avantajul Jacquinot [50].

Un alt avantaj rezultă din simplitatea mecanică a dispozitivului experimental. Oglinda mobilă din interferometru este singura parte care se deplasează în mod continuu în instrument. Astfel, există o posibilitate foarte mică să apară defecțiuni mecanice.

Avantajul Connes constă în faptul că instrumentele FT-IR sunt calibrate în interior, fiind folosit în acest scop un laser He-Ne, drept standard intern de calibrare a lungimii de undă [50].

Pe lângă avantajele unui spectrometru FTIR, capabil să măsoare spectrele cu un raport S/Z de 10 până la 100 de ori mai bun, decât alte tipuri de spectrometre cu IR, avem ca dezavantaj producerea unor caracteristici prezente în spectrul probei analizate, care în realitate nu aparțin acesteia, numite „*artefacte*”. Exemple uzuale de artefacte includ peak-uri ale vaporilor de apă și dioxidului de carbon din atmosferă. Vaporii de apă au o serie de benzi caracteristice ascuțite în jurul lui 3700 și 1600 cm^{-1} , care pot interfera cu spectrele măsurate cu spectrometrul FTIR. Prin purjarea spectrometrului FTIR cu azot uscat, se poate minimiza concentrația de vapori de apă din interiorul instrumentului. De asemenea, se poate încerca și scăderea spectrului de vapori de apă din spectrul probei [47].

3.1.5 TEHNICI DE EXAMINARE A PROBELOR DE CDP ÎN IR

Selectarea tehnicii de investigare, corespunzătoare pieselor de ceramică, depinde de forma și cantitatea probei de analizat. De asemenea, pe lângă metoda de analiză aleasă, starea fizică și prepararea probei, pot influența spectrul IR obținut, dând naștere la deplasări ale pozițiilor de bandă, precum și modificări ale formelor de bandă și intensităților relative [32].

Examinarea probelor de pigment și a pastei de ceramică s-a bazat pe două tehnici disponibile pentru utilizare cu spectroscopia IR: spectroscopia de transmisie și reflexia totală atenuată. Aceste tehnici pot fi folosite și în forma micro-spectroscopiei FTIR, numită pe scurt microscopia FTIR.

3.1.5.1 Spectroscopia de transmisie în IR. Tehnica de examinare prin transmisie se referă la metoda de obținere a unui spectru în infraroșu, prin trecerea unui fascicul IR prin proba de pigment sau pastă de ceramică. Această tehnică este frecvent utilizată în spectroscopia FTIR, deoarece generează rapoarte înalte S/Z. În tehnica prin transmisie se impune însă, limitarea grosimii probei analizate, pentru că o probă groasă poate absorbi atât de multă radiație încât, detectarea transmisiei în infraroșu devine imposibilă. În general, pentru examinarea prin transmisie, grosimea probei trebuie să fie între 1 și 20 μm [35]. În transmisie, lumina incidentă de la sursă, trece prin probă într-un mediu inert, spre detector. Proba este în mod normal încorporată în KBr pentru regiunea MIR și în CsI pentru regiunea FIR, acestea fiind transparente în regiunile respective [33].

3.1.5.2 Spectroscopia ATR. Spectroscopia în infraroșu prin reflexie totală atenuată este o tehnică prin care proba de analizat este plasată în contact cu un element sensibil de reflexie internă (ERI), iar un spectru este înregistrat ca rezultat al acestui contact. Morfologia fizică a probei nu constituie de obicei o problemă, atât timp cât poate fi menținută o arie de contact suficientă între probă și elementul sensibil. Chiar și proba sub formă de pulbere poate da uneori un spectru bun, însă trebuie ținut cont că, zona de contact dintre probă și element este dificil de reprodus. Acest lucru reprezintă un inconvenient, dacă se dorește efectuarea analizei cantitative în probe [38].

Tehnica ATR este deosebit de atractivă pentru probele de pigment, datorită examinării rapide a acestora. Cu toate acestea, avem câteva dezavantaje, pe care le vom enumera în continuare. În primul rând, radiația infraroșie are limitată pătrunderea în probă. Un spectru de reflexie poate conține numai semnale IR de la partea de sus, 1 până la 10 μm din suprafața de probă. Aceasta este o deficiență gravă pentru o probă cu o compoziție chimică posibil schimbată în apropierea suprafeței acesteia, precum și pentru analiza cantitativă, pentru care lungimea exactă a luminii infraroșii în probă trebuie să fie cunoscută. În al doilea rând, este mult mai dificil de a capta lumina IR reflectată, decât lumina transmisă. Un spectru de reflexie va arăta mult mai mult zgomot, decât spectrul de transmisie pentru aceeași durată de examinare. În al

treilea rând, tehnicile de reflexie necesită accesorii speciale, ceea ce fac ca instrumentele să fie mult mai complicate și costisitoare [35].

Fasciculul IR pătrunde o fracțiune de lungime de undă dincolo de suprafața de reflexie și atunci când materialul, care absoarbe selectiv radiația, este în contact optic strâns cu suprafața de reflexie, fasciculul pierde energie la lungimea de undă la care materialul absoarbe. Radiația rezultantă atenuată este măsurată și reprezentată grafic ca o funcție a lungimii de undă de către un spectrometru, dând naștere la caracteristicile spectrale de absorbție a probei analizate. Pentru ca fenomenul de ATR să apară, elementul ERI trebuie să aibă un indice de refracție mai mare decât al probei [33]. De asemenea, duritatea materialului este o caracteristică importantă, deoarece în scopul de a obține un bun contact cu proba, aceasta trebuie să fie puternic presată de cristal [32].

3.1.5.3 Micro-spectroscopia în IR. Combinând metodologia de microscopie cu cea de spectroscopie în infraroșu, avem ca avantaje: versatilitatea experimentală, disponibilitatea bazelor de date spectrale și selectivitatea spațială. Micro-spectroscopia în IR implică măsurarea în modul de reflexie a unei caracteristici de vibrație spectrală, provenită de la o mică regiune dinaintea stabilită a probei analizate, fiind implicat și un accesoriu de microscop [51]. Pentru a crește precizia măsurării, este utilizat un detector TMC, răcit cu azot lichid [52]. O regiune spectrală de mare interes în astfel de investigații este MIR, care s-a dovedit a fi o sursă neprețuită de informații structurale și de compoziție, pentru o mare varietate de materiale [51].

3.2 ANALIZA DE FLUORESCENȚĂ CU RAZE X

3.2.1 INTRODUCERE

Fluorescența de raze X (XRF) a fost utilizată în mod eficient pentru investigarea materialelor arheologice, încă de la începutul anilor '70, când detectoarele semiconductoare au devenit disponibile. Una dintre cele mai importante caracteristici ale acestei tehnici analitice elementale, este că o varietate de spectrometre au fost utilizate cu succes, de către sisteme portabile, non-distructive, ceea ce oferă posibilitatea de a lucra *in-situ*, mai ales atunci când artefactele arheologice nu sunt ușor de transportat [53, 54].

Tehnica XRF reprezintă un instrument puternic pentru analizele rapide și non-distructive care permit detectarea simultană a mai multor elemente din probă, cu o mare sensibilitate de

detectare, chiar și în cazurile în care sunt disponibile doar cantități mici de probă [54, 55]. Pe de altă parte, în analiza componentelor principale ale probei, definirea exactă a elementelor urmă și a impurităților, indică dacă un pigment este de origine naturală sau sintetică, cum ar fi pigmentii minerali. Deși spectroscopia de fluorescență de raze X nu mai este privită ca o tehnică instrumentală nouă pentru analiza elementală de suprafață, evoluțiile care se produc în mod continuu în acest domeniu, redefinesc rolul acestui instrument analitic.

3.2.2 TEORIA ȘI PRINCIPII DE BAZĂ ALE FLUORESCENȚEI CU RAZE X

Principiul tehnicii XRF este de a excita atomii substanței pentru a fi analizată, prin bombardarea probei cu radiații X cu energie corespunzătoare. Când fotonul incident de raze X ajunge pe probă, acesta poate fi absorbit și/sau împrăștiat de atomii probei. Uneori, un electron aflat pe un strat interior al atomului poate absorbi toată energia de la foton și poate fi expulzat din atom, lăsând un loc vacant. Pentru ca atomul să redevină stabil, un electron din stratul exterior trece pe stratul interior și ocupă locul rămas vacant. Acest salt este însoțit de emisia de raze X caracteristice atomului din probă. Deoarece fiecare element are un set unic de nivele energetice, aceste raze X pot fi folosite în scopuri analitice, pentru a identifica calitativ un anumit element chimic. Procesul de emisie al radiațiilor X caracteristice fiecărui element chimic, se numește fluorescență de raze X sau emisie secundară de radiații X [41, 56].

3.2.3 INSTRUMENTAȚIA XRF

Spectrometrele portabile XRF au fost în primul rând utilizate pentru studii geochimice sau metalurgice, însă pot fi aplicate cu succes și la investigarea probelor arheologice constituite din minerale [57]. În cazul unui sistem tipic XRF, fotonii emiși de către sursa de raze X sunt absorbiți în primii 10 – 100 μm din suprafața obiectului investigat, depinzând de densitatea materialului și de energia fasciculului de raze X [58].

Un spectru tipic va arăta unul sau mai multe peak-uri, pentru fiecare element prezent în probă [59]. În Figura 3.1 este redat un spectru XRF, obținut de la o probă de ceramică (din pastă de ceramică), în care sunt evidente peak-urile pentru elementele Al, Si, K, Ca, Ti, Mn și Fe.

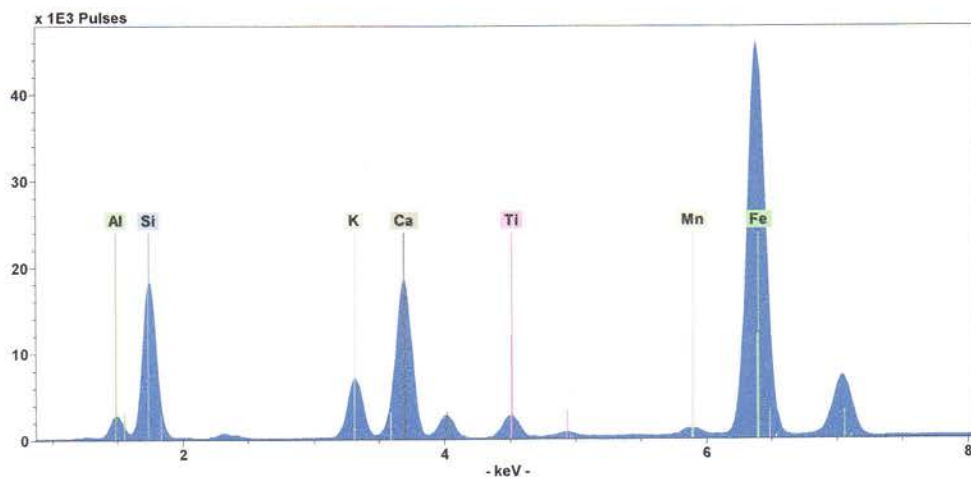


Figura 3.1 – Spectrul XRF al unei probe de ceramică.

3.2.3.1 *Optimizarea instrumentației XRF.* În spectrometrul XRF convențional, camera probei este de obicei o parte a spectrometrului și condițiile de vid sunt utilizate pentru determinarea elementelor de la Na până la K. Acest lucru poate conduce la o analiză deficitară din două motive: o cameră de probă înseamnă limitarea severă a dimensiunilor și formei obiectului, iar efectuarea măsurătorilor în condiții de vid, reprezintă un risc imprevizibil pentru piesele fragile [57].

Spectrometrul μ -XRF *ArtTAX* a fost special conceput pentru a depăși aceste dezavantaje. Acest lucru a fost posibil prin evoluțiile tehnologice substanțiale din ultimii ani, în special în domeniul opticii privind focalizarea razelor X cu ajutorul unei lentile policapilare și în dezvoltarea detectoarelor cu dimensiuni mici, cu cameră de drift cu siliciu, răcită prin efect Peltier, având deci avantajul de a nu se utiliza azot lichid [54, 57].

3.2.3.2 *Surse de raze X.* Spectrometrul portabil XRF utilizează ca sursă de excitație un tub de raze X cu o fereastră de ieșire. Aceste tuburi folosesc de obicei un filament de tungsten încălzit pentru a induce emisia de electroni termoionici sub vid înalt. După accelerarea de înaltă tensiune, electronii sunt direcționați spre un strat de metal de puritate ridicată, cum ar fi molibden (Mo), care servește ca anod. În stratul de metal, radiația de frânare continuă este produsă, peste care se suprapun liniile caracteristice anodului. Carcasa de protecție a tubului de radiații este echipată cu un întrerupător electro-mecanic și funcții de siguranță, controlate extern de un computer personal [57].

3.2.3.3 *Sistemul de detectare.* Fluorescența de raze X este detectată printr-un detector XFlash® 3001 (Röntec, Berlin, Germania) cu dispersie de energie, răcit termo-electric prin efect

Peltier. Acest detector este din siliciu cu drift și lucrează fără azot, cu viteză mare și electronică cu nivel scăzut de zgomot. Rezoluția energetică, măsurată tipic pentru linia K_{α} a Mn, la o intensitate de 100.000 de pulsuri este mai mică de 150 eV, astfel încât se pot distinge peak-uri alăturate pentru o identificare și cuantificare precisă a elementelor chimice. Detectorul are o suprafață activă de 10 mm^2 cu o grosime de 0,45 mm și o fereastră de ieșire din beriliu cu o grosime de 8 μm . Geometria între fasciculul primar de raze X, probă și detector poate fi fixată la $0^{\circ}/40^{\circ}$, față de perpendiculara la suprafața probei [57].

3.2.3.4 Optica capilarelor. Sistemele policapilare sunt un ansamblu de capilare din sticlă, care formează o structură bloc-monolitic, cu o formă complicată. Fiecare capilară transportă radiații prin intermediul reflexiilor totale externe multiple pe suprafața sa interioară și capturează radiații doar într-un interval unghiular definit, care este de aproximativ de două ori unghiul critic al reflexiei totale externe. Dimensiunea optimă a sursei și a spotului focal depind de energia radiației și de distanțele focale de la intrarea și ieșirea sistemului. Astfel, prin modificarea dimensiunii generale a lentilei capilare, se pot varia dimensiunile sursei și a spotului focal într-un interval de la 10 μm până la câțiva mm [57].

3.2.3.5 Sistemul de imagistică și de poziționare a probei. O cameră integrată CCD oferă o imagine a zonei de probă aflată sub investigație (8mm \times 8mm) iar două LED-uri albe reglabile iluminează proba din unghiuri diferite, pentru a optimiza calitatea și contrastul imaginii, în funcție de suprafața și tipul probei. Capul de măsurare *ArtTAX* și o platformă motorizată de poziționare X-Y-Z, care constă din trei module egale, cu o deplasare maximă de 50 mm în fiecare direcție, pot fi montate direct pe brațul rotativ al suportului consolă. O astfel de configurare garantează reproductibilitatea poziției de măsurare de $\pm 10 \mu\text{m}$ [57].

3.2.3.6 Software-ul de control și de manipulare a datelor. Toate funcțiile esențiale ale echipamentului sistemului *ArtTAX*, cum ar fi setările condițiilor sursei de raze X și funcții de siguranță pentru generator, startul/oprirea măsurărilor, timpul real și timpul de viață de acumulare și stocare de spectre XRF, vizualizarea spectrelor pe ecranul PC-ului și poziționarea X-Y-Z prin utilizarea de motoare cu mișcare „pas cu pas”, sunt controlate printr-o interfață serială de un computer cu software-ul *ArtTAX Control*, care rulează în Windows (Intax, Berlin, Germania). Energia și calibrarea FWHM, identificarea elementului, fitarea peak-ului, calculul ariei nete a peak-ului și a fondului, precum și funcțiile de informare sunt caracteristici principale pentru analiza elementală calitativă [57].

Capitolul 4

CERCETĂRI PRIVIND PARAMETRI FIZICO-CHIMICI UTILIZAȚI PENTRU ANALIZA PIGMENȚILOR FOLOSIȚI LA *CDP*

4.1 INTRODUCERE

Procedurile actuale, prin care natura sau constituenții materialelor ceramice colorate, sunt identificați calitativ și/sau evaluați cantitativ, formează fondul analizei instrumentale. Baza acesteia o reprezintă în primul rând identificarea și măsurarea mărimii unor proprietăți ale unui element sau compus din pigmentul sau materialul ceramic analizat, fiind astfel posibilă identificarea lor fără echivoc. Aproape fiecare element sau compus are unele proprietăți fizice (structura cristalină, distribuția și dimensiunea particulei, forma particulei, culoarea, opacitatea, aglomerarea, reflexia spectrală etc.) și/sau proprietăți chimice (compoziția chimică, stabilitatea, puritatea etc.) care permit să fie identificat [60].

Culoarea și lungimea sau numărul de undă a radiației absorbite sunt proprietăți utilizate frecvent în identificarea pigmentilor. Culoarea pigmentului este determinată de absorbția fotonilor în compusul cristalin, când energia este transferată în tranzițiile electronice din cristal, care de obicei sunt reversibile și generează căldură. De asemenea, culoarea este foarte dependentă de compoziția și structura cristalină, și poate varia în funcție de impurități, tensiuni fizice și temperatură. Caracteristicile de performanță ale unui pigment depind și de mediul în care este utilizat. În cazul aplicațiilor pe ceramică, pigmentul trebuie să fie stabil la temperaturi ridicate [60].

Culoarea unui obiect este controlată de pigment, dacă acesta furnizează opacitate pentru a preveni transmiterea luminii prin material. Cantitatea de opacitate, dată de pigment la o suprafață transparentă sau translucidă, este o funcție a diferenței indicelui de refracție dintre pigment și mediul în care particulele de pigment sunt dispersate. Un pigment cu dimensiunea particulelor între 0,16 și 0,28 μm oferă la interfața pigment-mediu o dispersie maximă a luminii din domeniul vizibil. De asemenea, orice aglomerare de particule de pigment poate afecta opacitatea lor [60].

4.2 PIGMENȚI UTILIZAȚI LA CDP – PREZENTARE GENERALĂ

Încă din antichitate, cei mai mulți pigmenți au fost pregătiți, pentru diverse domenii, prin măcinarea mecanică a unor materii prime solide, care erau recunoscute pentru culoarea lor specifică. Pigmenții sunt substanțe solide albe, negre sau colorate, utilizate sub formă de pulberi fine pentru a da culoare multor materiale utilizate în domeniul ceramicii (glazuri, corpuri ceramice, emailuri de porțelan) [61, 62]. Metoda des folosită în acest scop, este de a dispersa uniform într-un material o fază colorată cristalină și insolubilă – pigmentul, cu particule fine având dimensiuni de 1 – 10 μm , pentru a forma o suspensie sau un amestec eterogen [60].

Pe lângă puterea colorantă, pigmenții trebuie să aibă stabilitate termică și chimică la temperaturile ridicate din procesul de ardere a obiectelor de ceramică. Cu alte cuvinte, gradele lor de dizolvare sau de reacție, fie în matrice, fie în straturile superficiale ale ceramicii la temperaturi înalte, trebuie să fie scăzute [63].

Pigmenți anorganici sunt de obicei oxizi, silicați, carbonați, sulfuri, fosfați și cromăți ai elementelor metalice. Metalele tranziționale, datorită capacității lor de a interacționa cu lumina, sunt cel mai des întâlnite în compoziția pigmenților [60]. În prezent, cele mai multe dintre materialele utilizate în ceramică, ca pigmenți, sunt oxizii, datorită stabilității lor mai mari în sistemele ceramice care conțin oxigen. Fac excepție pigmenții de seleniură de cadmiu și sulf, deoarece aceștia conferă materialului o culoare roșu aprins, care nu poate fi obținută în alt mod [63].

Piroluzitul este un pigment mineral de culoare neagră folosit în CDP, cunoscut și ca negru de mangan (compus din MnO_2) [64], în timp ce magnetitul natural (Fe_3O_4) este un pigment negru cu o putere slabă de nuanțare și prin urmare, este mai puțin folosit [65].

Printre pigmenții albi, denumirea de *pământ alb* este utilizat adesea, fără discriminare, pentru minerale albe, cum ar fi calcar/cretă, ghips și caolin. Calcarul și ghipsul au fost cei mai utilizați pigmenți albi în antichitate. Caolinul, folosit doar în regiuni geografice limitate, unde această argilă primară a fost accesibilă și disponibilă din abundență, este cunoscut și ca *argilă de China*, care în general apare în mod natural amestecat cu impurități nedorite, fiind necesară îndepărtarea acestora. Înainte de a fi utilizați ca pigmenți, aceștia sunt sfărâmați și măcinați sub formă de pulberi fine [64].

Ocrul este cunoscut prin denumirea sa mai generală de *pământ natural*, și reprezintă un grup de amestecuri de argilă, oxid de siliciu și oxizi de fier. Culoarea sa, poate varia de la galben

la maro și chiar la portocaliu și roșu, și este datorată de obicei oxizilor de fier care apar ca hematit sau ca limonit [64]. Culoarea hematitului este roșu-sânge, când este fin granulat, și negru sau cenușiu strălucitor dacă este macro-granular [66].

4.3 PIGMENȚI DE OXID DE FIER

Oxizii și oxihidroxizii de metal sunt compuși importanți în pigmenții de culoare datorită proprietăților lor optice, dintre care cele mai importante sunt: capacitatea de a colora mediul în care sunt dispersați și de a-l face opac. Acești pigmenți pot fi alcătuiți dintr-o singură componentă sau din faze mixte [67] și produc o gamă largă de culori, de la negru prin nuanțe de purpuriu și roșu în oxizii de fier, până la galben, portocaliu și maro în oxihidroxizi [65].

Cei mai uzuali pigmenți anorganici naturali, obținuți din minerale, sunt pigmenții de oxid de fier. Importanța deosebită a pigmenților de oxid de fier se bazează pe non-toxicitatea lor, stabilitatea chimică și mai ales marea varietate de culori de la galben, portocaliu, roșu, maro până la negru [67]. Pigmenți de oxid de fier, atât cei naturali cât și cei sintetici, sunt formați din compuși cu structuri cristaline, la care apar modificări de culoare odată cu creșterea dimensiunii particulelor [66], după cum urmează: α -FeOOH – goethit (culoarea variază de la galben-verde până la galben-marou); γ -FeOOH – lepidocrocit (de la galben la portocaliu); α -Fe₂O₃ – hematit (de la roșu până la violet închis); γ -Fe₂O₃ – maghemit (maro); Fe₃O₄ – magnetit (negru) [67].

Dimensiunea și forma particulelor, proporția și natura altor minerale secundare, afectează culoarea pigmenților de oxid de fier. Acești factori, considerați împreună, sunt cauza acoperirii unei game largi de culori (de la purpuriu, roșu și portocaliu, până la nuanțe de galben și maro) de către pigmenții de oxid de fier [65]. Ca pigment, fiecare oxid de fier are o dimensiune optimă a particulei, care dacă scade, indicele de refracție al mineralului crește, ajungând astfel ca particulele foarte mici de hematit să fie transparente [66].

O serie de minerale secundare (de ex. cuarț și argile) sunt adesea prezente în pigmenții de pământ de fier. Tipul și cantitatea acestor minerale secundare depind de sursa de pământ și de gradul prelucrării pigmentului. Oxizii de fier au putere înaltă de pigmentare, și pământurile colorate puternic folosite ca pigmenți, pot conține o concentrație relativ mică de minerale de fier comparativ cu concentrația altor componente [65].

4.4 CARACTERIZAREA INSTRUMENTALĂ A PIGMENȚILOR

4.4.1 MICROSCOPIA OPTICĂ

Pigmenții roșii de oxid de fier care includ pământ roșu, precum și alte pământuri galbene calcinate, sunt colorate în primul rând de hematit. Roșul intens al ocrului, este datorat unei proporții relativ înalte de hematit în amestec [64].

Observarea particulelor de hematit în pigmenți, folosind microscopia optică arată că particulele sunt cel mai adesea fin granulate și au forme rotunjite, cu diametre de 1 μm sau mai mici. Se pot observa uneori și particule grosiere de hematit, cu fractură tipică a unui mineral de bază. În urma examinării unor probe standard de pigmenți de pământ roșu, se observă prezența unor anumite minerale secundare, cum ar fi calcit, și se constată că particulele individuale de pigment se aglomerează foarte des în mase mai mari, cu aspect eterogen.

Pământul galben este în general colorat de goethit fin granulat. Dimensiunea particulelor de goethit în oxizii de fier galbeni, naturali, este adesea mult mai mică decât 1 μm , iar particulele individuale nu pot fi determinate folosind microscopia optică. Particulele aciculare de goethit pot fi uneori vizibile în pigmenții de pământ galben [65].

4.4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICĂ PRIN BALEIAJ (SEM)

Helwig (2007) a folosit un microscop SEM Hitachi S-530, cu un potențial de accelerare de 20kV, pentru a obține micrografii SEM care arată că pământul roșu natural apare cu particule cu forme și dimensiuni variate, care depind de mediul geologic unde au fost formate. Morfologii diferite sunt vizibile adesea în aceeași probă de pământ roșu. Unii pigmenți de pământ roșu sunt compuși din particule plate de hematit. De asemenea, folosind SEM, particule aciculare de goethit sunt vizibile în unii pigmenți naturali de pământ galben [65].

4.4.3 SPECTROSCOPIA CU RAZE X

Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie într-un microscop electronic de baleiaj (SEM-EDX), poate fi utilizată pentru identificarea elementelor chimice prezente în probele de

pigment. Spectrele de raze X pot fi obținute printr-o varietate de tehnici, care includ spectroscopia SEM-EDX și XRF, folosind ca sursă un radioizotop sau un tub de raze X [65].

Identificarea în pigmenți a principalului element, fierul (Fe), se face cu ajutorul liniilor $K_{\alpha 1,2} = 6,398$ keV și $K_{\beta 1} = 7,06$ keV. Examinarea prin SEM-EDS a pigmenților naturali de pământ din colecția E.W. Forbes și dintr-o varietate de pigmenți sintetici, arată că, în plus față de fier, majoritatea probelor conțin siliciu, aluminiu, potasiu, calciu și sulf. Multe probe mai conțin titan, magneziu, fosfor și mangan. Alte elemente, cum ar fi cupru, arsen, zinc, clor, plumb și bariu au fost identificate ocazional [65].

Helwig (2007) a obținut spectrele de dispersie în energie pentru pigmenții de pământ, folosind un microscop de electroni cu baleiaj Hitachi S-530, echipat cu un detector de raze X Tracor, cu o tensiune de accelerare de 20 kV. Astfel, spectrele de dispersie în energie, a probelor de pământ roșu și ocru galben, arată o compoziție elementală formată din Al, Si, Fe, Ti, Ca, K și urme de P, elementele majore fiind Al, Si și Fe. Prezența titanului în probele de pigmenți de pământ nu este neașteptată, deoarece mineralele care conțin Ti sunt comune în roci și soluri. Analizele SEM-EDX ale pigmentului de pământ roșu folosit pe obiecte policrome, au arătat că un oxid compus din fier și titan, probabil ilmenit (FeTiO_3), este asociat cu oxid de fier roșu, în multe cazuri [65].

4.4.4 SPECTROSCOPIA FTIR

Pozițiile și intensitățile benzilor IR ale oxizilor de fier, cum ar fi magnetit, maghemit și hematit, variază cu cristalinitatea, dimensiunea și forma particulei și substituția fierului de către alți cationi [66]. De asemenea, cantitatea și tipul de minerale secundare pot afecta spectrele pigmenților de oxizi de fier [65].

Mineralele de oxid de fier au numeroase moduri de vibrație și de rețea cristalină, însă modurile lor caracteristice active în IR apar la numere de undă foarte mici [10]. Peste 400 cm^{-1} , există două benzi majore pentru hematit, centrate la aprox. $525 - 560$ și $440 - 480\text{ cm}^{-1}$. Spectrul în IR al hematitului prezintă de asemenea un număr de benzi slabe în regiunea $3380 - 3720\text{ cm}^{-1}$, atribuite grupelor de hidroxil de suprafață. Spectrul IR al magnetitului are benzi largi la 580 și 400 cm^{-1} . Maghemitul prezintă o structură caracterizată în spectrul IR prin benzi la $700, 640 - 660, 620, 580, 560, 460$ și 430 cm^{-1} , precum și prin benzi slabe datorate grupelor hidroxil de

suprafață. Deoarece benzile de absorbție sunt largi și cu suprapunere una peste alta, poate fi dificil să identificăm amestecuri de oxizi de fier, folosind doar spectroscopia în IR [65].

Prezența mineralelor secundare, în special silicați, pot masca absorbțiile oxidului de fier, identificarea hematitului prin spectroscopia IR devenind o sarcină dificilă. Astfel, cuarțul are absorbții puternice la 516 și 462 cm^{-1} , caolinul absoarbe la 540 și 474 cm^{-1} , iar ilitul are benzi la aprox. 530 și 475 cm^{-1} [65].

Măsurătorile FTIR au fost efectuate utilizând un accesoriu de ATR de diamant, recomandat pentru depășirea absorbției ridicate a unor materiale colorate, în special cele negre, permițând astfel, detectarea și identificarea oricăror pigmenți minerali. Spectrele pigmenților minerali, obținute (în laboratorul *M2ADL*) prin tehnica ATR-FTIR, au fost comparate cu cele de la analizele prin transmisie T-FTIR, și s-a observat că profilurile și lățimile benzilor în spectrele pigmenților depind de forța cu care ERI a intrat în contact cu suprafața probei. Acest efect conduce la o ușoară variație între pozițiile benzilor IR [10].

În regiunea 4000 – 400 cm^{-1} poziția absorbțiilor IR ale goethitului este variabilă, însă cu variații mai mici ale poziției modurilor de îndoire ale hidroxilului [65]. Astfel, o alungire caracteristică grupei hidroxil apare la aprox. 3102 cm^{-1} iar modurile de deformare ale hidroxilului sunt la aprox. 897 și 800 cm^{-1} . Alte benzi evidente se observă la 1637, 665, 566 și 461 cm^{-1} . Banda de la 3456 cm^{-1} este atribuită grupelor hidroxil de suprafață, uneori prezente.

Conform referințelor, spectrul IR colectat de la un cristal de calcit conține benzi evidente la 1574, 1413 cm^{-1} (vibrație de întindere asimetrică), 874 cm^{-1} (vibrație de îndoire în afara planului) și o bandă slabă la 710 cm^{-1} (mod de îndoire în plan) [68]. Particulele de ghips produc un spectru IR cu benzi la aprox. 3541, 3405, 3243, 1682, 1619, 1144, 1116, 669, 603, 463 cm^{-1} .

Benzile principale active IR din spectrul cuarțului ($\alpha\text{-SiO}_2$) sunt situate în jurul valorilor 368, 393, 460, 509, 692, 778, 797, 1080 și 1168 cm^{-1} [68]. În acord cu aceste valori, particulele de cuarț, prezent ca mineral secundar în probele analizate de pigmenți, produc un spectru FTIR prin transmisie, care arată pozițiile absorbțiilor la aprox. 1166, 1082, 795, 777 și 691 cm^{-1} . În modul ATR-FTIR, se obține un spectru în care se observă că, vârful ce corespunde valorii de 1082 cm^{-1} este ușor deplasat cu aprox. 30 cm^{-1} spre valori mai mici, la 1055 cm^{-1} .

CONTRIBUȚII PROPRII ASUPRA PRINCIPALILOR PIGMENȚI UTILIZAȚI LA CERAMICA DECORATIVĂ DIN CULTURA *CUCUTENI*

5.1 INTRODUCERE

Caracterizarea și identificarea pigmenților, folosiți în decorarea obiectelor de *CDP*, este foarte dificilă datorită prezenței atât a fazelor cristaline, cât și a celor amorfe în structura pigmenților și a pastei de ceramică [27]. De asemenea, schimbările care apar în eterogenitatea moleculară a structurii ceramicii la nivel microscopic pot modifica în mod semnificativ proprietățile chimice și fizice ale unor componente [51]. Prin urmare, studiul unui artefact ceramic este complet dacă toate componentele sale (pigmenți, angobă, glazură, pasta de ceramică/corp) sunt caracterizate profund [27].

Caracterizarea analitică a pigmenților de interes pentru ceramica de *Cucuteni* de patrimoniu, s-a bazat, în principal, pe următoarele tehnici de investigare: fluorescența de raze X cu dispersie de energie (ED-XRF); microscopia electronică cu baleiaj cuplată cu spectroscopia de raze X cu dispersie după energie (SEM-EDX); spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier prin metoda reflexiei totale atenuate (ATR-FTIR) și prin transmisie (T-FTIR); micro-spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier prin metoda reflexiei totale atenuate (μ -ATR-FTIR). În Figura 5.1 sunt arătate câteva abordări analitice posibile pentru pigmenți și pasta de ceramică, în funcție de natura probei – pulbere sau fragment.

Analiza pieselor de ceramică a început cu o documentare prin examinarea vizuală a suprafeței fiecărei părți a piesei folosind un stereomicroscop Leica MZ6 (având adaptat la ocular o camera digitală Canon PowerShot S50), pentru observarea culorilor prezente, a caracteristicilor optice și a omogenității probelor, precum și distribuția straturilor de pigment pe suprafața de ceramică. Pentru a identifica elementele principale prezente pe suprafețele decorate, au fost efectuate mai întâi măsurători XRF pe toate probele. Spectrele XRF au fost colectate cu ajutorul unui spectrometru portabil, bazat pe fluorescența de raze X de energie dispersivă, *ArtTAX 400* (Bruker AXS, Germania).

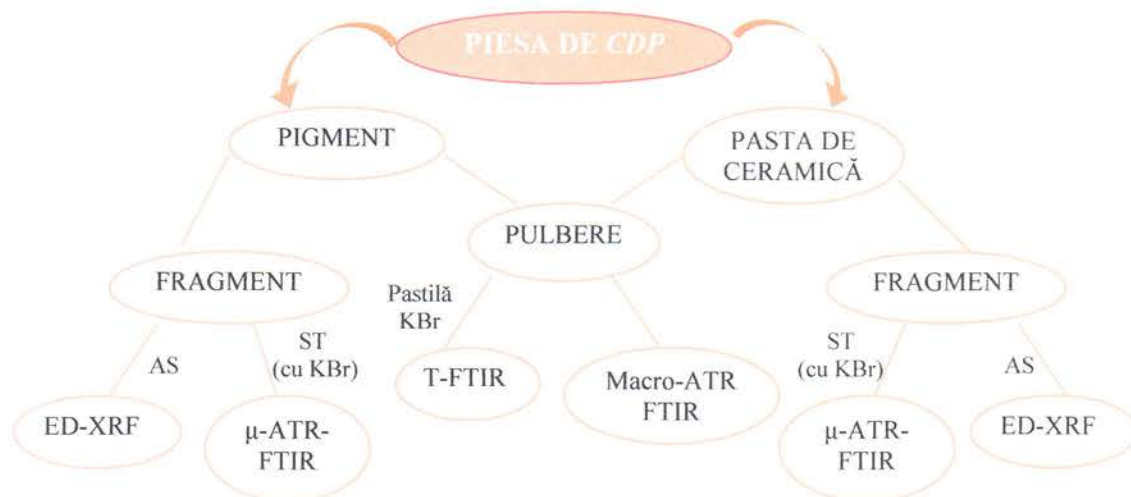


Figura 5.1 – Schema analizelor aplicate pe *CDP* din cultura Cucuteni:
AS – analiză de suprafață, ST – secțiune transversală.

Prin analiza elementală ED-XRF se pot identifica doar elementele chimice prezente în compoziția stratului colorat de pe suprafața ceramicii, nu și componentele acestuia. Din acest motiv, pentru a obține informații cu privire la structura moleculară a pigmentului, s-a continuat cu analiza prin spectroscopie FTIR, care poate fi realizată în mai multe moduri, în funcție de cantitatea și de tipul probelor investigate [69].

Fiecare pigment (roșu, negru, maro/ciocolatiu, alb) a fost supus separat analizei în infraroșu. Acest lucru s-a realizat prin prelevarea unei cantități foarte mici de probă de pe stratul colorat, precum și de pe suprafețele adiacente acestuia, deoarece materialele (pigmenți minerali) folosite la decorare, sunt aplicate într-un strat subțire pe suprafața ceramicii. Din acest motiv, este dificil să analizăm separat straturile colorate, de pasta de ceramică.

Spetrele IR obținute de la probele de pigment, au fost comparate cu spectrele de referință din biblioteca spectrală IR (*IR Spectral Library*) a laboratorului *M2ADL* și cu bazele de date spectrale în IR disponibile on-line [36, 37]. În general, identificările au fost făcute prin potrivirea frecvenței și a intensității relative a benzilor de absorbție/transmisie din spectrele de probă cu cele din spectrele de referință ale pigmentilor de compoziție chimică cunoscută.

S-a urmărit identificarea elementelor principale prezente în pigmenți și pasta de ceramică prin efectuarea de măsurători SEM-EDX, folosind un microscop electronic cu baleiaj Philips 515B, echipat cu un microanalizor EDAX DX4, care scanează cu un fascicul de electroni de 15 kV. Suprafețele probelor au fost acoperite cu un strat de grafit pentru a preveni acumularea de sarcini electrice în timpul efectuării măsurătorilor.

Complementar s-a efectuat o combinare a analizei prin imagistica multi-spectrală cu fluorescența de raze X cu dispersie de energie, pentru o caracterizare non-invazivă a suprafeței decorative a pieselor de ceramică de *Cucuteni*. De asemenea, s-a realizat o analiză SEM-EDX a unui număr de opt probe de ceramică de *Cucuteni* și o probă falsă.

5.2 CARACTERIZAREA NON-INVAZIVĂ A CERAMICII DECORATIVE DE CUCUTENI PRIN ANALIZA FLUORESCENȚEI DE RAZE X

5.2.1 INTRODUCERE

În acest studiu s-a urmărit găsirea unor criterii analitice obiective și non-invazive, utile în stabilirea autenticității pieselor ceramice de *Cucuteni*, ce aparțin Patrimoniului cultural românesc, comparativ cu obiecte false de ceramică, care ar putea fi întâlnite pe piața neagră a artefactelor istorice. Măsurătorile efectuate pe o serie de artefacte de ceramică pictată, provenite din județul Iași (România), și pe câteva fragmente de ceramică obținute prin arheologie experimentală (folosite pentru comparație) considerate false, au fost axate pe elucidarea compoziției elementale a pigmentilor utilizați la pictarea motivelor decorative în roșu, negru și alb, atât de specifice ceramicii aparținând culturii *Cucuteni*.

Probele de ceramică (originale și false) au fost analizate prin utilizarea unui sistem portabil bazat pe fluorescența de raze X de energie dispersivă, iar suplimentar s-a folosit un sistem scanner multispectral de imagistică digitală. Analiza combinată a compoziției elementale obținută prin intermediul fluorescenței de raze X și a imaginilor în infraroșu în culori false, oferă o abordare inovatoare studiilor de autentificare. Este de subliniat faptul că, procedura analitică pe care o prezentăm are avantajul major de portabilitate, care astfel, ar putea permite discriminarea, *in-situ* sau la punctele de trecere a frontierei, între piesele originale de ceramică și cele false.

5.2.2 MATERIALE ȘI METODE

5.2.2.1 Probe. În acest studiu, au fost investigate 21 de fragmente de ceramică decorativă (cu roșu, alb și negru), care aparțin perioadei Eneolitic (fazele A și B) (vezi Tabelul A.1.1 din Anexa 1), descoperite în urma săpăturilor arheologice din zona Cucuteni-Cetățuie a județului Iași (România), și 5 piese false de ceramică pictată (vezi Tabelul A.1.2 din Anexa 1) obținute prin

arheologie experimentală (cu materii prime din zona Cucuteni), cu un spectrometru portabil bazat pe fluorescența de raze X de energie dispersivă *ArtTAX 400* (Bruker AXS, Germania) și cu un sistem scanner multi-spectral de imagistică digitală numit *Artist*. ED-XRF a fost folosită în special pentru analiza suprafețelor de ceramică colorată în negru și roșu.

5.2.2.2 Instrumentația și măsurători. Instrumentația necesară tehnicii ED-XRF este compusă din spectrometrul portabil achiziționat prin Bruker AXS (Germania), care include un tub de raze X, un detector de raze X, module electronice și un trepied de bază [70]. Razele X de la tubul compact de raze X sunt colimate și direcționate pe zona de investigat, provocând excitarea atomilor țintă din probă. Razele X caracteristice sunt măsurate cu un detector semiconductor de siliciu cu drift, răcit Peltier, cu o suprafață activă de 10 mm² și o fereastră de beriliu (Be), folosit datorită rezoluției sale înalte și eficienței la energii joase. Rezoluția de energie nominală pentru radiația de Mn-K_α este de 155 eV la 10 kcps.

Un grup de electronice (preamplificator, amplificator și convertor analog-digital) conectează detectorul de raze X la un analizor multi-canal (AMC), de obicei instalat pe un computer personal, care permite analiza și clasificarea impulsurilor de la detector. Analiza ED-XRF a fost efectuată prin intermediul tubului de raze X, de tip metalo-ceramic de energie joasă și cu anod de molibden (Mo) ca sursă de excitație, cu o putere maximă de 50 W. Selectarea punctului de interes și poziționarea probei în planul focal au fost efectuate cu o cameră CCD (plasată pe capul de măsurare) și o platformă motorizată X-Y-Z.

Sistemul *ArtTAX*, folosit în acest studiu, combină avantajele analizei multi-elementale non-invazivă și sensibilă, la o rezoluție submilimetrică, cu posibilitatea de a lucra în afara laboratorului, *in-situ*. Au fost selectate mai multe puncte reprezentative, atât pe zona pigmentată (roșu și negru) cât și pe cea ne-pigmentată. Astfel, spectrele XRF au fost colectate de la trei puncte de pe suprafețele colorate și două-trei puncte de pe suprafețele necolorate. Spectrele au fost înregistrate pe AMC și analizate pentru a determina elementele cele mai caracteristice ale fiecărui pigment și corp de ceramică (zona nepigmentată). Colectarea datelor, ajustarea/fitingul picurilor și calculul ariei nete a peak-ului și a fondului (background) s-au efectuat cu ajutorul aplicației software *ArtTAX*.

5.2.2.3 Combinarea analizei EDXRF cu un sistem scanner multi-spectral de imagistică. Pentru analiza non-invazivă a probelor de ceramică s-a utilizat și o a doua tehnică analitică portabilă, cu un sistem scanner multi-spectral de imagistică digitală numit *Artist* (vezi Figura 5.1 b), care se bazează pe o cameră digitală ce include un senzor de imagine CCD de scanare

progresivă. Acesta este capabil de a capta imagini în regiunile ultraviolet (UV), vizibil (VIS) și infraroșu (IR). Fiecare bandă de radiații, reflectate de la zona colorată, este selectată de către optica încorporată în corpul camerei. Modurile de imagistică, care se pot obține cu sistemul *Artist* (reflexie VIS: 400-700 nm; reflexie IR-2 benzi: IR₁ – 700-950 nm și IR₂ – 950-1100 nm; reflexie UV: 320-400 nm; fluorescență VIS: 400-700 nm; modul culoare falsă IR), au fost deja prezentate de către Mazzeo et al. (2007) și (2009) [71, 72].

În acest studiu au fost folosite modurile de reflexie VIS, reflexie IR₁, fluorescență VIS și culoare-falsă IR. Mazzeo et al. (2007) descrie tehnica de culori-false IR, ca una bazată pe computer, care combină imagini color și reflectograme (imagini IR), pentru a crea o imagine *pseudo-color*, în care fiecare pigment este reprezentat de o anumită culoare falsă, dependentă de tipul de interacțiune cu lumina infraroșie [71].

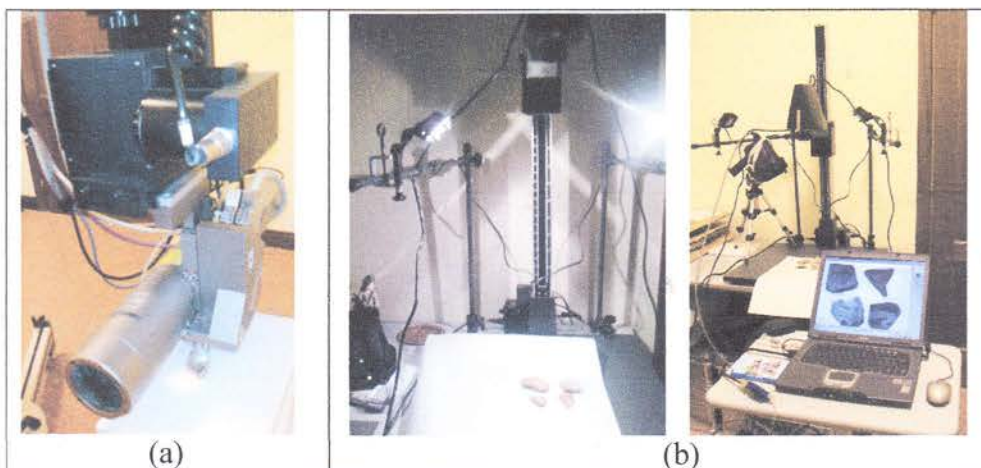


Figura 5.1 – Spectrometrul portabil μ -XRF *ArtTAX* (a) și sistemul scanner multi-spectral de imagistică digitală *Artist* (b).

5.2.3 REZULTATE ȘI DISCUȚII

5.2.3.1 *Spectroscopia ED-XRF*. Rezultatele XRF obținute cu tubul de raze X, în urma măsurătorilor efectuate pe suprafața probelor de ceramică (vezi Anexa 1, Tabelele A.1.1 și A.1.2), sunt prezentate în Tabelul 5.1, de mai jos. Pentru exemplificare, sunt prezentate mai jos spectrele experimentale XRF colectate pentru nouă puncte măsurate (vezi Figurile 5.2 – 5.4).

Elementele principale, calciu și fier, au fost găsite a fi prezente atât în pasta probelor de ceramică originale cât și în cele false. Elementele detectate pe zonele colorate în negru și roșu, Fe și Mn, atât pe probele originale cât și pe cele false, sunt în conformitate cu literatura de specialitate disponibilă despre probele de *Cucuteni* [15-17]. În Tabelul 5.1 nu sunt trecute

elementele în urmă, cu cps < 30, cu excepția elementului P, care în unele probe originale are cps > 30. Elementele incluse în paranteze, apar mai rar în forma menționată.

Analiza compoziției chimice a pastei de ceramică a indicat aceleași elemente minoritare și în urme, pentru ambele tipuri de artefacte ceramice. Acest lucru dovedește că aceleași materii prime locale, din regiunea Cucuteni (județul Iași, România), au fost folosite pentru prepararea corpului original Eneolitic și a probelor false de ceramică.

Tabelul 5.1 – Compoziția elementală a probelor de ceramică, obținută prin analiza ED-XRF.
Elementele principale au cps* > 500; elementele minoritare au cps = 100–500;
elementele în urmă au cps < 100 (adaptare după [70, p. 218]).

Suprafața investigată	Tipul de ceramică	Elemente detectate (17 kV)	Elemente detectate (50 kV)
Corp – n.p.	Original	Fe, Ca, (Si) Ti, K, Si, <i>Al, Mn, (P)</i>	Fe, Ca Sr, K, Ti, Rb, (Zr) <i>Mn, Zr, Zn, Y</i>
	Fals	Fe, Ca, Si K, Ti <i>Al, Mn, (P)</i>	Fe, Ca K, Ti, Sr, Rb <i>Zr, Mn, Y, Zn</i>
Pigment – negru	Original	Fe, Mn, (Ca) (Ti), Si, K, (Mn), Ca <i>Ti, Al, P</i>	Fe, Mn, (Ca) Ca, Sr, K, (Mn), Rb, Ti <i>Zr, Zn, Y</i>
	Fals	Fe, (Mn), Ca Si, Co ^{**} , Cr ^{**} , K, Ti <i>Pb^{**}, Al, Mn^{**}</i>	(Mn), Fe, Ca, Pb^{**}, Co^{**} Cr ^{**} , Sr, K, Ti, Zn <i>Rb, Y, Zr, Mn^{**}</i>
Pigment – roșu	Original	Fe, Ca Si, K, (Mn) <i>Ti, Al, Mn, P</i>	Fe, Ca Sr, K, Ti, Mn, Rb <i>Zr, Zn, Y</i>
	Fals	Fe, Ca Si, K, Ti <i>(Zn), Mn, Al, P</i>	Fe, Ca Pb ^{**} , K, Ti, Sr, Rb <i>Zr, Mn, Y, Co^{**}, Zn</i>
*cps - counts per second; **doar pentru GF66; n.p. = nepigmentat.			

Elementele cobalt (Co), crom (Cr) și plumb (Pb), detectate în urma analizei probei GF66, la 50 kV, indică faptul că, un alt tip de pigment a fost folosit pentru decorațiunile pictate cu negru. De asemenea, absența fosforului din compoziția decorului negru de pe probele false (GF58, GF61, GF65, GF66, GF67), indică un alt pigment, cel mai probabil sintetic, spre deosebire de cel folosit pe ceramica originală. Astfel, utilizarea pigmentilor diferiți, de culoare neagră, poate fi legată de o altă tehnică de producție și pictare, decât cea pentru ceramica de *Cucuteni*.

Au fost identificate elementele chimice majoritare, Fe, Mn și Ca, iar rapoartele elementelor Fe/Mn și Ca/K au fost calculate pentru fiecare probă originală și falsă de ceramică. Spectrele de la probele originale arată că principalele elemente din suprafețele colorate în negru sunt fier și mangan, în concordanță cu Buzgar et al. (2010) și Bugoi et al. (2008) [15, 17], iar în suprafețele colorate în roșu sunt fier și calciu.

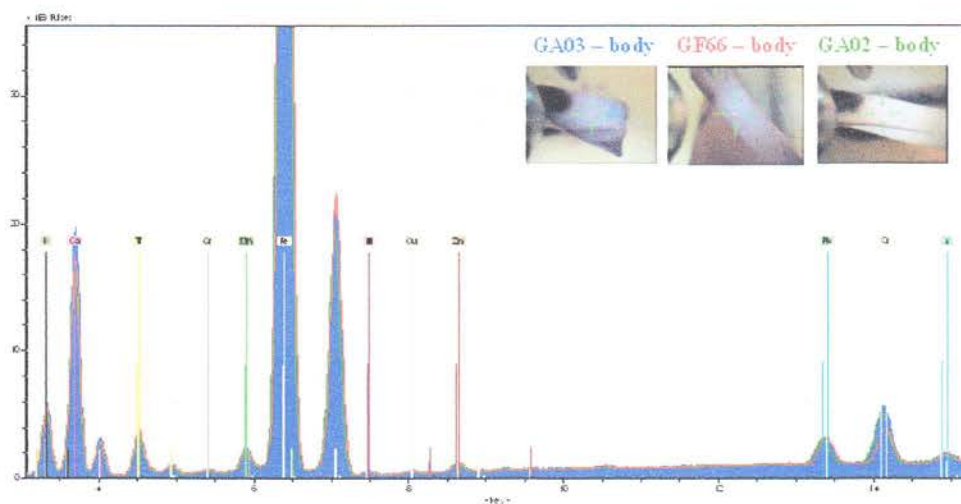


Figura 5.2 – Spectre XRF ale probelor originale și false, de la corpul de ceramică (nepigmentat), măsurate cu tubul de raze X la 50 kV [70, p. 218].

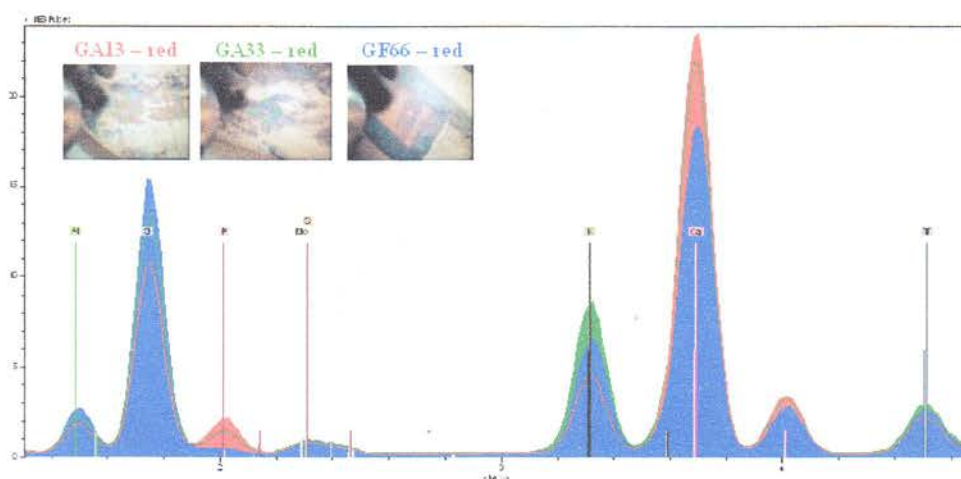


Figura 5.3 – Spectre XRF ale probelor originale și false de la pigmentul roșu, măsurate cu tubul de raze X la 17 kV [70, p. 219].

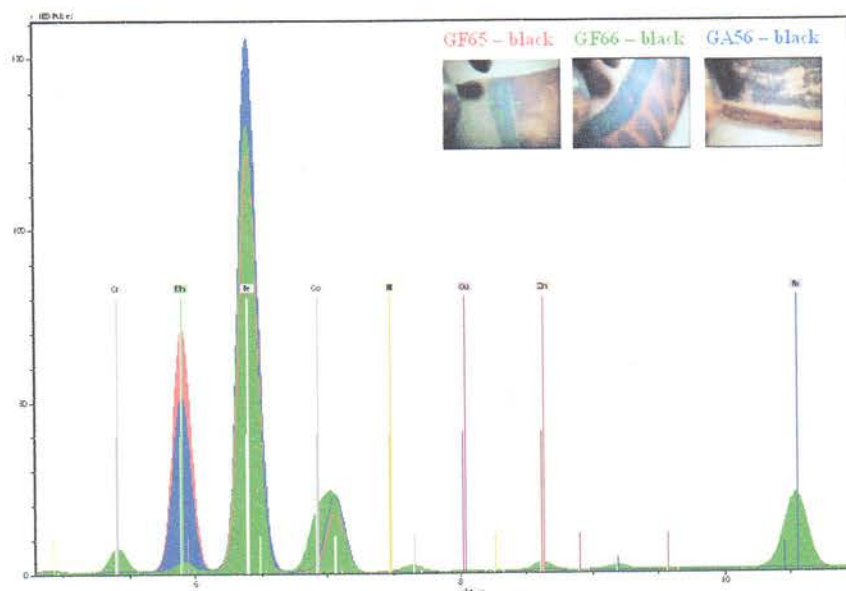


Figura 5.4 – Spectre XRF ale probelor originale și false de la pigmentul negru, măsurate cu tubul de raze X, la 50 kV [70, p. 219].

Analiza ED-XRF a arătat că, în suprafețele colorate cu pigment roșu, raportul elementelor Fe/Mn este mai mare (între 33,5 și 63,5), decât același raport obținut de la suprafețele negre (între 4,0 și 7,0) și pasta de ceramică a corpurilor. În Tabelul 5.2 sunt date variațiile rapoartelor Fe/Mn și Ca/K pentru corpul de ceramică nepigmentat și zonele colorate în roșu și negru, ale căror valori medii sunt prezentate în diagrama din Figura 5.5 [73].

Tabelul 5.2 – Variația rapoartelor elementale Fe/Mn și Ca/K (adaptare după [73]):
(n.p.* = nepigmentat)

Raport (corp/decor analizat)	Ceramica de Cucuteni	Ceramica falsă
Fe/Mn (roșu)	33,5 – 63,5	57 – 61
Fe/Mn (negru)	4,0 – 7,0	1,5 – 2,0
Ca/K (corp n.p.*)	2,2 – 2,7	2,75 – 3,7
Ca/K (negru)	1,3 – 2,5	5,5 – 6,0

Variația rapoartelor Fe/Mn și Ca/K pentru suprafețele colorate cu negru, a arătat că piesele false de ceramică au fost decorate cu un alt tip de pigment. Intervalele acestor rapoarte pot constitui un criteriu pentru a distinge ceramica pictată de *Cucuteni*, de piesele false de ceramică. Au fost utilizate resurse locale pentru decorațiunile cu roșu ale ceramicii, atât originale cât și false.

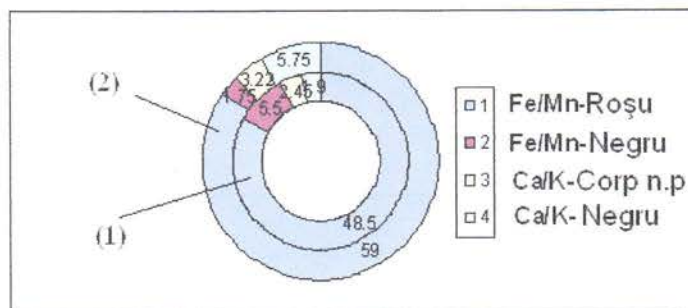


Figura 5.5 – Valorile medii al rapoartelor Fe/Mn și Ca/K pentru ceramica de Cucuteni (1) și ceramica falsă (2).

Spectrele XRF din Figura 5.6, reprezentative pentru zonele pigmentate cu roșu și negru, arată că principalele elemente ale pigmentului negru sunt fier și mangan, iar în pigmentul roșu sunt fier și calciu. Rezultatele obținute prin analiza ED-XRF, sunt confirmate de datele experimentale SEM-EDX. Astfel, în referința [73] sunt date imaginile de electroni retro-împrăștiați ale secțiunilor transversale și spectrele de compoziție, de la probele originale de ceramică de *Cucuteni* (GA02, GA13). Conform acestora, nivelul ridicat de Fe (a se vedea Figura 5.7 a) se găsește în zona stratului de pigment roșu de la proba GA02, în comparație cu alte zone (negru și nepigmentate), și confirmă că a fost folosită o materie primă bazată pe oxizi de fier.

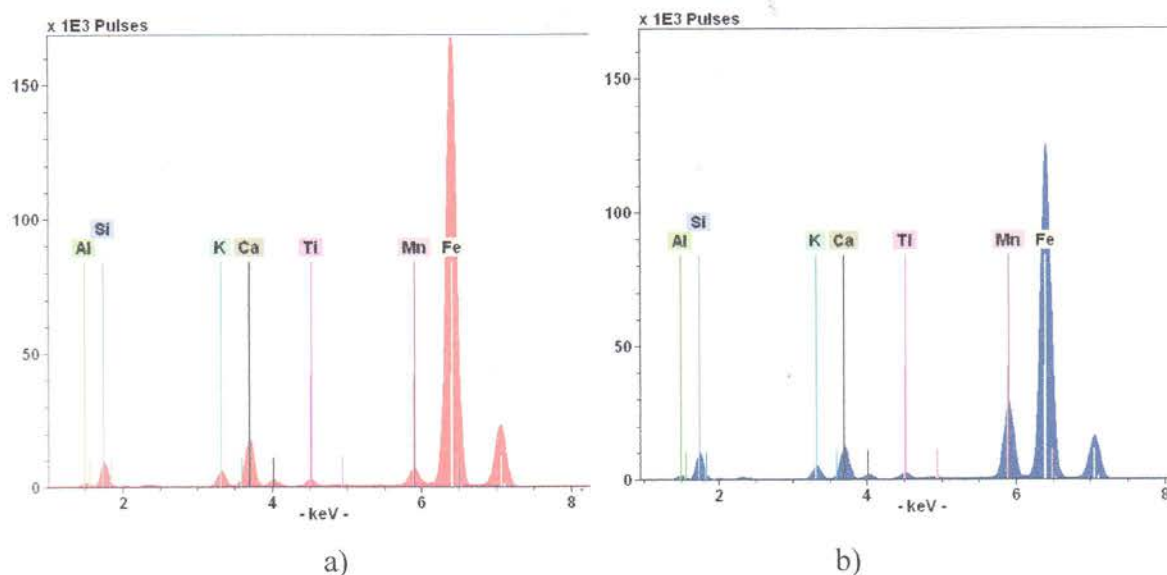
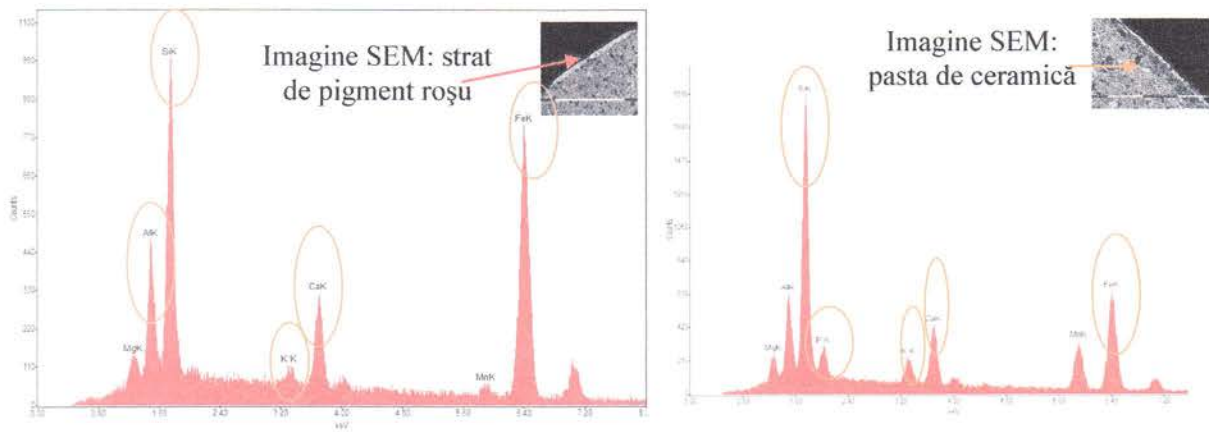


Figura 5.6 – Spectre XRF ale probei GA02 pentru:
a) pigment roșu; b) pigment negru [73].

De asemenea, se observă în spectrul EDS nivele ridicate de Si și Al, ceea ce poate confirma prezența cuarțului și alumino-silicaților în corpurile de ceramică, iar pe de altă parte, prezența de potasiu, ca element minor, poate fi asociată cu fazele de feldspat (a se vedea Figurile

5.7 a) și 5.7 b). Spectrul EDS, pentru proba GA13, arată prezența fosforului. Acest element poate apare în probă și ca urmare a contaminării organice a suprafeței de ceramică de către mediu [73].



a) b)
 Figura 5.7 – Spectrul EDS și imaginea SEM pentru proba:
 a) GA02; b) GA13 (adaptare după [73]).

5.2.3.2 *Imagistica spectrală*. Fotografii reprezentative a șase fragmente de ceramică sunt date în Figura 5.8 a) și d). Tehnicile de imagistică au permis identificarea unei fluorescențe specifice de culoare galbenă (Figura 5.8 c) pe ceramica originală de *Cucuteni*, datorată așa numitei „patine” naturale, formată după îngropare. Această fluorescență nu s-a observat pe fragmentele de ceramică falsă, fiind dificil de creat în mod artificial (Figura 5.8 f). Pentru o caracterizare completă, este necesară însă aplicarea tehnicii de imagistică întregului corp ceramic. De asemenea, prin analiza imaginilor probelor de ceramică din Figura 5.8, s-a constatat că, modul de culoare-falsă IR arată cum negrul devine roșiatic pentru probele originale, în timp ce o tonalitate diferită de roșu se observă pe probele false [70, p. 217].

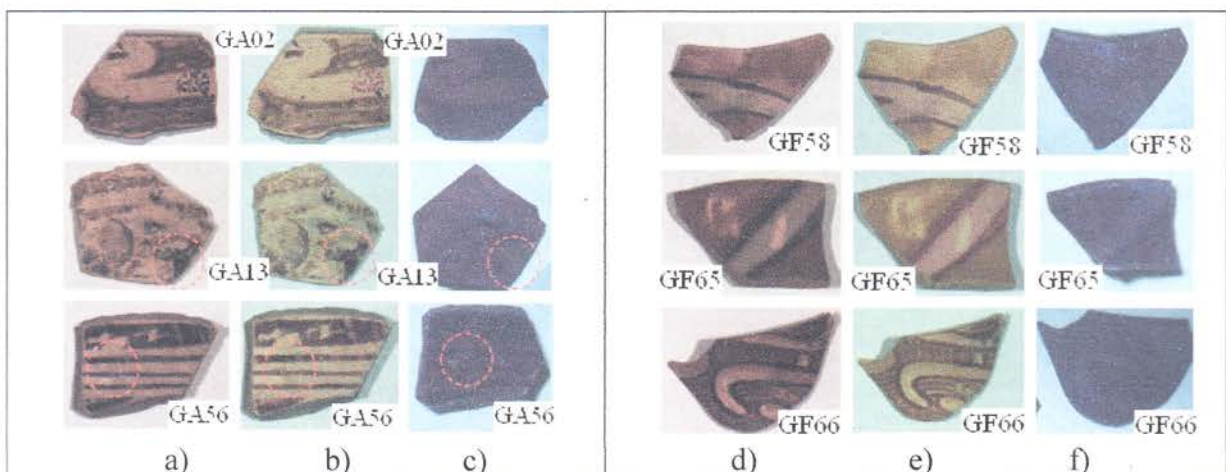


Figura 5.8 – Imagini reprezentative ale probelor originale și false: a) și d) VIS (400–700 nm); b) și e) culoare-falsă IR; c) și f) fluorescență VIS (400–700 nm, cu o lampă UV).

5.3 INVESTIGAREA PRIN SPECTROSCOPIA FTIR A PROBELOR DE PIGMENT ȘI PASTĂ DE CERAMICĂ DIN CULTURA *CUCUTENI*

5.3.1 INTRODUCERE

Spectroscopia în infraroșu cu transformata Fourier este considerată a fi una dintre tehnicile experimentale cele mai adecvate pentru caracterizarea și identificarea compoziției moleculare în domeniul științei de conservare a *CDP*. Cu această tehnică, mineralele prezente în obiectele de *CDP* pot fi identificate, astfel încât să ofere informații utile despre argile, pigmenți și proveniența acestora [4 , 74].

5.3.2 SPECTROSCOPIA MACRO-ATR-FTIR ÎN REGIUNEA 4000-100 cm^{-1}

5.3.2.1 Materiale și pregătirea probelor. În acest studiu, au fost investigate un număr de 18 fragmente de ceramică pictată cu roșu, negru și alb care aparțin culturii *Cucuteni* din perioada Eneolitic (fazele A și B) și 2 fragmente false de ceramică obținute prin arheologie experimentală (cu materii prime din zona *Cucuteni*), pentru comparație.

Cantitatea de probă necesară pentru a efectua o analiză a artefactelor de *CDP* trebuie să fie cât mai mică. În studiul nostru, prelevarea de particule mici de la cioburile de ceramică a fost efectuată la un stereomicroscop, în scopul de a extrage un eșantion cât mai uniform de pe suprafața ceramicii, atât de la stratul colorat cât și de la pasta de ceramică. Cantitatea optimă de probă, de la care se poate obține un spectru ATR-FTIR pozitiv și util identificării compoziției chimice, a fost stabilită a fi de 0,4 mg de pulbere, prelevată de pe suprafața fragmentului de ceramică [75].

5.3.2.2 Instrumentația și măsurători. Spectrele artefactelor ceramice de *Cucuteni* au fost înregistrate cu ajutorul unui spectrometru Nicolet Nexus 5700 de la Thermo Electron Corporation, care operează în regiunile MIR (4000-600 cm^{-1}) și FIR (600-90 cm^{-1}) ale spectrului electromagnetic [34], echipat cu un accesoriu ATR Smart Orbit™, cu un cristal de diamant (indicele de refracție al diamantului este $n = 2,4$) (vezi Figura 5.9 a). Spectrele au fost înregistrate direct de la cantitățile mici de pulbere, în modul de reflexie totală atenuată la

temperatura camerei, corecția ATR fiind efectuată cu software-ul OMNIC 7.3, de la Thermo Electron Scientific.

Toate spectrele au fost achiziționate între 4000 și 90 cm^{-1} , prin efectuarea de 64 de scanări la o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} . Spectrele sunt înregistrate în regiunea FIR cu ajutorul detectorului modificat DTGS cu ferestre de polietilenă, și prin utilizarea unui separator de fascicule cu substrat solid pentru colectarea de date. În mod similar, regiunea spectrală MIR este regiunea în care datele sunt colectate prin utilizarea detectorului SDTG standard și a separatorului de fascicule din KBr. În modul ATR, apare o suprapunere mică a regiunilor MIR și FIR [76].

Aceași probă, a fost investigată în ambele regiuni, MIR și FIR, prin utilizarea de accesorii ATR Smart Orbit™. Comutarea între cele două regiuni durează câteva secunde (vezi Figura 5.9. b).



Figura 5.9 – Spectrometrul Thermo Nicolet Nexus 5700 cu accesoriu ATR Smart Orbit™ inclus în locașul probei (a) și compartimentul divizorului de fascicule (b) [75, p. 156].

5.3.2.3 Rezultate și discuții. După colectarea spectrului de la fiecare probă, a fost efectuată câte o corecție a liniei de bază. Această metodă de prelucrare a spectrului a fost necesară deoarece spectrele înregistrate sunt afectate de mulți factori, cum ar fi: culoarea probei, calitatea probei și spectrul de fond. Prepararea probelor poate produce, de asemenea, artefacte spectrale de bază [77]. Spectrele FTIR, colectate din regiunea MIR, ale probelor analizate sunt prezentate în Figura 5.10. După compararea spectrelor MIR și FIR, s-a stabilit că 0,4 mg de probă este o cantitate suficientă pentru a fi analizată prin modul ATR [75].

Au fost comparate spectrele experimentale MIR și FIR, cu spectrele de referință ale α -cuarțului ($\alpha\text{-SiO}_2$) și muscovitului ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$). Prezența cuarțului, în probele de *Cucuteni* este confirmată de două picuri caracteristice, care apar la 774 cm^{-1} și 692 cm^{-1} (vezi Figura 5.10 b). Aceste rezultate experimentale demonstrează importanța utilizării unei baze de date alcătuită din spectre de referință ale pigmentilor standard, în scopul de a obține o bună

interpretare a spectrelor înregistrate de la probele investigate. Rezultatele noastre au arătat că, în cazul în care cantitatea de probă plasată pe cristalul ATR este prea mare, aceasta poate provoca extinderea benzii și pierderea definiției acesteia, iar când cantitatea este prea mică, intensitatea spectrelor este prea mică și zgomotul spectral cauzează interferențe și prin urmare, interpretarea spectrelor devine foarte dificilă. Prin urmare, cantitatea cea mai adecvată de material, care poate fi plasată pe cristalul ATR, pentru analiza probelor ceramice, a fost găsită a fi de 0,4 mg de pulbere [75].

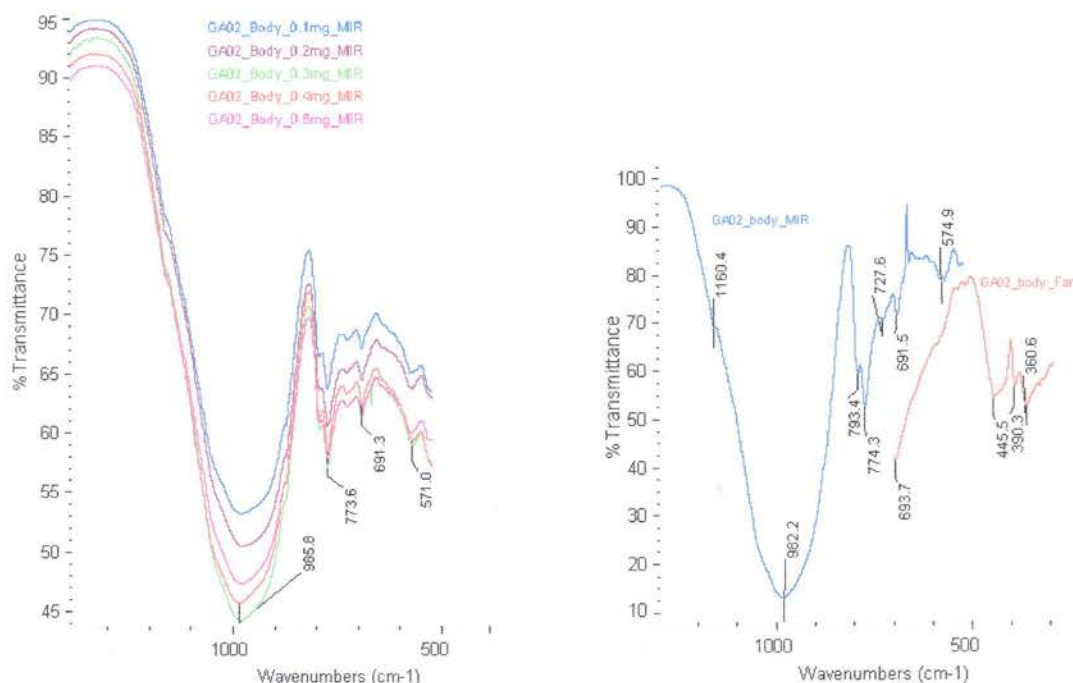


Figura 5.10 – Spectrul FTIR:
a) de la diferite cantități de probe, extrase de la GA02 [75, p. 157];
b) al probei GA02, obținut prin ATR-FTIR.

5.3.3 SPECTROSCOPIA μ -ATR-FTIR APLICATĂ PE O PROBĂ DE PIGMENT ROȘU

5.3.3.1 *Materiale și pregătirea probei.* Utilizarea spectroscopiei μ -ATR-FTIR, în principal pentru analize de suprafață ale artefactelor de patrimoniu, necesită luarea în considerare a unor măsuri experimentale de precauție. Astfel, în pregătirea de eșantioane stratificate, materialul care integrează pigmentul trebuie să fie (relativ) transparent în domeniul vizibil,

pentru a putea vedea fragmentul încorporat, și trebuie selectat considerând faptul că, interferențele cu componentele stratului de material colorat trebuie să fie evitate.

Metoda de preparare a probei în secțiune ultra-subțire se bazează pe includerea fragmentului, prelevat de la piesa de ceramică, în KBr [78] care reprezintă o sare transparentă în regiunea MIR. Astfel, proba a fost obținută prin colectarea unui fragment, direct de la decorul roșu (vezi Figura 5.11) al unei piese de ceramică de *Cucuteni*, codificată GA02. Eșantionul a fost examinat mai întâi cu un stereomicroscop binoclu – Leica MZ6, și apoi secționat transversal și încorporat în KBr, folosind metoda descrisă de Mazzeo et al. (2007). Datorită transparenței sale optice, pastila de KBr, ce are încorporat fragmentul de ceramică, permite în acest fel o investigare microscopică combinată optic cu infraroșu.

5.3.3.2 *Instrumentația și măsurători.* Documentația, privind morfologia stratigrafică a secțiunilor de ceramică, a fost efectuată în lumină vizibilă și ultravioletă, cu ajutorul unui microscop optic – Olympus BX51M, echipat cu oculare fixe de 10× și obiective de mărimi diferite (5, 10, 20, 50 și 100×). Lumina din domeniul vizibil și ultraviolet a fost furnizată de o lampă de 100 W, cu o lampă de proiecție de halogen și respectiv o lampă Ushio Electric USH102D. Microfotografiile secțiunilor au fost înregistrate cu o cameră scanner digitală Olympus DP70, conectată direct la microscop.



Figura 5.11 – Fragment de ceramică prelevat de la decorul roșu [79, p. 163].

În Figura 5.12 a) este arătat spectrometrul micro-FT-IR (μ -FTIR) Thermo Scientific Nicolet iN10 MX, echipat cu un detector TMC răcit cu azot lichid, un cristal ATR și un software OMNIC Picta. Analiza μ -ATR-FTIR a eșantionului ceramic a fost realizată prin plasarea probei secționată ca în Figura 5.12 b), prinsă într-un suport metalic (2), astfel încât să fie în contact direct cu vârful cristalului de Ge (1). Spectrele au fost achiziționate în regiunea de 4000-650 cm^{-1} , la o presiune de 5%. Un total de 32 de scanări au fost înregistrate pentru fiecare probă, pentru a rezulta interferograma. Colectarea datelor a fost realizată cu ajutorul software-ului OMNIC Picta.

ERI este un cristal de germaniu ATR (indicele de refracție $n = 4$) conectat direct la obiectiv, care are o deschidere de $30 \times 30 \mu\text{m}^2$.



Figura 5.12 – Microscopul FTIR Thermo Scientific Nicolet iN10 MX cu vedere de ansamblu (a) și zona de contact (b) dintre cristalul de Ge (1) și proba (3), fixată în suportul (2).

5.3.3.3 *Rezultate și discuții.* Datele experimentale, colectate de la eșantionul analizat, sunt prezentate în Figura 5.14. Zonele sau punctele analizate (P1, P2, ..., P13) sunt evidențiate în Figura 5.13.

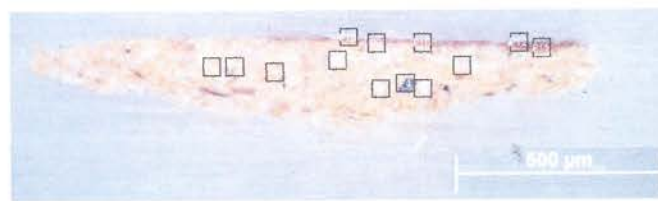


Figura 5.13 – Microfotografia secțiunii probei la mărirea de $100\times$, în VIS [79].

Spectrele ATR au arătat (în Figura 5.14 a, punctele P1 și P2) banda de la 989 cm^{-1} sau 1043 cm^{-1} (Si–O vibrație de alungire), care este atribuită grupei funcționale SiO_3^{2-} (silicat) [80]. Banda care apare la 1429 cm^{-1} (vezi Figura 5.14 b – punctul P4 negru și Figura 5.14 c – punctul roșu P11), este asociată cu prezența grupei funcționale CO_3^{2-} . Benzile care apar la 1087 cm^{-1} , 780 cm^{-1} și 774 cm^{-1} sunt datorate prezenței cuarțului (punctul P2).

Burghilea et al. (2003) au efectuat analize XRD pe obiecte de ceramică de *Cucuteni* și au identificat α -cuarț, feldspat plagioclaz, calcit, magnetit și hausmanit în pigmentul negru, iar hematit în pigmentul roșu [29]. Prezența cuarțului și a feldspat plagioclazului, atât în pigment cât și în corpul de ceramică, l-a determinat pe Buzgar et al. (2010) să concluzioneze că, pigmentii puri au fost dispersați într-o suspensie de lut [15]. Prin urmare, identificarea în eșantionul nostru a grupei funcționale de carbonat provenit din calcit, și a cuarțului, ne conduce la concluzii în acord cu studiile anterioare.

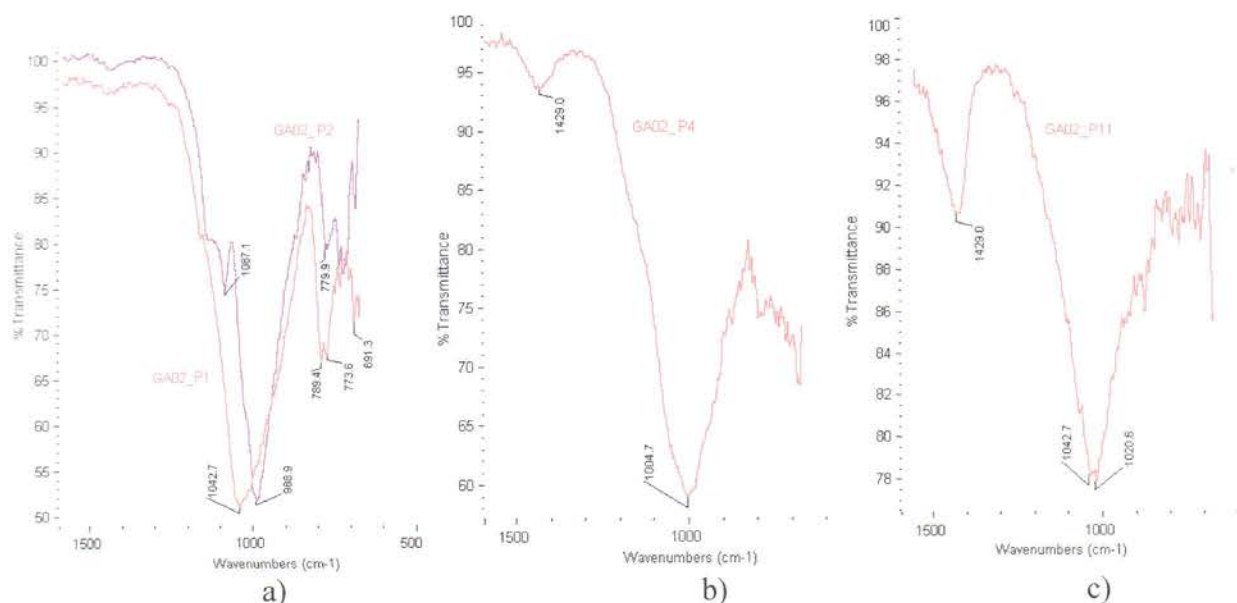


Figura 5.14 – Spectre ATR de la pasta de ceramică și stratul colorat: a) punctele P1 și P2; b) punctul P4 (negru); c) punctul P11 (roșu) [79].

5.3.4 SPECTROSCOPIA FTIR PRIN TRANSMISIE

5.3.4.1 Materiale și pregătirea probelor. Probele au fost pregătite pentru analiza T-FTIR, utilizând metoda pastilei de bromură de potasiu descrisă de G.E. de Benedetto et al. (2002), dar cu unele modificări [81]. S-au prelevat prin răzuire de la fiecare fragment de ceramică, la un stereomicroscop binoclu Leica MZ6, cantități mici de pulbere, în scopul de a extrage un eșantion uniform de pe suprafață, atât de la stratul colorat (roșu și negru) cât și de la pasta de ceramică. Pulberea a fost fin divizată și dispersată în KBr, prin măcinare manuală într-un mojar de agat, timp de aprox. 1 minut, până la obținerea unui amestec uniform, care apoi a fost presat într-o matriță de oțel, pentru a forma o pastilă transparentă. Pastilele astfel formate, au fost transferate rapid la spectrometrul FT-IR pentru analiză.

5.3.4.2 Instrumentația și măsurători. Măsurătorile au fost efectuate cu ajutorul unui spectrometru FTIR Thermo-Nicolet Avatar 370, care include o sursă IR și un detector SDTG. Pentru a identifica componentele din stratul colorat exterior de pe fragmentele de ceramică pictată, a fost folosit modulul de spectroscopie T-FTIR. Toate spectrele au fost achiziționate în regiunea IR-mijlociu ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$), cu o rezoluție spectrală de 4 cm^{-1} și 128 de acumulări. Spectrele au fost corectate cu software-ul OMNIC™.

5.3.4.3 Rezultate și discuții. Spectrele FTIR reprezentative ale probelor (de la pastilele cu KBr), pentru corp și pigmentul roșu, în regiunea $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, sunt prezentate în Figurile

5.26 și 5.27. Caracterizarea pigmentului roșu este complexă, deoarece ocrul roșu este colorat de către oxidul feric sau hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Ocrul este un pământ natural care conține dioxid de siliciu și argilă. Prin urmare, identificarea hematitului este uneori dificilă, dacă acesta este însoțit de silicați (pentru Si-O vibrația de alungire este situată în regiunea $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, iar vibrația de deformare în regiunea $660\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) [80, 82].

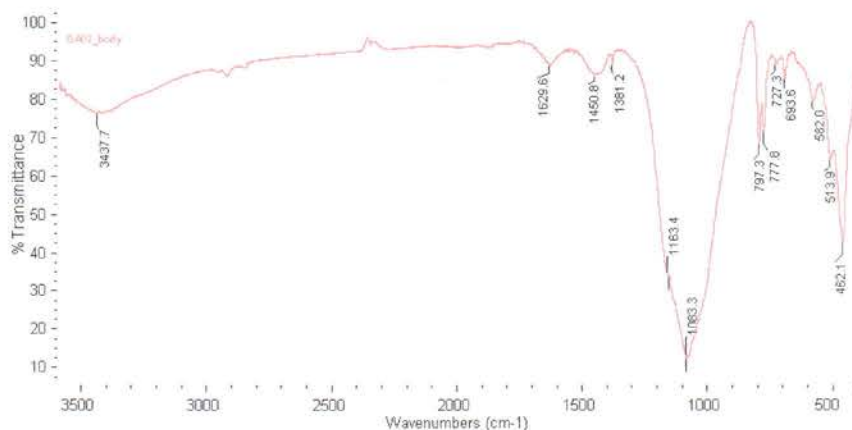


Figura 5.15 – Spectrul FTIR al corpului pentru proba GA02 [73].

Benzile centrate la aprox. 1600 și 3450 cm^{-1} sunt benzi tipice de absorbție a H_2O [83, 84]. În spectrul FTIR al probei GA02 (a se vedea Figura 5.15), benzile atribuite vibrațiilor tipice lui Si-O (1084 , 777 , 695 și 514 cm^{-1}) [84, p. 190], sunt foarte bine rezolvate. Prezența cuarțului în probe este confirmată de cele două vârfuri caracteristice care apar la 778 cm^{-1} și 694 cm^{-1} (a se vedea Figurile 5.15 și 5.16). Oxidul de fier poate fi identificat prin picurile de la 797 cm^{-1} , 536 cm^{-1} și 469 cm^{-1} [82] (vezi Figura 5.16). Astfel, în probele de pigment roșu se poate admite prezența oxidului de fier în forma de hematit. Benzile, care pot fi atribuite grupei funcționale CO_3^{2-} (provenit de la calcit), 1432 cm^{-1} și 874 cm^{-1} [80], sunt prezente în spectrul pigmentului roșu pentru proba GA20 [73].

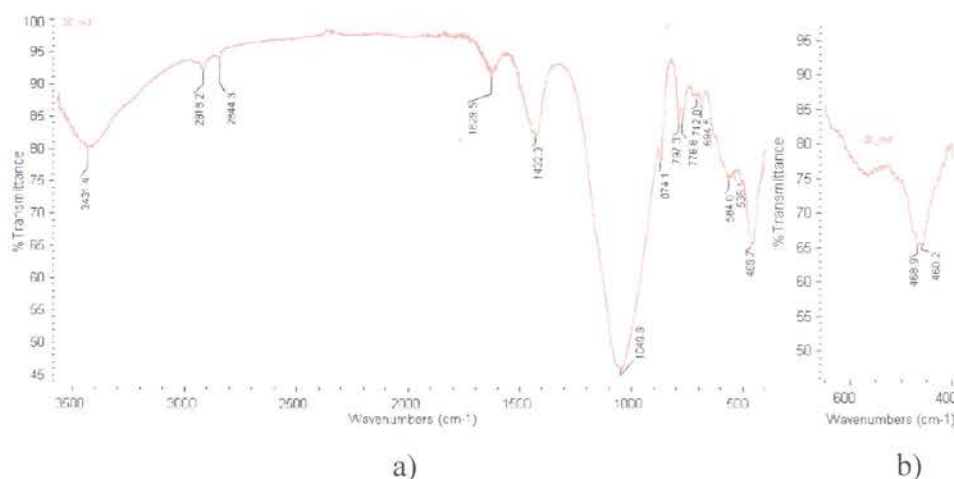


Figura 5.16 – Spectrul FTIR al pigmentului roșu pentru proba GA20 [73].

Având în vedere spectrele XRF colectate de la aceleași fragmente de ceramică de *Cucuteni*, care arată prezența titanului în probele de pigment roșu, se poate concluziona că materia primă, folosită de olarii cucutenieni, a conținut un oxid compus din fier și titan, probabil ilmenit (FeTiO_3), care în natură este asociat de multe ori cu oxidul de fier roșu, deoarece mineralele care conțin Ti, sunt comune în roci și soluri. Astfel, se explică și conținutul mare de fier în fragmentele de ceramică analizate, deoarece oxizii de fier având putere înaltă de pigmentare, probele de pigment roșu ar trebui să conțină o concentrație relativ mică de mineral de fier, comparativ cu a celorlalte componente necolorante.

Rezultatele spectroscopiei FTIR au fost confirmate de analiza prin difracție de raze X efectuată pe probe sub formă de pulbere, prelevate de la pasta de ceramică a opt fragmente (GA02, GA03, GA13, GA41, GA56, GA42, GA35, GA33, GF66) [73]. Difractogramele de raze X arată că speciile prezente în corpurile de ceramică de *Cucuteni* (enumerare în ordinea scăderii abundenței mineralelor) sunt: cuarț, feldspat de K și plagioclaz, clinopiroxen, hematit, mice și urme de calcit. Prezența hematitului și în pasta de ceramică analizată de noi, indică o atmosferă oxidativă [73], menținută de olarii preistorici în timpul arderii obiectelor de ceramică, în conformitate cu referințele din bibliografie [9, 17].

5.4 INVESTIGAREA MICROSCOPICĂ A STRATIGRAFIEI PROBELOR DE CERAMICĂ PICTATĂ DE *CUCUTENI*

5.4.1 INTRODUCERE

O abordare eficientă pentru a caracteriza proprietățile materialelor și a descrie tehnica de fabricare a ceramicii antice, este utilizarea microscopiei cu lumină polarizată în studiul secțiunilor subțiri [85, 86] și transversale ale probelor ceramice. Examinarea secțiunilor subțiri ale probelor de ceramică prin microscopia cu lumină polarizată transmisă este utilă investigării compoziției mineralogice și texturii ceramicii [86]. Astfel, se poate realiza un studiu petrografic al ceramicii de *Cucuteni*, care furnizează o serie de informații, cum ar fi: compoziția mineralogică a incluziunilor granulate, dimensiunea granulelor, frecvența, sfericitatea, gradul de sortare a incluziunilor, precum și frecvența, mărimea și forma porilor, modificările observate ale mineralelor [85].

5.4.2 MATERIALE ȘI METODE

5.4.2.1 *Pregătirea probelor.* Măsurătorile au fost efectuate pe probe prelevate de la un număr de opt fragmente de ceramică pictată de *Cucuteni* (patru probe codificate GA02, GA03, GA13, GA41 - faza A, și patru probe codificate GA33, GA35, GA42, GA56 - faza B). Proba GF66, obținută prin arheologie experimentală și prin utilizarea de materii prime din zona Cucuteni, a fost analizată pentru comparație.

Probele preparate ca secțiuni subțiri și transversale au fost extrase de la suprafețele pictate cu negru și/sau roșu, care reprezintă decorul tipic al corpurilor ceramice de Cucuteni. Feliile subțiri ale fragmentelor de ceramică au fost tăiate perpendicular pe suprafața fragmentului, după care au fost polizate fin pe o parte. Această parte lustruită a fost lipită pe o lamelă de sticlă prin folosirea de rășină epoxidică termorigidă. Secțiunile transversale au fost preparate prin includerea fragmentelor mici în rășină epoxidică iar suprafețele obținute au fost lustruite.

5.4.2.2. *Microscopia în lumină polarizată.* Secțiunile subțiri ale probelor ceramice de Cucuteni au fost examinate în lumină transmisă folosind un microscop cu polarizare petrografică ZEISS RP48 POL. La o grosime de aproximativ 0,03 mm, fragmentele minerale prezente în corpul ceramic arată culorile de interferență, care pot fi utilizate pentru identificare [85]. Mineralele au fost identificate, de asemenea, prin observarea formei cristalului, planelor de clivaj și a proprietăților optice (de exemplu, izotropie, pleocroism și formarea unor cristale duble) în lumină plan polarizată. Unghiul de extincție a fost observat prin utilizarea polarizării în cruce, pentru că la acest unghi aproape toată lumina transmisă este blocată de filtrele polarizate. Astfel, probele birefringente sunt observate împreună cu schimbările de colorare datorate pleocroismului [87]. Secțiunile transversale au fost studiate cu microscopia optică de polarizare în lumină vizibilă și în lumină ultravioletă, iar analiza a fost efectuată cu ajutorul microscopului polarizant Olympus BX51M.

5.4.3 REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul petrografic al fragmentelor de ceramică permite identificarea tipurilor de pastă ceramică, bazat pe cantitatea, natura, dimensiunile granulelor, gradul de sortare, gradul de rotunjire și conturul incluziunilor [88]. În Figurile 5.17 – 5.20 sunt prezentate probele GA13,

GA33, GA35, GA42 și GF66. Toate secțiunile subțiri au fost fotografiate în lumină plan-polarizată (a se vedea Figurile 5.17 a, 5.17 c, 5.18 a și 5.18 c) și în lumină polarizată cu nicolii în cruce (a se vedea Figurile 5.17 b, 5.17 d, 5.18 b și 5.18 d). Incluziunile găsite în probele de ceramică de Cucuteni sunt fragmente de minerale, care includ cuarț, plagioclaz și K-feldspat, mica albă (muscovit) și mica neagră (biotit) (a se vedea Figurile 5.17 și 5.18). Frecvența incluziunilor în matricea de ceramică variază, de la abundent (GA33) (a se vedea Figura 5.17 a și 5.17 b) până la moderat (GA02, GA03, GA42 și GF66) (a se vedea Figura 5.18) și rar (GA13, GA41, GA35 și GA56) (a se vedea Figura 5.17 c și 5.17 d) [89].

Dimensiunea incluziunilor este fină, de până la 0,1mm, iar sortarea este vizibilă. Incluziunile sunt caracterizate prin sfericitate redusă cu un grad de rotunjire sub-angular. Textura este mai mult sau mai puțin vizibil laminată, cu incluziuni izo-orientate în mod evident, goluri și fisuri. Unele goluri sunt umplute cu carbonați de cristalizare secundară. De asemenea, secțiunile subțiri prezintă goluri alungite și regulate cu iarbă sau paie (GA03, GA13). În plus, analiza petrografică a arătat că matricea este o argilă bogată în oxizi de Fe [89].

Proprietățile optice ale unor minerale opace, cum ar fi hematitul, magnetitul sau ilmenitul, nu pot fi detectate cu microscopul de transmisie [85]. În consecință, secțiunea subțire (Figura 5.19 a) și secțiunile transversale ale micro-probelor (Figura 5.19 b și 5.19 c) au fost observate prin microscopia optică în lumină ultravioletă și lumină vizibilă pentru a investiga straturile colorate și corpul sau pasta de ceramică (a se vedea Figurile 5.19 și 5.20). O selecție de microfotografii ale secțiunilor transversale este prezentată în Figurile 5.19 – 5.21.

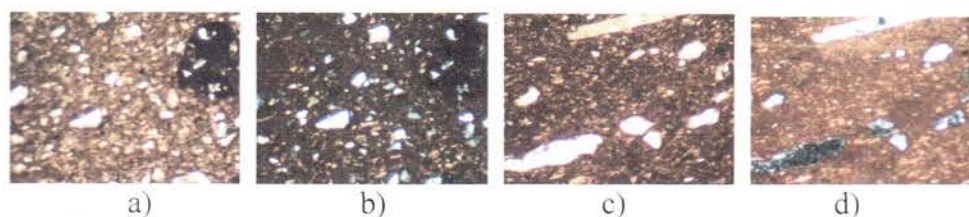


Figura 5.17 – Examinări microscopice în lumină polarizată ale secțiunilor subțiri, la mărirea de 125×, ale probelor a) GA33; b) GA33; c) GA13; d) GA13 [89].

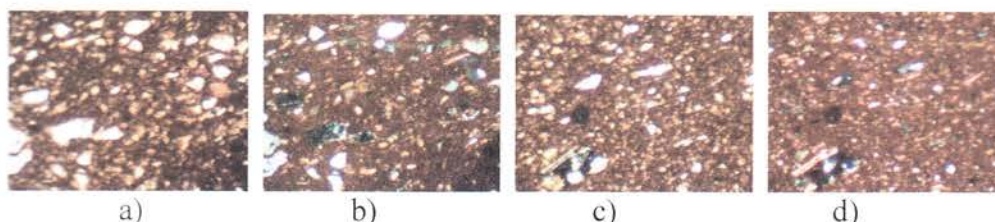


Figura 5.18 – Examinări microscopice în lumină polarizată ale secțiunilor subțiri, la mărirea de 125×, ale probelor a) GA42; b) GA42; c) GF66; d) GF66 [89].

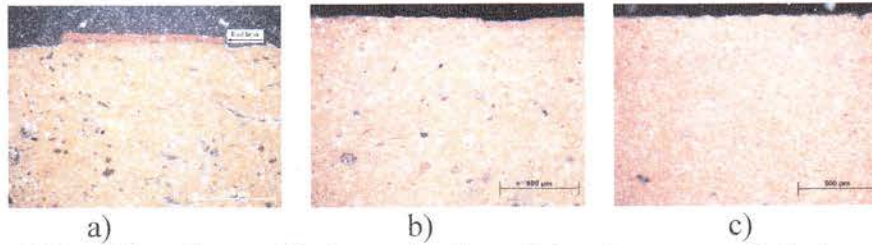


Figura 5.19 – Microfotografii ale secțiunilor subțire și transversale în lumină VIS la mărirea $\times 100$ a probelor: a) GA13; b) GA33; c) GF66 [89].

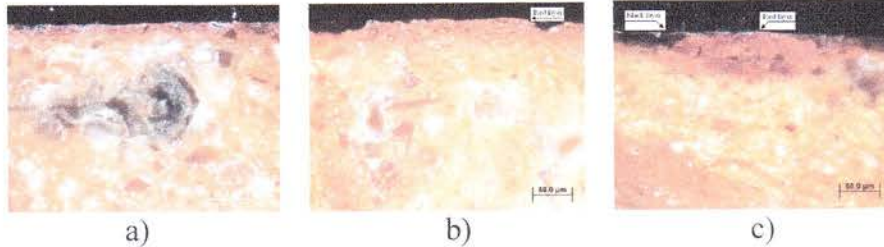


Figura 5.20 – Microfotografii ale secțiunilor transversale în lumină VIS la mărirea $\times 500$ a probelor: a) GA33; b) GA42; c) GA35 [89].

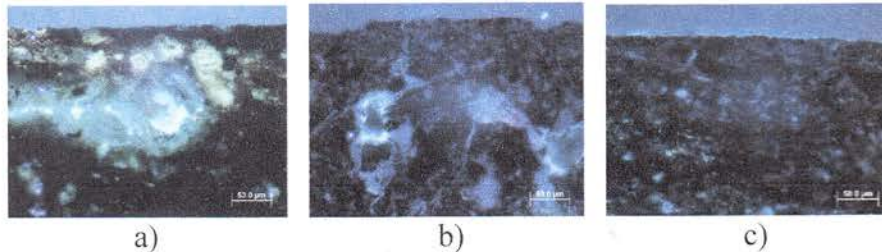


Figura 5.21 – Microfotografii ale secțiunilor transversale în lumină UV la mărirea $\times 500$ a probelor: a) GA33; b) GA42; c) GA35 [89].

Microfotografia probei GA13 arată în lumină VIS un strat superficial foarte subțire de pigment roșu, cu o grosime de aprox. $60 \mu\text{m}$ (a se vedea Figura 5.22), aplicat direct pe substratul de bază. Stratul colorat conține hematit roșu [15, 17-18], confirmat de datele spectrale obținute prin analiza FTIR. Microfotografia secțiunii transversale a probei GA35 relevă două straturi superficiale, roșu și negru (Figura 5.20 c). Conform referinței [17], stratul negru poate conține o varietate a fazelor jacobsonit sau magnetit. Secțiunea transversală a probei GA33 dezvăluie o fluorescență în lumină ultravioletă (a se vedea Figura 5.21 a) [89].



Figura 5.22 – Microfotografie a secțiunii subțiri a probei GA13 în lumină VIS, la mărirea $\times 100$.

Capitolul 6

CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE VIITOARE

Au fost investigate un număr de 21 de fragmente de ceramică de *Cucuteni*, provenite de la așezările din județul Iași (România), și 5 piese false de ceramică obținute prin arheologie experimentală. Câteva criterii sau caracteristici analitice, bazate pe compoziția materialelor colorante (care includ pigmenți) și a pastei de ceramică utilizate pentru fabricarea de obiecte de ceramică de *Cucuteni*, au fost obținute prin utilizarea metodelor instrumentale de analiză, prezentate în această teză. În continuare sunt menționate concluziile generale ale cercetării *CDP*.

✦ Scopul studiului prezentat în capitolul 5, secțiunea 5.1, a fost de a obține criterii obiective și non-invazive, bazate pe metode fizico-chimice adecvate, care pot fi utilizate pentru a distinge elementele originale de probele false de ceramică comercializate pe piața neagră de artefacte istorice. Rezultatele experimentale sugerează că, un mod preliminar, rapid și ușor pentru a discrimina între probele de ceramică de *Cucuteni* originale și cele false, este de a utiliza o lampă UV și de a observa fluorescența galbenă a obiectelor de ceramică. Modul culoare-falsă IR arată că, negrul devine roșiatic pentru probele originale, în timp ce o altă tonalitate se obține pentru probele false.

✦ O analiză mai aprofundată poate fi efectuată prin înregistrarea spectrelor XRF de la suprafețele colorate și nepigmentate ale probelor de ceramică. Timpul de măsurare, stabilit la 300 sec., a fost suficient pentru identificarea elementelor majoritare și minoritare (Fe, Mn, Ca, Si, Ti, K, Sr, Rb) în decorul superficial colorat cu negru sau roșu al ceramicii de *Cucuteni*, precum și unele elemente în urmă (de ex. Al, P, Cr, Ni, Cu, Zn, Y, Zr), cele mai multe fiind comune materialelor din lut. Spectrele tipice XRF ale pigmentilor roșu și negru, bogați în fier, de pe ceramica de *Cucuteni*, sunt prezentate în Anexa 3.

✦ În cazul probelor de ceramică studiate de noi, spectrele XRF au arătat că elementul fosfor nu poate fi detectat și pe zonele colorate cu negru de pe probele false. Prin urmare, existența fosforului în pigmenții minerali folosiți la pictare, poate fi un criteriu analitic obiectiv pentru a distinge piesele originale, de probele false de ceramică care nu conțin fosfor în decorul negru. De asemenea, prezența sistematică de cantități relativ mari de Fe, Ca și Mn, poate fi considerată ca o caracteristică elementală a suprafețelor colorate în roșu și negru. Elementul calciu, de pe aceste zone ale probelor originale de *Cucuteni*, poate fi datorat și carbonatului de

calciu rezultat din procesele de depunere care au loc de-a lungul timpului, cu formarea, după îngropare, a așa numitei „patine” naturale, datorită căreia tehnica de imagistică conduce la identificarea unei fluorescențe specifice de culoare galbenă pe suprafața de ceramică. Această fluorescență nu s-a observat pe fragmentele de ceramică falsă, fiind dificil de creat în mod artificial. Pentru o caracterizare completă, este necesară însă aplicarea tehnicii de imagistică întregului corp al obiectului ceramic.

⚡ Analiza ED-XRF a compoziției probelor de ceramică a indicat aceleași elemente minoritare și în urme pentru ambele tipuri de artefacte ceramice (originale și false). Acest lucru dovedește că aceleași materii prime locale, din regiunea Cucuteni, au fost folosite pentru prepararea corpului original Eneolitic și a probelor false de ceramică. Pe de altă parte, variația diferită a rapoartelor de elemente, Fe/Mn și Ca/K, calculate pentru suprafețele colorate cu negru, a arătat că piesele false de ceramică au fost decorate cu un alt tip de pigment negru. Intervalele de valori ale acestor rapoarte pot constitui de asemenea, un criteriu util pentru a distinge ceramica pictată de *Cucuteni*, de piesele false de ceramică.

⚡ Tehnica ED-XRF este mai adecvată pentru a determina compoziția elementală și nu structura chimică a materialelor analizate. Acest lucru este un inconvenient, în special în analiza pigmentilor. Cu toate acestea, faptul că fierul este elementul major (raportul Fe/Mn este mai mare) în suprafața pigmentată cu roșu, și având în vedere rezultatele obținute prin spectroscopia FTIR, conduce la concluzia că în decorarea ceramicii din perioada Eneolitic a fost folosită o materie primă provenită din regiunea Cucuteni, bazată pe oxizi de fier.

⚡ Spectrele XRF colectate de la fragmente de ceramică investigate, arată prezența titanului în probele de pigment roșu. Prin urmare, materia primă, folosită de olarii cucutenieni, a conținut un oxid compus din fier și titan, probabil ilmenit (FeTiO_3), care este un mineral asociat de multe ori în natură cu oxidul de fier roșu. Astfel, se poate explica și conținutul mare de fier în decorațiunile colorate cu roșu, deoarece oxizii de fier având putere înaltă de pigmentare, probele pot conține o concentrație relativ mică de minerale de fier, comparativ cu a celorlalte componente.

⚡ Rezultatele obținute prin analiza ED-XRF sunt confirmate de datele experimentale SEM-EDX de la probele originale de ceramică de Cucuteni. Conform acestora, nivelul ridicat de Fe se găsește în zona stratului de pigment roșu (de ex. de la proba GA02) în comparație cu alte zone (negru și nepigmentate), ceea ce confirmă că olarii cucutenieni au folosit o materie primă bazată pe oxizi de fier. De asemenea, prezența cuarțului și a alumino-silicaților

în corpurile de ceramică, iar pe de altă parte a fazelor de feldspat, pot fi legate de nivelurile ridicate de Si și Al, respectiv de prezența potasiului ca un element minor. Spectrul EDS, pentru probele originale, arată și prezența fosforului. Acest din urmă element ar putea fi urmare a contaminării organice a suprafețelor obiectelor de ceramică de către mediu, post-îngropare.

✚ Studiul prezentat în secțiunea 5.3, dezvăluie faptul că analiza artefactului de ceramică prin tehnica macro-ATR-FTIR necesită o cantitate mai mică de probă decât pentru tehnicile micro-ATR-FTIR și T-FTIR. Prin urmare, această tehnică ar trebui să reprezinte cea mai bună alegere, atunci când o cantitate foarte mică de probă este disponibilă de la obiectele de *CDP*. Un alt avantaj important al acestei metode de analiză, aplicată pentru caracterizarea sau identificarea materialului ceramic, este faptul că în modul ATR se pot colecta/înregistra câte un spectru de la aceeași probă în ambele regiuni, MIR și FIR, fără manipulări experimentale suplimentare.

✚ Scopul studiului, menționat mai sus, a fost de a evalua avantajele utilizării tehnicilor macro-ATR-FTIR, micro-ATR-FTIR și T-FTIR, pentru analiza argilei/pastei de ceramică și a pigmentilor, folosiți în fabricarea și respectiv decorarea ceramicii preistorice din cultura *Cucuteni*. În urma comparării spectrelor, s-a stabilit cantitatea cea mai adecvată de probă, care trebuie să fie extrasă din artefactul de ceramică, în scopul de a obține un spectru de bună calitate, care să permită identificarea pozitivă a structurii chimice. Acest lucru a fost realizat cu ajutorul echipamentului de operare în regiunile MIR și FIR ale spectrului electromagnetic. Astfel, pentru tehnica macro-ATR-FTIR se pot folosi probe de 0,4 mg, o cantitate mai mare poate să conducă la așa numitele spectre “artefacte” menționate în secțiunea 3.1.4. În tehnica T-FTIR, pentru obținerea pastilelor transparente cu KBr și implicit a spectrelor de bună calitate, este necesar a se folosi între 0,7 – 1 mg de pulbere de ceramică. Cantități mai mici de probă conduc la spectre neutilizabile pentru interpretare.

✚ Rezultatele obținute prin investigarea microscopică în lumină polarizată, prezentate în secțiunea 5.4, arată asemănări mineralogice importante între artefactele de ceramică de *Cucuteni* și proba falsă realizată cu materii prime din zona în care s-au descoperit fragmentele originale de ceramică. Matricea probelor de ceramică este o argilă bogată în oxizi de Fe și textura este mai mult sau mai puțin vizibil laminată, cu incluziuni izo-orientate în mod evident, goluri și fisuri. Unele goluri sunt umplute cu carbonați de calciu, de cristalizare secundară. Incluziunile sunt fragmente de minerale (cuarț, feldspat, mica albă și mica neagră) de sfericitate redusă, cu un grad de rotunjire sub-angular. În concluzie, se pot face presupuneri despre regiunea

de origine a materiilor prime și tehnicile folosite în decorarea ceramicii. Astfel, analiza petrografică, aplicată pentru caracterizarea pastei corpului ceramic, a confirmat că olarii cucutenieni au folosit o argilă locală, bogată în oxizi de fier, care poate fi găsită în regiune. Cu alte cuvinte, acest lucru indică faptul că, corpurile ceramice din perioada Eneolitic au fost într-adevăr realizate cu materie primă locală (Cucuteni, județul Iași, România) și nu a existat un import de materii prime sau obiecte din alte zone.

✦ Având în vedere complexitatea și eterogenitatea probelor de ceramică, o selecție completă finală a criteriilor analitice, care urmează a fi utilizate pentru identificarea probelor originale de *Cucuteni* și a probelor false, se poate face după un studiu mai amplu. Astfel, o analiză suplimentară, efectuată pe o selecție mai mare de probe de ceramică, este necesară în scopul de a furniza o listă cuprinzătoare și statistic relevantă a componentelor elementale specifice și discriminatorii. De asemenea, prin noi analize efectuate pe selecții diferite de probe de *CDP*, aparținând și altor culturi din perioada Eneolitic, se pot obține informații arheologice cu privire la originea lor, precum și tehnicile de fabricație utilizate în producerea acestora.

✦ Natura (pulbere sau fragment) și dimensiunile probei necesare analizei, sunt aspecte importante, mai ales în conservarea și autentificarea artefactelor, aceste informații fiind precizate pentru fiecare tehnică analitică folosită în studiile prezentate în teză. Rezultatele cercetării indică faptul că, prin combinarea acestor tehnici, utile în prezent pentru caracterizarea materialelor, investigarea științifică a *CDP* este mai completă. Astfel, utilizarea investigării multi-tehnice aplicate pentru caracterizarea atât a pigmentilor cât și a pastei corpului de ceramică, ne-a permis să înțelegem materialele utilizate în producția de ceramică pictată din perioada Eneolitic, de la Cucuteni – județul Iași (România).

✦ Rezultatele obținute constituie o bază solidă pentru investigațiile viitoare, ce se vor efectua pe fragmente de ceramică din aceeași perioadă, Eneolitic, descoperite în alte sit-uri arheologice și medii de îngropare, în scopul de a obține o concluzie generală cu privire la originea lor, negoțurile specifice și tehnicile de manufacturare folosite de populația cucuteniană.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] M. Perez-Alonso, K. Castro, and J. M. Madariaga, Vibrational Spectroscopic Techniques for the Analysis of Artefacts with Historical, Artistic and Archaeological Value, *Current Analytical Chemistry*, Vol. **2**, No. 1 (2006) 89–100, ISSN 1573-4110.
- [2] D. Barilaro, V. Crupi, S. Interdonato, D. Majolino, V. Venuti, G. Barone, M. F. La Russa, and F. Bardelli, Characterization of blue decorated Renaissance pottery fragments from Caltagirone (Sicily, Italy), *Applied Physics A – Materials Science & Processing* **92** (2008) 91–96.
- [3] C. Calza, M. J. Anjos, S. M. F. Mendonça de Souza, A. Brancaglioni Jr., and R. T. Lopes, X-ray micro fluorescence with synchrotron radiation applied in the analysis of pigments from ancient Egypt, *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, **90** (2008) 75–79.
- [4] I. Sandu, V. Vasilache, F.A. Tencariu și V. Cotiugă. Conservarea științifică a artefactelor din ceramică, *Ed. Univ. "Al. I. Cuza"*, pp. 17–20, 2010, ISBN 978-973-703-600-1.
- [5] R. Cesareo, Portable energy-dispersive X-ray fluorescence equipment for the analysis of cultural heritage, *Pramana – J. Phys.*, Vol. **76**, No. 2 (2011) 313–319.
- [6] M. Maggetti. Archaeometry: quo vadis? *Geomaterials in Cultural Heritage*, Geological Society, London, M. Maggetti & B. Messiga (Eds), **257** (2006) 1–8.
- [7] V. G. Josa, S. R. Bertolino, A. Laguens, J. A. Riveros, and G. Castellano, X-ray and scanning electron microscopy archaeometric studies of pigments from the Aguada culture, Argentina. *Microchemical Journal* **96** (2010) 259–268.
- [8] Z. Șofransky, Cromatica tradițională din arealul carpato-danubiano-pontic în context mondial, *Akademios* **4** (19) (2010) 128–136.
- [9] D. Bersani, P. P. Lottici, S. Virgenti, A. Sodo, G. Malvestuto, and A. Botti, Multi-technique investigation of archaeological pottery from Parma (Italy), *Journal of Raman Spectroscopy* **41** (2010) 1556–1561.
- [10] J. van der Weerd, G. D. Smith, S. Firth, and R. J. H. Clark, Identification of black pigments on prehistoric Southwest American potsherds by infrared and Raman microscopy, *Journal of Archaeological Science* **31** (2004) 1429–1437.
- [11] M. Uda, Characterization of Pigments Used in Ancient Egypt, in *X-rays for Archaeology*, M. Uda, I. Nakai and G. Demortier (eds.), (2005) 3–26, ISBN-13 978-1-4020-3581-4.
- [12] G. A. Mazzocchin, F. Agnoli, and I. Colpo, Investigation of roman age pigments found on pottery fragments, *Analytica Chimica Acta* **478** (2003) 147–161.

- [13] M. P. Dîmbovița și M. C. Văleanu, *Cucuteni-cetățuie. Monografie arheologică*, Piatra-Neamț, 2004, pp. 161-162, 198, 214, 279 și 283.
- [14] D. Medeanu, Ceramica de Cucuteni, *Revista Noi Tracii, Buletin European*, Anul XIII. Nr. 276 (1984) 6.
- [15] N. Buzgar, G. Bodi, D. Astefanei, and A. Buzatu, The Raman study of white, red and black pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics, *Anal. Șt. Univ. „Al. I. Cuza” Iași, Geologie*, LVI, 1 (2010) 5–14.
- [16] N. Buzgar, G. Bodi, A. Buzatu, A. I. Apopei, and D. Aștefanei, Raman and XRD studies of black pigment from Cucuteni ceramics, *Anal. Șt. Univ. „Al. I. Cuza” Iași, Geologie*, LVI, 2 (2010) 95–108.
- [17] R. Bugoi, B. Constantinescu, E. Pantos, and D. Popovici, Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction, *Powder Diffraction* **23** (3) (2008) 195–199.
- [18] B. Constantinescu, R. Bugoi, E. Pantos, and D. Popovici, Phase and chemical composition analysis of pigments used in Cucuteni Neolithic painted ceramics, *Documenta Praehistorica* XXXIV (2007) 281–288.
- [19] D. Papadopoulou, A. Sakalis, N. Merousis, and N. C. Tsirliganis, Study of decorated archeological ceramics by micro X-ray fluorescence spectroscopy, *Physics Research A*, **580** (2007) 743–746.
- [20] D. W. Anthony and J. Chi, *The lost world of old Europe: the Danube Valley, 5000-3500 BC*, Princeton University Press, pp. 135, 2010.
- [21] E. Aloupi, A. G. Karydas, and T. Paradellis, Pigment Analysis of Wall Paintings and Ceramics from Greece and Cyprus. The Optimum Use of X-Ray Spectrometry on Specific Archaeological Issues, *X-Ray Spectrometry* **29** (2000) 18–24.
- [22] G. E. de Benedetto, S. Nicoli, A. Pennetta, D. Rizzo, L. Sabbatini, and A. Mangone, An integrated spectroscopic approach to investigate pigments and engobes on pre-Roman pottery, *J. Raman Spectrosc.* **42** (2011) 1317–1323.
- [23] G. Pappalardo, L. Pappalardo, F.P. Romano, M.G. Branciforti, and A. Taormina, Non-destructive measurements on Roman pottery, *Proceedings of “Old pottery in a new century. Innovating perspectives on Roman pottery studies”* International Workshop, Catania, 22-24 Aprile 2004, D. Malfitana, J. Poblome & J. Lund, Catania (eds), (2006) 545–555, ISBN 978-88-89375-03-7.

- [24] G. Mastrotheodoros, K. G. Beltsios, and N. Zacharias, Assessment of the production of antiquity pigments through experimental treatment of ochres and other iron based precursors, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, Vol. 10, No. 1 (2010) 37–59.
- [25] F. P. Romano, L. Pappalardo, N. Masini, G. Pappalardo, and F. Rizzo, The compositional and mineralogical analysis of fired pigments in Nasca pottery from Cahuachi (Peru) by the combined use of the portable PIXE-alpha and portable XRD techniques, *Microchemical Journal* 99 (2011) 449–453.
- [26] R. A. Goodall, J. Hall, R. Viel, and P. M. Fredericks, A spectroscopic investigation of pigment and ceramic samples from Copán, Honduras, *Archaeometry* 51 1 (2009) 95–109.
- [27] D. Bersani, P. P. Lottici, S. Virgenti, A. Sodo, G. Malvestuto, and A. Botti, Multi-technique investigation of archaeological pottery from Parma (Italy), *Journal of Raman Spectroscopy* 41 (2010) 1556–1561.
- [28] A. G. Karydas, X. Brecolaki, Th. Pantazis, E. Aloupi, V. Argyropoulos, D. Kotzamani, R. Bernard, Ch. Zarkadas, and Th. Paradellis, In-situ EDXRF investigation of ceramics decoration techniques at Nicosia museum, Cyprus, in *X-rays for Archaeology*, M. Uda, I. Nakai, and G. Demortier (eds.), pp. 46–48, 2005, ISBN-13 978-1-4020-3581-4.
- [29] V. Burghelea, A. M. Melinescu, G. Dumitraşcu, I. Vlaicu, and M. I. Popescu, *Scântea A2 Romanian Journal of Materials* XXXIII/4 (2003) 251–258.
- [30] R. A. Goodall and P. M. Fredericks, Infrared and Raman spectroscopic studies of archaeological materials, in *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. Techniques, Materials and Applications*, Edited by J. Yarwood, R. Douthwaite, and S. B. Duckett, volume 42, pp. 129–156, 2012, ISBN : 978-1-84973-152-2.
- [31] A. Beveridge, T. Fung, and D. Macdougall, Use of infrared spectroscopy for the characterisation of paint fragments, in *Forensic Examination of Glass and Paint*, Analysis and Interpretation, Taylor & Francis forensic science series, Edited by Brian Caddy, 2001, ISBN 0-7484-0579-8.
- [32] M. R. Derrick, D. Stulik, and J. M. Landry, *Infrared Spectroscopy in Conservation Science*, Edited by the J. Paul Getty Trust, USA, 1999, ISBN 0-89236-469-6.
- [33] B. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, 2004, Ltd ISBNs: 0-470-85427-8 (HB); 0-470-85428-6 (PB).
- [34] E. Y. Jiang, *Advanced FTIR Spectroscopy: Principles, Experiments and Application*, Thermo Scientific Publication, 2007.

- [35] Y. Leng, *Materials Characterization Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, John Wiley & Sons (Asia), 2008, ISBN 978-0-470-82298-2.
- [36] http://tera.chem.ut.ee/IR_spectra/
- [37] <http://www.ehu.es/udps/database/database.html>
- [38] P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, John Wiley & Sons, 2007, ISBN 978-0-471-19404-0.
- [39] S. Wartewig, *IR and Raman Spectroscopy. Fundamental Processing*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30245-X.
- [40] B. Schrader, General Survey of Vibrational Spectroscopy, in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, Edited by Bernhard Schrader, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1995, ISBN 3-527-26446-9.
- [41] P. Fredericks, L. Rintoul, and J. Coates, *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, Edited by Jack Cazes, USA, 2005, ISBN: 0-8247-5348-8.
- [42] G. Gauglitz and T. Vo-Dinh (eds), *Handbook of Spectroscopy* (2 Vol. Set), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-29782-0.
- [43] B. C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation. A Systematic Approach*, 1999, ISBN 0-8493-2463-7.
- [44] Q. Williams, Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials, in *Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants*, Edited by T.J. Ahrens, American Geophysical Union, Washington D.C., pp. 291-302, 1995.
- [45] J. M. Chalmers and P. R. Griffiths (eds), *Handbook of Vibrational Spectroscopy, Theory and Instrumentation*, vol. 1, Wiley, 2002.
- [46] B. Leimer and K. Kempfert, *Optimizing Optical Bench Performance for Near-IR and Visible Spectroscopy*, Nicolet Instrument Corporation, Nicolet Technical Note, TN-9580, 7, 2000.
- [47] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011, ISBN 978-1-4200-6929-7.
- [48] E. L. Kendix, *Transmission and Reflection (ATR) Far-Infrared Spectroscopy Applied in the Analysis of Cultural Heritage Materials*, doctoral thesis in Science for Conservation, Bologna, Italy, 2009.
- [49] Thermo Nicolet Corporation, *Nicolet FT-IR User's Guide*, USA, pp. 1-164, 2004.

- [63] R. A. Eppler, Ceramic Colorants, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [64] Z. Goffer, *Archaeological Chemistry*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc, pp. 62, 2007, ISBN 978-0-471-25288-7.
- [65] K. Helwig, Iron Oxide Pigments: Natural and Synthetic, in *Artists' Pigments, A Handbook of Their History and Characteristics*, Edited by Barbara H. Berrie, National Gallery of Art, Washington, volume 4, pp. 39, 2007.
- [66] R. M. Comell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003, ISBN 3-527-30274-3.
- [67] G. Buxbaum, H. Printzen, M. Mansmann, D. Råde, G. Trenczek, V. Wilhelm, S. Schwarz, H. Wienand, J. Adel, G. Adrian, K. Brandt, W. B. Cork, H. Winkeler, W. Mayer, and K. Schneider, Pigments, Inorganic, 3. Colored Pigments, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, pp. 2, 2009.
- [68] S. Cîntă Pînzaru, D. Pop, and L. Nemeth, FT-Raman and FT-Infrared investigations of archaeological artefacts from Foeni Neolithic site (Banat, Romania), *Studia Universitatis Babeş-Bolyai, Geologia*, **53** (1) (2008) 31–37.
- [69] S. Prati, E. Joseph, G. Sciutto, and R. Mazzeo, New Advances in the Application of FTIR Microscopy and Spectroscopy for the Characterization of Artistic Materials, *Accounts of Chemical Research*, **43** (6) (2010) 792–801.
- [70] **D.-A. Boldea**, M. Quaranta, R. Mazzeo, and M. Praisler, Combining multi-spectral imaging and portable X-ray fluorescence for a non-invasive characterization of Cucuteni decorative ceramics. Implications for authentication studies, in *Interdisciplinarity Research in Archaeology. Proceedings of the First Arheoinvest Congress*, 10–11 June 2011, Iași, Romania, Edited by V. Cotiugă and Ș. Caliniuc, BAR International Series 2433, Oxford, Archaeopress, pp. 215–220, 2012, ISBN 978-1-4073-1032-9.
- [71] R. Mazzeo, C.E. Palazzi, M. Roccetti, and G. Sciutto, Computer-assisted pigment identification in artworks, in M. Roccetti (ed.), *Proceedings of the European Conference on Internet and Multimedia Systems and Applications (EuroIMSA 2007)*, 266–271, 2007, Calgary, Acta Press.

- [72] R. Mazzeo, G. Sciutto, S. Prati, and M. L. Amadori, Scientific examination of Mantegna's paintings in Sant'Andrea, Mantua: The Families of Christ and St John the Baptist and the Baptism of Christ. *Technè. Hors-série* 29, pp. 46–66, 2009.
- [73] **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and V. Minguzzi, Multi-technique characterisation of painted Eneolithic ceramics originating from Cucuteni (Romania), accepted for publication in *Eur. J. Sci. Theol.* 2013.
- [74] S. Shoval, Using FT-IR spectroscopy for study of calcareous ancient ceramics, *Optical Materials*, 24 (1-2) (2003) 117–122.
- [75] **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, and R. Mazzeo, Cucuteni pottery characterisation by ATR-FTIR spectroscopy in the range 4000-100 cm^{-1} , *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year III (XXXIV) (2011) 154–161.
- [76] E. L. Kendix, S. Prati, E. Joseph, G. Sciutto, and R. Mazzeo, *Anal. Bioanal. Chem.*, 394 (4) (2009) 1023–1032.
- [77] B. C. Smith, *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC Press: Boca Raton (1996) 202.
- [78] R. Mazzeo, E. Joseph, S. Prati, and A. Millemaggi, *Analytica Chimica Acta* 599 (2007) 107–117.
- [79] **D.-A. Boldea**, M. Praisler, M. Quaranta, E. Catelli, and R. Mazzeo, Pigment based identification of ancient ceramics by μ ATR-FTIR spectroscopy, *Annals of "Dunărea de Jos" University of Galati, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics*, Fascicle II, year III (XXXIV) (2011) 162–166.
- [80] G. Socrate, *Infrared and Raman characteristic group frequencies*, John Wiley & Sons, Ltd., 2001.
- [81] G. E. de Benedetto, R. Laviano, L. Sabbatini, and P.G. Zambonin, Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, *Journal of Cultural Heritage* 3 (2002) 177–186.
- [82] M. L. Franquelo, A. Duran, L. K. Herrera, M. C. Jimenez de Haro, and J. L. Perez-Rodríguez, *Journal of Molecular Structure* 924-926 (2009) 404–412.
- [83] G. Barone, V. Crupi, S. Galli, D. Majolino, P. Migliardo, and V. Venuti, *Journal of Molecular Structure* 651–653 (2003) 449–458.











- [84] J. Senvaitiene, J. Smirnova, A. Beganskiene, A. Kareiva, *Acta Chim. Slov.* **54** (2007) 185–193.
- [85] J. Riederer, Thin Section Microscopy Applied to the Study of Archaeological Ceramics, *Hyperfine Interactions* **154** (2004) 143–158.
- [86] G. D. Smith and R. J. H. Clark, Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science* **31** (2004) 1137–1160.
- [87] P. Fermo, E. Delnevo, M. de Vos, and M. Andreoli, Painting and mortars from villa Adriana, Tivoli (Rome, Italy), *e-Preservation Science* **6** (2009) 169–173.
- [88] M. C. Zuluaga, A. Alonso-Olazabal, X. Murelaga, and L. A. Ortega, A comparison of scanning electron microscopy energy dispersive X-ray (SEM/EDX) and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for provenance inferences of grog-tempered Bronze Age pottery, *Microchemical Journal* **99** (2011) 443–448.
- [89] **D.-A. Boldea** and M. Praislser, Petrographic characterization of painted Eneolithic ceramics, accepted for publication in *Eur. J. Sci. Theol.* 2013.

ANEXA 1

Tabelul A.1.1 – Descrierea fragmentelor de ceramică pictată aparținând culturii *Cucuteni*






(* conform datelor proiectului Archaeopolice, NPM = număr de puncte măsurate).

Cod probă (faza)	Pictura*	Decor analizat	NPM prin ED-XRF	ATR-FTIR	T-FTIR (eu KBr)	Macro-fotografie
GA02 (A)	Tricromă	Negru și roșu	20 (față și verso)	x	x	
GA03 (A)	Bicromă	Roșu	9 (față și verso)	x	-	
GA10 (B)	Bicromă	Negru/ ciocolatiu	5	-	-	
GA13 (A)	Tricromă	Negru și roșu	12	x	x	
GA19 (B)	Mono-cromă	Negru	11 (față și verso)	x	-	
GA20 (B)	Tricromă	Roșu	9 (față și verso)	x	x	
GA21 (B)	Mono-cromă	Negru	-	x	-	
GA22 (B)	Mono-cromă	Negru	-	-	-	
GA24 (B)	Bicromă	Negru	-	-	-	
GA25 (B)	Bicromă	Negru și roșu	-	x	-	
GA33 (B)	Bicromă	Roșu	11 (față și verso)	x	x	

GA34 (B)	Bicromă	Roșu	7	x	-	
GA35 (B)	Bicromă	Negru și roșu	11	x	x	
GA41 (A)	Tricromă	Negru, roșu și alb / pastă de ceramică	14	x	x	
GA42 (B)	Bicromă	Roșu și alb/pastă	12	x	x	
GA46 (B)	Bicromă	Negru	3	x	x	
GA48 (B)	Bicromă	Negru	-	x	-	
GA49 (B)	Bicromă	Roșu	-	x	x	
GA54 (B)	Tricromă	Negru și roșu	3	x	-	
GA56 (B)	Mono-cromă	Negru	11 (față și verso)	x	x	
GA57 (B)	Bicromă	Negru/ ciocolatiu	-	x	-	
"x" = analiză efectuată; "-" = analiză neefectuată						

Tabelul A.1.2 – Descrierea fragmentelor de ceramică falsă pictată

(* conform datelor proiectului Archaeopolice; NPM = număr de puncte măsurate).

Cod proba (faza*)	Pictură*	Decor analizat	NPM prin ED-XRF	ATR-FTIR	T-FTIR	Macro-fotografie
GF58 (A)	Tricromă	Negru	2	-	-	
GF61 (A)	Bicromă	Roșu, verde	14 (față și verso)	-	-	
GF65 (A)	Tricromă	Negru	2	x	x	
GF66 (A)	Tricromă	Roșu, negru	10 (față și verso)	x	x	
GF67 (A)	Tricromă	Roșu, negru	11	-	-	

“x” = analiză efectuată; “-” = analiză neefectuată

Tabelul A.2.1 – Compuși identificați în ceramica de Cucuteni
(pasta de ceramică + decor-suprafață).

Culoare	Component/ Pigment	Compoziția chimică	Referință/Autor
Negru	Grafit (negru de carbon)	C	Buzgar et al. (2010).
	Magnetit	Fe_3O_4 ($\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$)	Burghilea et al. (2003); Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008); Buzgar et al. (2010).
	Manganit	$\text{MnO}(\text{OH})$	Constantinescu et al. (2007).
	Calcit	CaCO_3	Burghilea et al. (2003).
	Hausmannit	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_4$	Burghilea et al. (2003); Constantinescu et al. (2007); Buzgar et al. (2010).
	Ferită de magneziu	$\text{MgFe}^{3+}_2\text{O}_4$	Buzgar et al. (2010).
	Feldspat de Na/Ca (Plagioclaz)	Silicat de aluminiu	Burghilea et al. (2003).
	Cuarț	SiO_2	Burghilea et al. (2003); Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008); Buzgar et al. (2010).
	Mg-jacobsit	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4$	Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008); Buzgar et al. (2010).
Maro închis	Jacobsit	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ (oxid manganoferic)	Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008); Buzgar et al. (2010).
Alb	Calcit	CaCO_3	Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008).
	Augit (piroxen)	$(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{O}_6$	Bugoi et al. (2008). Constantinescu et al. (2007).
	Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	Bugoi et al. (2008).
	Rutil	TiO_2	Buzgar et al. (2010).
	Anatas	TiO_2	Buzgar et al. (2010).
	Illit	Silicat de aluminiu	Constantinescu et al. (2007).
	Caolin	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ Silicat de aluminiu	Constantinescu et al. (2007); Buzgar et al. (2010).
	Cuarț	SiO_2	Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008).
Roșu	Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (component principal)	Constantinescu et al. (2007); Bugoi et al. (2008); Buzgar et al. (2010).
	Titan	Ti	Constantinescu et al. (2007).
	Cuarț	SiO_2	Buzgar et al. (2010).
Galben- maro	Goethit	$\alpha\text{-FeOOH}$	Constantinescu et al. (2007).
	Lepidocrocit	$\gamma\text{-FeOOH}$	Constantinescu et al. (2007).

Tabelul A.3.1 – Benzile FTIR caracteristice unor pigmenți minerali [37]

Compus/Pigment (Sursa)	Numere de undă (cm^{-1})
Piroluzit /Negru de mangan (Kremer, Germania)	1628w, 1097w, 1033w, 1010w, 913w, 689sh, 594vs, 534sh, 475sh, 413w
Ocru roșu bogat în hematit Arizona (conține CaCO_3) (Kremer, Germania)	1630w, 1432m, 1085w, 1030m, 911w, 877w, 646s, 530vs, 450vs
Oxid de fier roșu (mină) - conține CaCO_3 (Marina)	3559m, 3148m, 1430m, 1285vw, 1152w, 1114s, 1034sh, 908w, 876w, 797m, 694vw, 555vs, 475vs
Ocru roșu (Charbonnel)	3697m, 3619m, 2962vw, 2925w, 2847w, 1636m, 1384m, 1168sh, 1104vs, 1031s, 1008w, 944sh, 913s, 797m, 777w, 693w, 538vs, 470vs
Ocru roșu englezesc de mină - conține o mică cantitate de CaCO_3	1627m, 1421m, 1169w, 1080s, 1022sh, 905sh, 794s, 773vw, 690w, 633w, 606w, 532vs, 458vs
Ocru galben Charpatian - conține o mică cantitate de CaCO_3 (Kremer)	1627m, 1421m, 1169w, 1080s, 1022sh, 905sh, 794s, 773vw, 690w, 633w, 606w, 532vs, 458vs
Ocru german (Kremer)	3696m, 3652w, 3622m, 3407m, 3182m, 1885w, 1793w, 1629w, 1174sh, 1084vs, 1033vs, 1007sh, 913m, 796s, 773sh, 692m, 532s, 469vs
Ocru galben englezesc de mină (Kremer)	3693w, 3620w, 3526w, 3457w, 3374w, 3117m, 1741w, 1651w, 1096w, 1032s, 1011w, 896s, 798s, 663w, 612m, 563vw, 540vw, 454vw
Galben de oxid de fier (conține CaCO_3) (Kremer)	3695s, 3652w, 3621s, 3426m br, 3210m br, 2514w, 1797w, 1628w, 1426vs, 1102vs, 1033vs, 1010vs, 914s, 876s, 795m, 753w, 693m, 538vs, 470vs, 431s
Ocru galben (Winsor & Newton)	3694w, 3619w, 3435w, 3141s, 2959vw, 2925w, 2848w, 1639m, 1163sh, 1101w, 1029vs, 1010sh, 904s, 800s, 692sh, 671w, 593w, 528w, 469vs, 420w
Mica-muscovit (Kremer)	3649sh, 3626m, 1120sh, 1073sh, 1027vs, 931m, 832sh, 802w, 751m, 690w, 617sh, 533vs, 474vs, 409vs
Ghips	3547s, 3494sh, 3405s, 3244vw, 1685w, 1602s, 1145vs, 1118vs, 669s, 602s
Calcit	2884w, 2921vw, 2872w, 2595w, 2515m, 1799m, 1427vs, 876s, 712s
Caolin	3695s, 3655sh, 3620s, 1637w, 1108s, 1032vs, 1010vs, 915s, 791m, 755m, 698m, 649vw, 539s, 471s, 430m
Anatas (Charbonnel)	689vs, 586sh, 543s
Pământ alb (Kremer)	3550s, 3490sh, 3406s, 3237w, 1685m, 1621m, 1426w, 1384w, 1144vs, 1119vs, 879w, 670s, 602s, 457m
Pământ alb natural (Kremer)(conține CaCO_3)	3623m, 3457m, 2987vw, 2875w, 2515w, 1797w, 1637w, 1427vs, 1123sh, 1035s, 913vw, 875s, 796vw, 712m, 519m, 465s, 426w
Cuarț	1170s, 1082vs, 798s, 777s, 694m, 514s, 461s
Cuarț pulbere (Kremer)	1168w, 1083vs, 797s, 778s, 694m, 511w, 459vs

w = weak / bandă slabă, v = very / foarte, s = strong / puternică, m = medium / medie, sh = shoulder / umăr,
br = broad / largă.

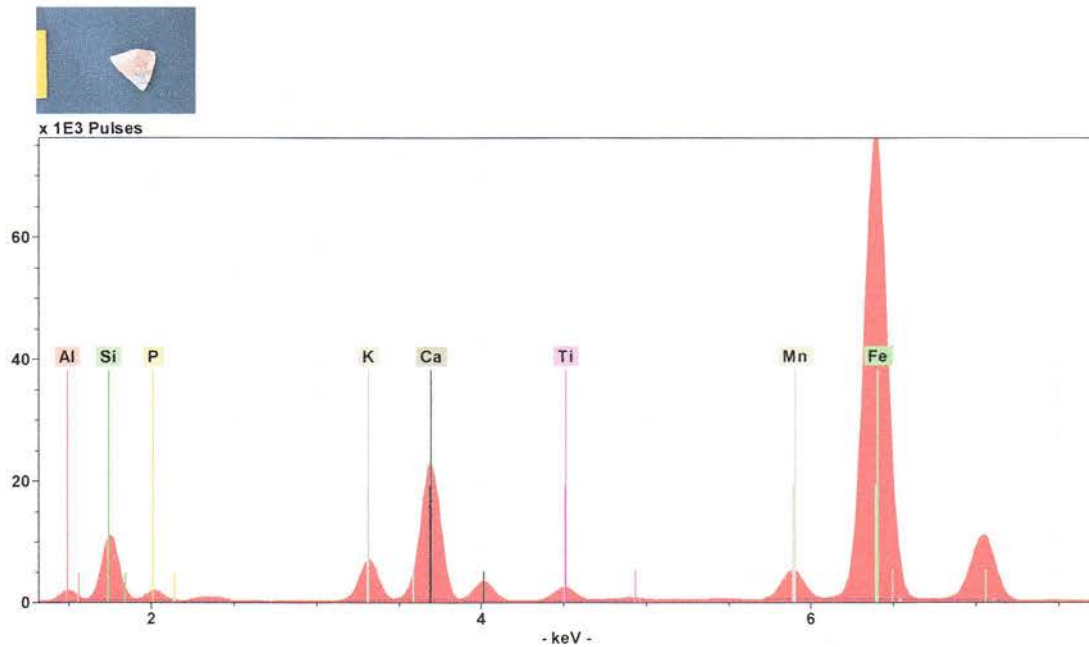


Figura A.3.1 – Spectrul XRF al stratului roșu – proba GA20 (17kV).

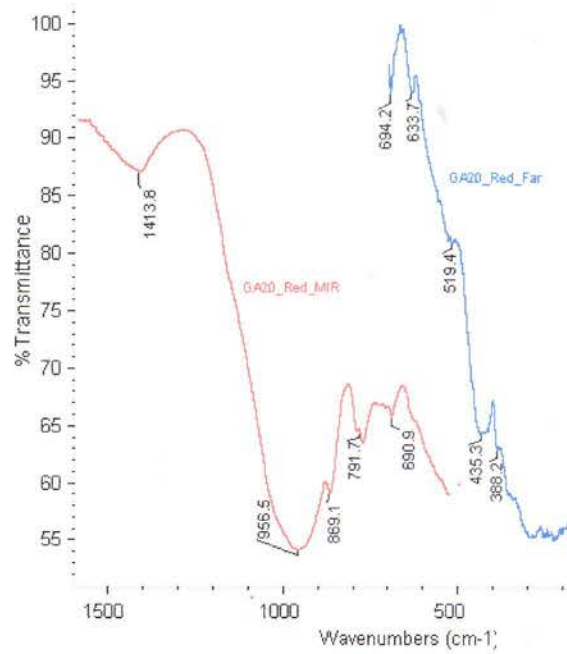


Figura A.3.2 – Spectrul ATR-FTIR al stratului roșu – proba GA20.

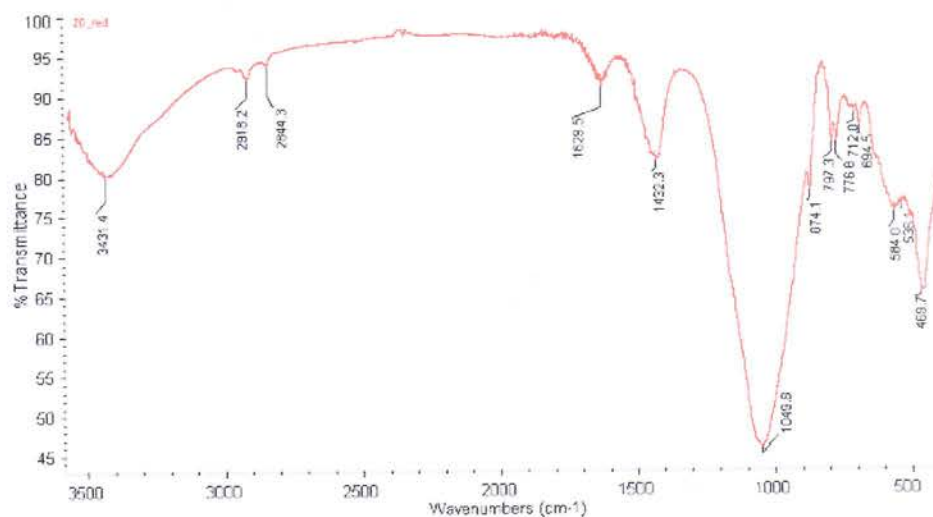


Figura A.3.3 – Spectrul T-FTIR al stratului roșu – proba GA20.

Tabelul A.3.2 – Interpretarea spectrului FTIR al stratului roșu în regiunea 1500-300 cm^{-1} – proba GA20 (vezi Figurile A.3.2 și A.3.3).

Material	Mod	Benzi (cm^{-1})	Compus/Pigment identificat
Pigment roșu	ATR-FTIR	1414, 957, 869, 792, 634, 691, 519, 435, 388	Cuarț, hematit, calcit
	T-FTIR	1431, 1050, 874, 797, 777, 712, 695, 568, 538, 514, 478, 469, 460, 425, 416, 408	

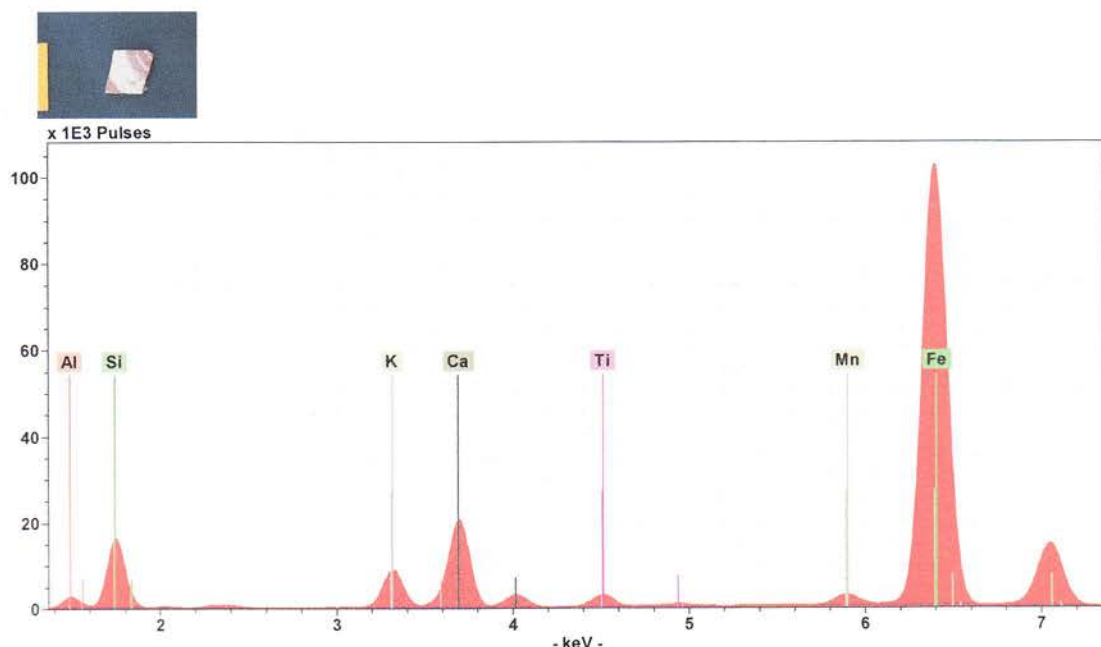


Figura A.3.4 – Spectrul XRF al stratului roșu – proba GA42 (17 kV).

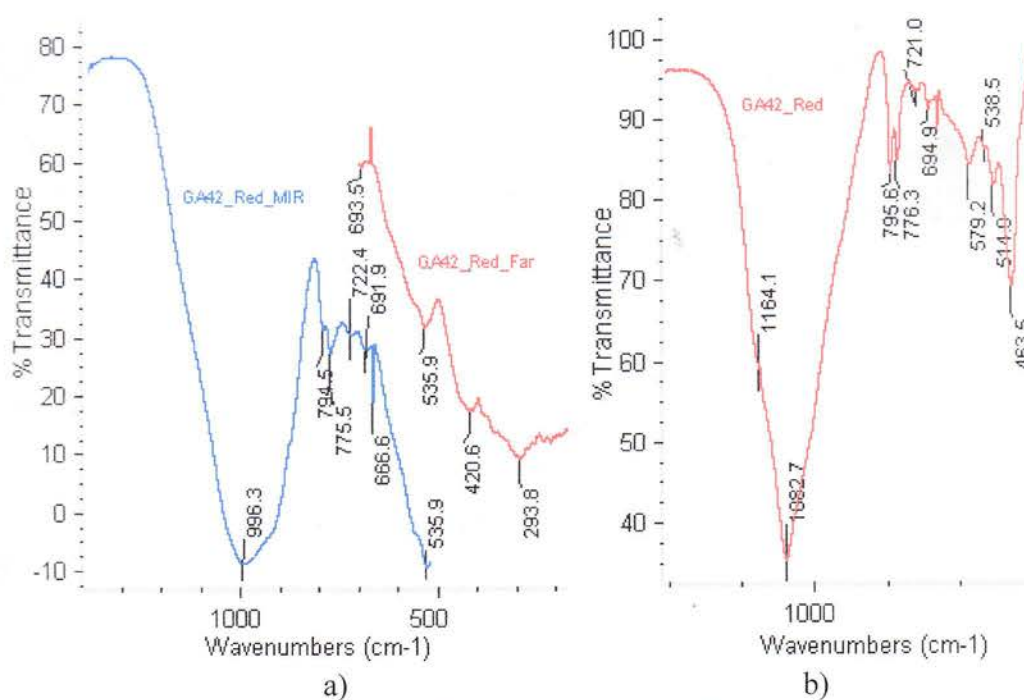


Figura A.3.5 – Spectrul stratului roșu – proba GA42:
a) ATR-FTIR; b) T-FTIR.

Tabelul A.3.3 – Interpretarea spectrului FTIR al stratului roșu în regiunea 1300-200 cm⁻¹ – proba GA42 (vezi Figura A.3.5).

Material	Mod	Benzi (cm ⁻¹)	Compus/Pigment identificat
Pigment roșu	ATR-FTIR	996, 795, 776, 722, 692, 536, 421, 294	Cuarț
	T-FTIR	1164sh, 1083, 796, 776, 721, 695, 579, 539, 514, 464	

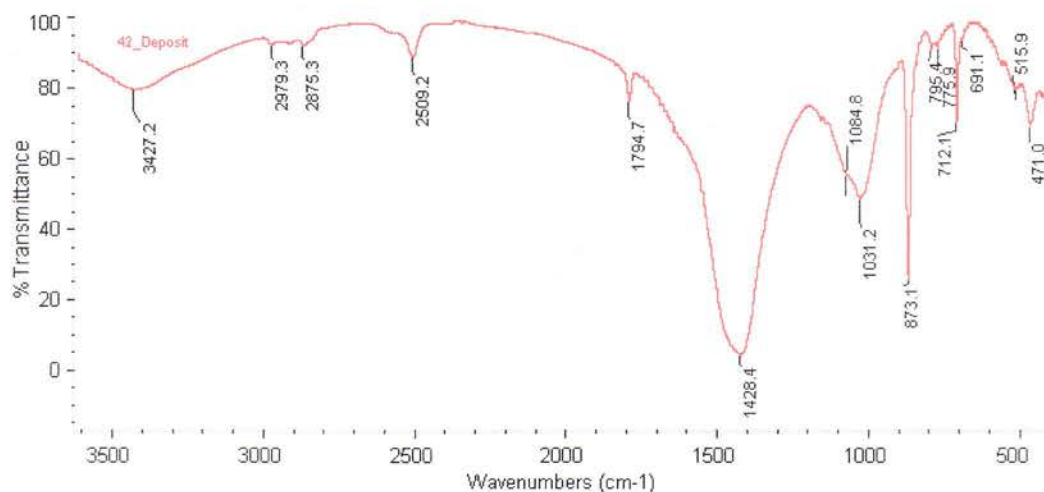


Figura A.3.6 – Spectrul T-FTIR al stratului-depunere („patina”) – proba GA42.

Tabelul A.3.4 – Interpretarea spectrului T-FTIR al stratului-depunere („patina”) în regiunea 3450-400 cm⁻¹ – proba GA42 (vezi Figura A.3.6).

Material	Mod	Benzi (cm ⁻¹)	Compus/Pigment identificat
Depunere („patina”)	T-FTIR	3427, 2979, 2875, 2509, 1795, 1428, 1085sh, 1031, 873, 795, 776, 712, 691, 516, 471	Calcar, cuarț

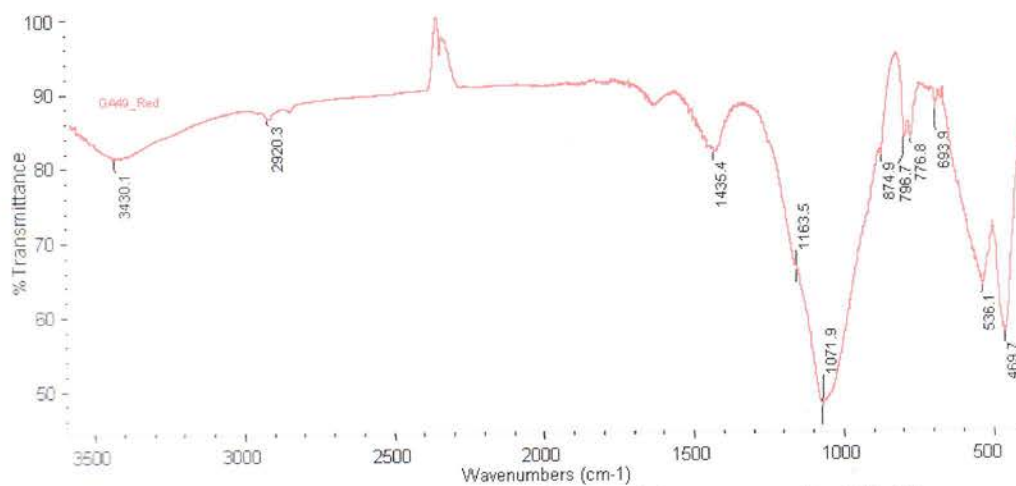


Figura A.3.7 – Spectrul T-FTIR al stratului roșu – proba GA49.

Tabelul A.3.5 – Interpretarea spectrului FTIR al stratului roșu în regiunea 1450-400 cm^{-1} – proba GA49 (vezi Figura A.3.7).

Material	Mod	Benzi (cm^{-1})	Compus/Pigment identificat
Pigment roșu	T-FTIR	1435, 1164sh, 1072, 875, 797, 777, 694, 536, 470	Cuarț, hematit, calcit

Mulțumiri

Îi sunt profund recunoscătoare doamnei *Prof.univ.dr. Mirela Praisler*, o persoană deosebită și cu un caracter ales, care a fost nu doar coordonatorul științific al tezei mele de doctorat, ci și un real suport moral, fiindu-mi alături în momentele cele mai dificile. Aș dori să le mulțumesc și membrilor comisiei de îndrumare a acestei teze: doamna *Prof.univ.dr. Luminița Moraru*, domnul *Prof.univ.dr. Constantin Gheorghieș* și, nu în ultimul rând, domnului *Prof.univ.dr. Puiu-Lucian Georgescu*, totodată și managerul proiectului din care am făcut parte.

Cele mai alese mulțumiri i le adresez domnului *Prof.dr. Rocco Mazzeo*, pentru oportunitatea oferită de a lucra într-un mediu adecvat cercetării artefactelor, importante din punct de vedere istoric și arheologic pentru Patrimoniul, din cadrul laboratorului *M2ADL* al Universității Bologna – campus Ravenna, din Italia. Aș dori de asemenea, să le mulțumesc unor persoane deosebite cu care am colaborat: *Silvia Bersani*, *Giorgia Sciutto*, *Irene Bonacini*, *Emilio Catelli* și în special *Marta Quaranta*, pentru ajutorul și comentariile utile, oferite în timpul cercetării mele, care m-au ghidat în direcția cea bună. Nu în ultimul rând, le mulțumesc domnului *Andrea Comelli* de la Departamentul de Fizică și Științele Pământului al Universității din Parma, doamnei *Dr. Vanna Minguzzi* și domnului *Prof.dr. Giuseppe Maria Bargossi* de la Departamentul de Științe Biologice, Geologice și de Mediu al Universității din Bologna, Italia, pentru ajutorul și sfaturile date.

Adresez deosebite mulțumiri domnului conf. univ. dr. *Vasile Cotiugă* de la Universitatea „Al.I. Cuza” din Iași și domnului lector univ. dr. *Ovidiu Cotoi* de la Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați, care mi-au oferit informații despre ceramica de Cucuteni, din punct de vedere arheologic și istoric.

Mulțumesc membrilor comisiei științifice, pentru marea onoare pe care mi-au făcut-o, acceptând să prezideze susținerea tezei mele de doctorat:

- Președinte: Prof. univ. dr. ing. *Cătălin FETECĂU*, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați.
- Prof. univ. dr. fiz. *Mirela PRAISLER*, conducător științific, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați.
- Prof. univ. dr. ing. *Gheorghe NAGÎȚ*, referent oficial, Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași.
- Prof. univ. dr. ing. *Remus ZĂGAN*, referent oficial, Universitatea “Ovidius” din Constanța.
- Prof. univ. dr. fiz. *Luminița MORARU*, referent oficial, Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați.

