A BÜKKI KERÁMIA INKRUSZTÁLT DÍSZÍTÉSEINEK VIZSGÁLATA MIKROANALITIKAI MÓDSZEREKKEL

INVESTIGATION OF THE INCRUSTATION ON BÜKK POTTERY BY MEANS OF MICROANALYTICAL TECHNIQUES

MIHÁLY JUDITH[1], CHRISTOPH BERTHOLD[2], SZILÁGYI VERONIKA[3], VIKTORIA LENO[2], ZÖLDFÖLDI JUDIT[2], CSENGERI PIROSKA[4], T. BIRÓ KATALIN[5]

[1]MTA Kémiai Kutatóközpont, H-1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-63.

[2]Eberhard Karls Universitaet Tübingen, D-72074 Tübingen, Wilhelmstrasse 56.

[3]MTA Izotópkutató Intézet, H-1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.

[4]Hermann Ottó Múzeum,H-3529 Miskolc, Görgey Artúr u. 28

[5]Magyar Nemzeti Múzeum, H-1088 Budapest, Múzeum körút 14-16.

E-mail: mihaly@chemres.hu

Abstract

In the frame of the German-Hungarian DAAD-MÖB project (2009-2010 'Long distance trade in Neolithic pottery'*) elemental and phase analysis of incrustation material on selected Bükk pottery samples were performed. To investigate these small, thin parts of pottery non-destructive, high-resolution methods like μ-XRF, μ-XRD, μ-Raman and the quasi-destructive μ-ATR-FTIR were applied. The incrustation material proved to be disordered, probably heat treated (X-ray amorphous) kaolinite together with quartz and feldspar. No bone grit was detected. In the yellow and pink-yellow incrusted decorations, beside kaolinite and quartz, goethite was identified, while the red coloration proved to be due to hematite. In some cases traces of gypsum were also detected. The obtained results contributed to creating the 'fingerprint' of the Bükk pottery.*

Kivonat

*A magyar-német MÖB-DAAD (2009-2010 „*Újkőkori kerámiák távolsági kereskedelme*") program keretében néhány, a Bükki kultúrához tartozó kerámián az inkrusztált díszítés kémiai és fázisösszetételét vizsgáltuk. A nagyon kis mennyiségű, vékony díszítések vizsgálatára roncsolásmentes, nagyfelbontású módszereket - μ-XRF, μ-XRD, μ-Raman - és kvázi-roncsolásos μ-ATR-FTIR technikát alkalmaztunk. A mérési eredmények azt mutatják, hogy az inkrusztáció anyaga túlnyomórészt rendezetlen, valószínűleg 550°C fölött hőkezelt (röntgen-amorf) kaolinit (alumino-szilikát), kvarc és földpát. Csontőrleményre utaló nyomokat (hidroxilapatit jelenlétét igazoló kristályszerkezet, foszfát-rezgések, P-tartalom) nem találtunk. A sárga, illetve világosvörös inkrusztációk esetében - a kaolinit és kvarc mellett - goethit, a vörös színű díszítések esetében hematit volt azonosítható. Néhány esetben gipszet is kimutattunk. A fenti eredmények jelentős mértékben hozzájárulnak a Bükki kultúra kerámiájának pontos, "ujjlenyomatszerű" leírásához.*

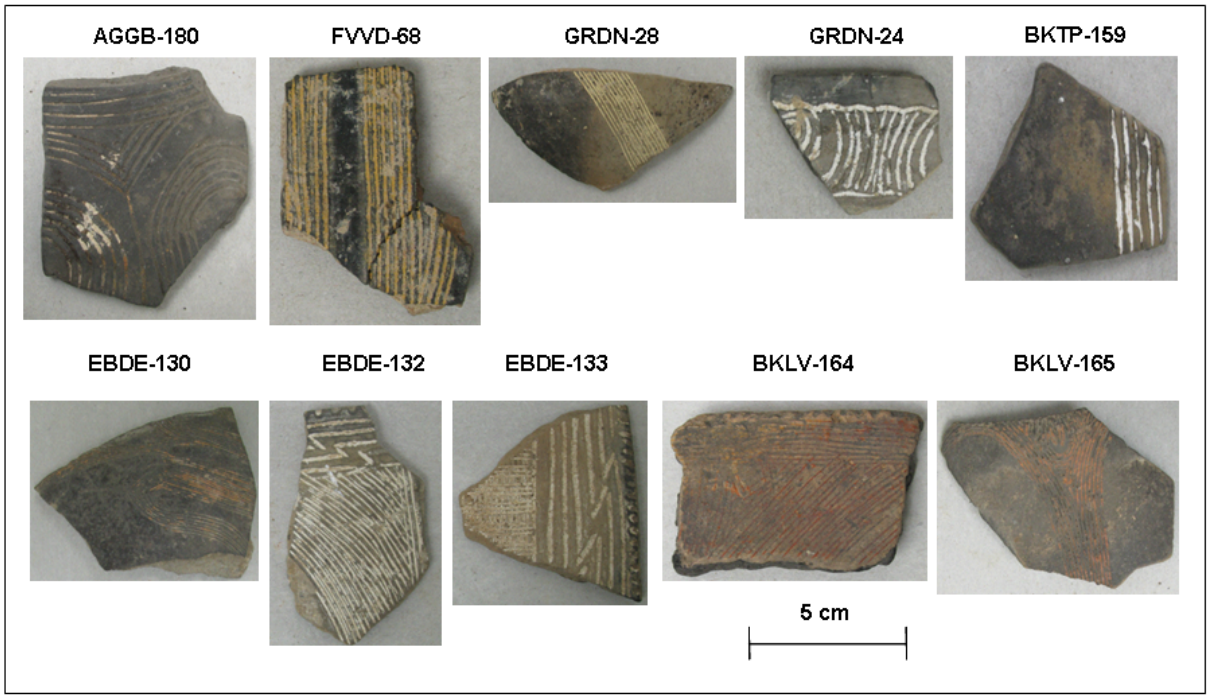
KEYWORDS: INCRUSTED CERAMICS, μ-XRF, μ-XRD, μ-RAMAN, μ -ATR-FTIR BÜKK CULTURE

KULCSSZAVAK: INKRUSZTÁLT KERÁMIA, μ–XRF, μ-XRD, μ–RAMAN, μ–ATR-FTIR, BÜKKI KULTÚRA

Bevezetés

Az "inkrusztáció" (=díszítő berakás; nemesebb, értékesebb anyagok berakása kevésbé nemes anyagba) egy olyan díszítési technika, amely során az agyagedény felületébe finom mintákat, barázdákat karcolnak, majd az így keletkezett mélyedéseket fehér vagy színezett anyaggal, „pasztával" töltik ki. Az edény – valószínű – kiégetése után a díszítések tartósak, szilárdak lesznek. Ez a díszítési technika Magyarország különböző területein a különböző régészeti korszakokban elterjedt volt. Így például a középső neolit Bükki kultúrában vagy a későbbi, középső bronzkori Dunántúli Mészbetétes Kerámia kultúrájában (Kiss, 2003; Gherdán, 2009).

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)



1. ábra: A vizsgált bükki inkrusztált kerámiatöredékek

Fig 1.: The investigated incrusted ceramic fragments belonging to Bükk culture

A Dunántúli Mészbetétes Kultúrához tartozó kerámiákon található inkrusztációk anyagának meghatározása az 1900-as évek elejére nyúlik vissza (Wosinsky, 1904). Wosinsky Mór kérésére Dr. Wartha Vincze tolnai mészbetétes edényeket vizsgálva megállapította, hogy a fehér betétek anyaga kivétel nélkül égetett csonthamu. Az inkrusztációk vizsgálatával csak az utóbbi 10 évben – a mikroanalitikai és roncsolásmentes vizsgálati technikák fejlődésének köszönhetően – kezdtek el újból és behatóbban foglalkozni. A Dunántúli mészbetétes kerámia kultúra különböző mintáiról készült elektronmikroszondás és röntgen pordiffrakciós (Gherdán et al, 2005), mikro-részecske indukált röntgen-emissziós (Szíki et al, 2003, 2006), mikro-Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiai és pásztázó elektronmikroszondás (Roberts et al, 2008), illetve a legutóbbi röntgen pordiffrakciós vizsgálatok (Kreiter & Tóth, 2010) azt mutatták, hogy az inkrusztáció fő anyaga porrá zúzott kalcinált csont. A Bükki kultúrához tartozó kerámiák inkrusztációit eddig csak Szíki és munkatársai (2003) vizsgálták mikro-PIXE (Particle Induced X-ray Emission, részecske indukált röntgen-emisszió) módszerrel. Az elemi összetétel alapján (fő összetevők: Al, Si és Fe) megállapították, hogy az aggteleki "mészbetétes" kerámiák díszítésére agyagot használtak.

Vizsgálataink célja a magyar-német MÖB-DAAD (2009-2010 „*Újkőkori kerámiák távolsági kereskedelme*") program keretében a középső neolit Bükki kultúrához tartozó inkrusztált finomkerámia előállítása során felhasznált festékanyag vizsgálata, valamint a díszítési technológiák (utólagos égetés, szerves ragasztóanyag használata, stb.) felderítése. A nagyon kis mennyiségű, vékony díszítések vizsgálatára mindenképpen nagyfelbontású, nagyérzékenységű mikroanalitikai módszereket kellett választani. Lehetőség szerint roncsolásmentes (mikro-röntgenfluoreszcencia – μ-XRF, mikro-pordiffrakció – μ-XRD, mikro-Raman – μ-Raman) vagy kvázi-roncsolásos mikro-ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy, csillapított teljes reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia – μ-ATR-FTIR) technikákat alkalmaztunk. Ilyen jellegű átfogó műszeres analitikai elemzés először történt magyarországi régészeti festékanyagokon.

A vizsgált minták:

A részletes μ-XRD és μ-ATR-FTIR vizsgálatokhoz 10 inkrusztált bükki finomkerámia töredéket választottunk ki (**1.ábra**). A minták leírását, jelölését és eredetét az **1. táblázat** tartalmazza. A kémiai-, illetve fázisösszetétel előzetes behatárolására egy fehér (GRDN-24) és egy piros (BKLV-165) inkrusztáción μ-XRF és μ-Raman vizsgálatokat végeztünk.

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)

1. táblázat: A vizsgált kerámiatöredékek leírása

Table1.: Description of investigated ceramic fragments

Minta	Régészeti lelőhely	Makroszkópos leírás
AGGB-180	Aggtelek-Baradla-barlang (cave)	Oldaltöredék, ívelt vonalköteg díszítés, fehér inkrusztáció, szürke, matt (MNM).
FVVD-68	Felsővadász-Várdomb	Vékonyfalú, függőleges, egyenes vonalköteg díszítés, sárga inkrusztáció (HOM).
GRDN-28	Garadna-Elkerülőút	Bomba formájú díszített edény oldaltöredéke. Vékonyfalú, 12-13 vonalból álló egyenes vonalköteg díszítés, halványsárga inkrusztáció (HOM).
GRDN-24	Garadna-Elkerülőút	Nagyméretű finomkerámia tálból származó apró töredék. A perem alatti díszítés: két bekarcolt enyhe hullámvonal között 5-6 vonalból kialakított minta részlete, szabálytalan vonalak, jól megmaradt fehér inkrusztáció (HOM).
BKTP-159	Boldogkőváralja-Tekeres-patak (stream)	Díszített finomkerámia, díszítése: 5 függőleges, párhuzamos vonal részlete, sűrűn és viszonylag szabályosan karcolt vonalak, fehér inkrusztáció (HOM).
EBDE-130	Edelény-Borsod-Derékegyháza	S-profilú, díszített finomkerámia edényből származó oldaltöredék. Fő díszítésének részlete: két csúcsíves vonalköteg, közöttük 3 vonallal keretezett hármas vonalkötegből álló díszítés, sűrűn, de nem túl szabályosan karcolt vonalak, narancssárga-vöröses inkrusztáció maradványai (HOM).
EBDE-132	Edelény-Borsod-Derékegyháza	Díszített finomkerámia tál peremtöredéke. Perem alatti díszítése: 5 vízszintes, párhuzamos vonal, lépcsős megszakításokkal. Díszítő háromszögének részlete: sűrű, ferde, ívelt vonalakkal kitöltött, függőleges vonalakkal osztott. Sűrűn és viszonylag szabályosan karcolt vonalak, fehér inkrusztáció (HOM).
EBDE-133	Edelény-Borsod-Derékegyháza	Díszített finomkerámia tálból származó peremtöredék. Perem alatti díszítése: 7 vízszintes, párhuzamos vonal, lépcsős megszakításokkal. Díszítő háromszögének részlete: sűrű, vízszintes vonalakkal kitöltött, melyeket 3-as függőleges vonalkötegek kereszteznek, sűrűn és szabályosan karcolt vonalak, fehér inkrusztáció (HOM).
BKLV-164	Boldokőváralja-Leányvár	Egyenes bevagdalással díszített peremtöredék, fésűs díszítés, perem alatt vízszintesen, alább ferdén, vörös inkrusztáció (MNM).
BKLV-165	Boldokőváralja-Leányvár	Kisebb méretű, vékonyfalú tál peremtöredéke, finom, fésűs, ívelt díszítés, vörös inkrusztáció (MNM).

MNM=Magyar Nemzeti Múzeum / Hungarian National Museum, Budapest;

HOM= Hermann Ottó Múzeum / Hermann Ottó Museum, Miskolc

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)

2. táblázat: μ-XRD és μ-ATR-FTIR vizsgálatokkal azonosított fázisok /

Table 2.: Mineralogical phases identified by μ-XRD and μ-ATR-FTIR investigations

Minta	**μ-XRD**		**μ-ATR-FTIR**	
	inkrusztáció	**kerámia mátrix**	**inkrusztáció**	**inkrusztáció kiégetési hőmérséklete**
AGGB-180 (fehér)	Kaolinit, kvarc, földpát	Kvarc, földpát	Kaolinit, kvarc, fehérje	nem volt kiégetve
FVVD-68 (sárga)	Finomkristályos kvarc, goethit	Finomkristályos kvarc, muszkovit	Kaolinit, kvarc	~550-600°C
EBDE-130 (piros/rózsaszín)	Amorf (kaolinit)*, kvarc, finomkristályos goethit	Kvarc	Kaolinit, gipsz	~550-600°C
EBDE-132 (fehér)	Amorf (kaolinit), finomkristályos kvarc, (karbonát, földpát)	Kvarc, (karbonát, földpát)	Kaolinit, gipsz, (kalcit)	~550-700°C
EBDE-133 (fehér)	Kristályos kvarc, amorf (kaolinit), földpát	Durvakristályos kvarc	Hőkezelt kaolinit	~700-800°C
GRDN-24 (fehér)	Kvarc, amorf (kaolinit), földpát	Kvarc	Hőkezelt kaolinit, kvarc	~550-700°C
GRDN-28 (sárga)	Kvarc, földpát, amorf (kaolinit)	Kvarc	Hőkezelt kaolinit	~700-800°C
BKLV-164 (piros)	Kvarc, amorf (kaolinit), karbonát, hematit	Kvarc, földpát	Hőkezelt kaolinit, kvarc	~550-700°C
BKLV-165 (piros)	Kvarc, amorf (kaolinit), karbonát, hematit	Kvarc, földpát	Hőkezelt kaolinit, kvarc	~550-700°C
BKTP-159 (fehér)	Amorf (kaolinit), amorf (szilicium-dioxid)	Durvakristályos kvarc	Hőkezelt kaolinit	>800°C

* Amorf (kaolinit) = röntgen-amorf fázis, amit rendezetlen, hőkezelt kaolinitként/metakaolinitként azonosítottunk (tiszta kaolinit ásvány 30 percig 550°C-on történő hőkezelése hasonló röntgen-amorf fázist eredményezett).

Vizsgálati módszerek

A roncsolásmentes μ-XRF vizsgálatok egy saját fejlesztésű (Horiba Jobin Yvone) spektrométeren történtek a Tübingeni Egyetemen (Institute for Geoscience, Group for Applied Mineralogy). A mintára eső nominális röntgennyaláb átmérője ~100 μm. A μ-XRD mérések szintén a Tübingeni Egyetemen egy Bruker D8 Discover GADDS XRD^2 típusú mikro-diffraktométerrel (Berthold, 2009) történtek (Co*Ka* gerjesztővonal). Az alkalmazott monokapilláris optika lehetővé tette a nyalábátmérő fókuszálását a minta felületére egy elnyújtott kör alakú ~300 μm átmérőjű foltba. Mind a kerámiák díszítésein, mind a nem díszített részeken végeztünk méréseket, így az adott elemek koncentrációit összevetve eldönthető, hogy az inkrusztációban kimutatott elem valóban a díszítés anyagára jellemző, vagy pedig a kerámia tömbi fázisában van jelen. A μ-Raman felvételeket DILOR Raman mikroszkóppal (Tübingeni Egyetem) vettük fel, Ar-ion gerjesztő lézert

használva. A Raman mikroszkóp laterális felbontása közelítőleg 5 μm. Mindhárom méréstechnika teljesen roncsolásmentes, a kerámiafelületek vizsgálata a minták előkészítése nélkül történt.

Az infravörös színképek felvétele ATR módszerrel történt, MCT (higany-kadmium-tellurid) detektorral ellátott Varian Scimitar 2000 Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektrométer segítségével (MTA Kémiai Kutatóközpont, Budapest). Az alkalmazott μ-ATR feltét egy SPECAC GoldenGate egyszeres reflexiójú, 600 x 600 μm aktív felületű gyémánt kristály. A mérésekhez egy tű hegyével ~ 50-100 μg-nyi (pár szemcsényi) anyagot eltávolítottunk az inkrusztált díszítésekből, majd egy zafír üllő segítségével a gyémánt ATR optikai elemre nyomtuk.

Vizsgálati eredmények

A μ-XRF technika, annak köszönhetően, hogy roncsolásmentes, illetve gyors, több-elemes analitikai módszer, jól alkalmazható ún. „képernyőzésre", azaz az inkrusztált díszítések fő összetevő elemeinek gyors feltérképezésére. Főként agyagásványra, kvarcra, vas-oxidokra jellemző elemeket (Si, Ca, K, Fe, Ti) detektáltunk, csontőrleményre (hidroxilapatit: $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) utaló P nem volt kimutatható. A tömbi fázishoz képest a fehér díszítésű GRDN-24 minta esetében egyes mérési pontokban magasabb Ca koncentrációt tapasztaltunk. Ennek alapján azonban kalcit ($CaCO_3$) szándékos alkalmazása nem bizonyítható. A Raman mérésekkel csak amorf szén volt kimutatható. A BKLV-165 minta esetében még anatázhoz (TiO_2) rendelhető gyenge Raman-sávokat detektáltunk. Az agyagok gyakori elegyrésze a kvarc és az anatáz, így a fenti előzetes eredmények az inkrusztáció anyagaként főként agyagot (természetes ásványkeveréket) valószínűsítenek. (Az anatáznak jól detektálható erős Raman szórása van, ellentétben az agyagásványokkal, a titán-dioxid sávokat közvetve az agyag Raman spektroszkópiai azonosítására is használják.)

A szisztematikus μ-XRD és μ-ATR-FTIR mérések eredményeit a **2. táblázat** összegzi. Az inkrusztációk μ-XRD mérésekkel azonosított fázisai túlnyomórészt kvarc, földpát és egy röntgen-amorf fázis, amit rendezetlen, hőkezelt kaolinitként/metakaolinitként azonosítottunk. Hasonló röntgen-amorf fázist és kvarcot tudtunk azonosítani tiszta kaolinit ásvány 30 percig 550°C-on történő hőkezelése után. Ez arra enged következtetni, hogy az inkrusztációs díszítéshez valószínűleg kaolinit- vagy más, hasonló jellegű alumino-szilikát-pasztát használtak, amit legalább 550-600°C körül égettek ki. Jól definiált kaolinit fázist csak az Aggtelek-Baradla-barlangban feltárt AGGB-180 mintánál tudtunk kimutatni.

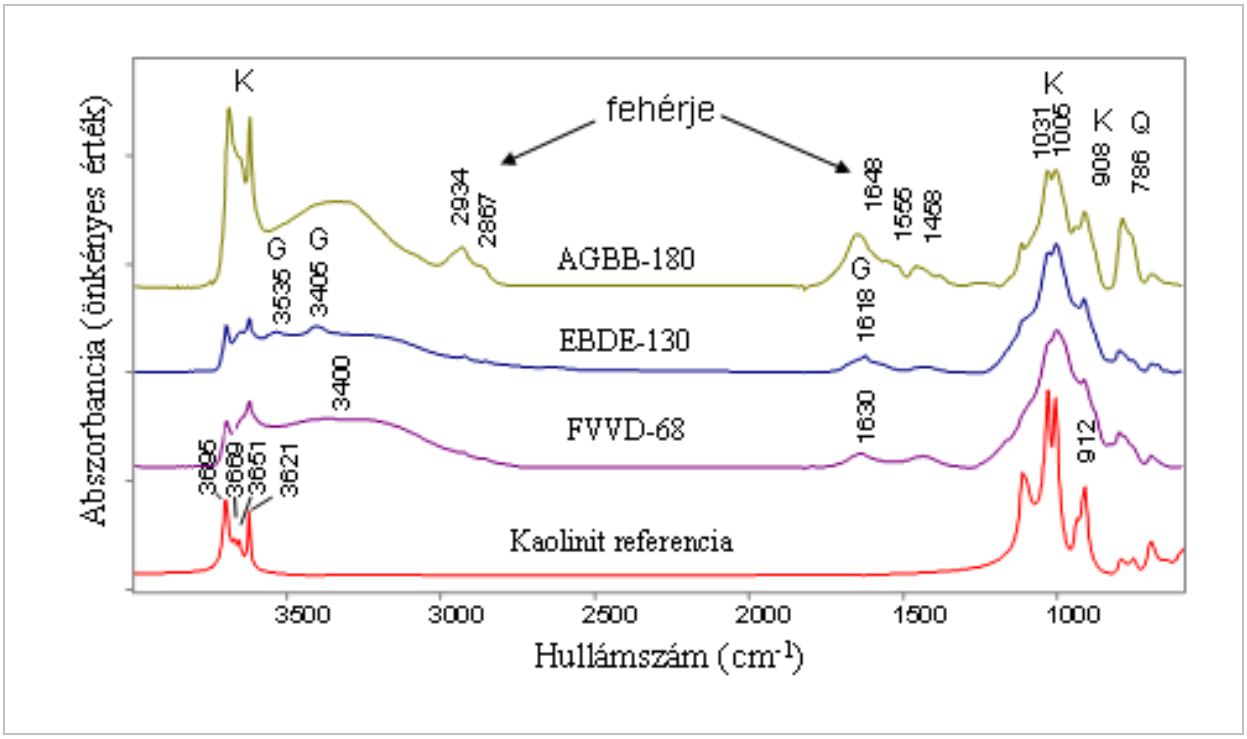
A vörös színű inkrusztációk esetében (BKLV-164, BKLV-165) az „amorf kaolinit" és kvarc fázisok mellett karbonátot és hematitot azonosítottunk. A FVVD-68 minta sárga és az EBDE-130 minta világos vörös díszítésében goethitet mértünk. Érdekes módon a GRDN-28 minta sárgásfehér inkrusztációjában nem detektáltunk színezőanyagot a már említett agyagásvány és kvarc fázisok mellett.

Az infravörös spektroszkópiai vizsgálatok előnye, hogy mind a szervetlen, mind a szerves összetevő egyidejű azonosítására alkalmas. A választott μ-ATR-FTIR mérési technika rendkívül nagy érzékenysége (~ 10^{-7}g anyagszükséglet szerves anyagok esetében) lehetővé teszi, hogy már nagyon kis mennyiségű (~50 μg-nyi) anyagról is értékelhető jel/zaj viszonyú színképet kapjunk. A kapott μ-ATR-FTIR színképek jellegzetes agyagásvány-színképek (lásd 2. és 3. ábra), a spektrumokban az alumino-szilikátokra jellemző Si-O-Si vegyértékrezgések (1200-1000 cm^{-1}) és a kvarc Si-O vegyértékrezgései (786 cm^{-1} körül) dominálnak (Farmer, 1974). A vas-oxidok rezgései általában alacsony mérési hullámszám tartományban jelentkeznek (a tiszta Fe_2O_3 sávjai 523, 465 és 423 cm^{-1}-nél vannak), így az adott mérési tartományban (4000 - 600 cm^{-1}) hematit és goethit nem mutatható ki közvetlenül.

A **2. ábrán** három kerámiatöredék (AGBB-180, EBDE-130, FVVD-68) inkrusztációjának IR színképe látható, összevetve a tiszta kaolinit-ásvány referencia színképével. A rendezett kaolinit-szerkezetre utaló négy jellegzetes –OH vegyértékrezgés (3695, 3669, 3651 és 3621 cm^{-1}), valamint az 1200-1000 cm^{-1} közötti Si-O vegyértékrezgési finomszerkezet mindegyik mintánál felismerhető. Ez a finomszerkezet a rendezetlenség növekedésével egyre inkább kiszélesedik (pl. FVVD-68). A 912 cm^{-1}-nél jelentkező közepes intenzitású, éles sáv a rétegszilikátokban található Al-OH deformációs rezgéséhez rendelhető hozzá, míg 786 cm^{-1}-nél a kvarc jellegzetes Si-O kettős sávja jelenik meg (De Benedetto, 2002).

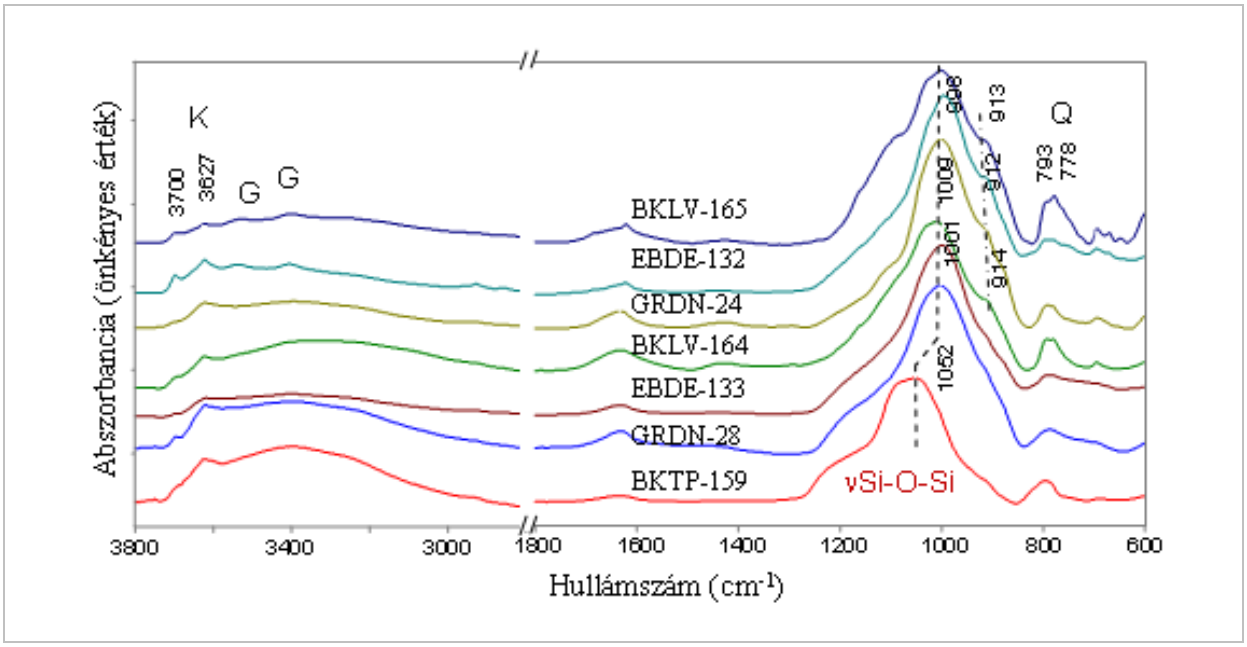
Az Aggtelek-Baradla-barlangból származó AGGB-180 jelű mintánál az μ-XRD mérések szintén egy jól definiált kaolinit fázist és kvarcot azonosítottak az inkrusztáció anyagában. Ugyanezen minta ATR-FTIR spektrumában a kaolinit elnyelési sávjai mellett szerves anyagra, szerves karboxilátra és/vagy fehérjére utaló sávokat (2934, 2867, 1648, 1555, 1458 cm^{-1}) is azonosítottunk. Valószínűleg hőkezelés helyett – a kaolinit nem vesztette el kristályosságát - valamilyen szerves kötőanyaggal próbálták rögzíteni az inkrusztáció anyagát. Ennél a kerámiatöredéknél maga a dekoráció is foltszerű, porlékony, rossz megtartású.

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)



2. ábra: Azonosíthatóan kaolinittartalmú inkrusztációk μ-ATR-FTIR színképei: K-kaolinit, Q-kvarc; G-gipsz

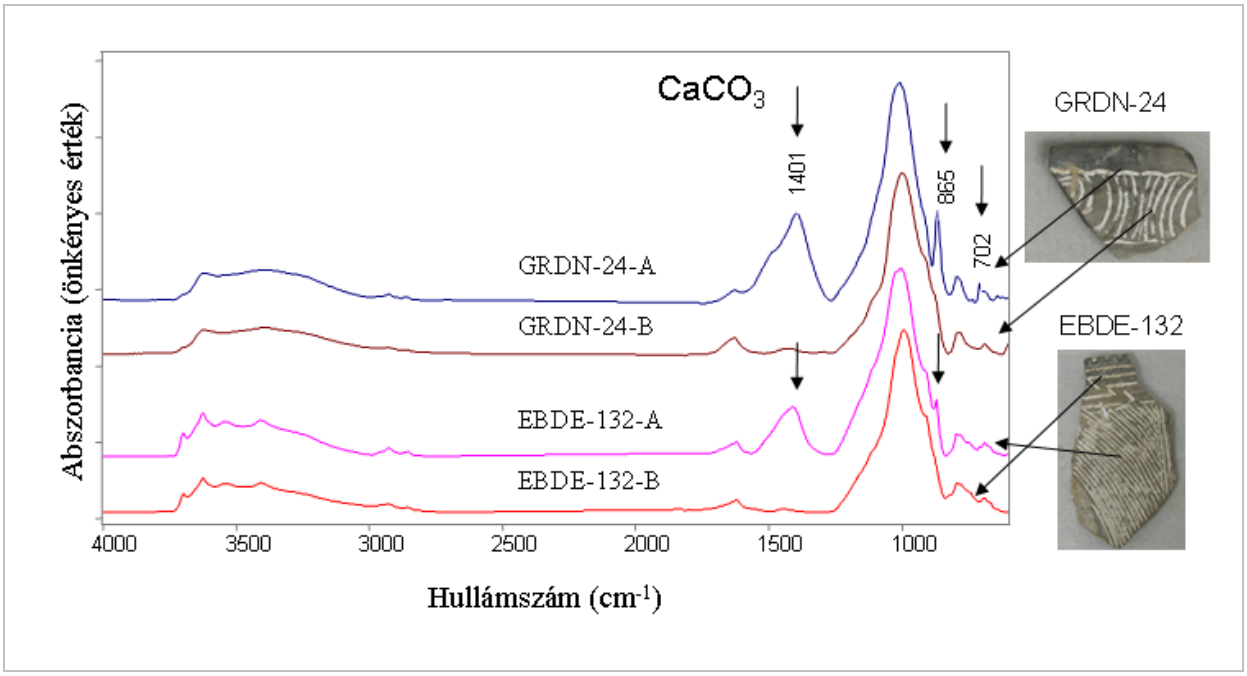
Fig 2.: μ-ATR-FTIR spectra of kaolinite incrustations: K-kaolinite; Q-quartz; G-gypsum



3. ábra: Hőkezelt kaolinittartalmú inkrusztációk μ-ATR-FTIR színképei: K-kaolinit, Q-kvarc; G-gipsz

Fig. 3.: μ-ATR-FTIR spectra of heat treated kaolinite incrustations: K-kaolinite; Q-quartz; G-gypsum

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)



4. ábra: Részben kalcittartalmú fehér inkrusztációk μ-ATR-FTIR színképei: GRDN-24-A: hullámos, lezáró motívum; GRDN-24-B: vonalas motívum; EBDE-132-A: vonalkázott motívum; EBDE-132-B: cikkcakk motívum

Fig. 4.: μ-ATR-FTIR spectra of white incrustations with calcite: GRDN-24-A: wave motif; GRDN-24-B: line motif; EBDE-132-A: lined motif; EBDE-132-B: crisscross motif

Az EBDE-130 jelű minta színképében a 3535, 3405 cm^{-1}-nél jelentkező sávok, valamint a 1618 cm^{-1}-nél jelentkező éles elnyelés a gipsz rezgési sávjainak felelnek meg. Az FVVD-68 mintánál viszont a 3400 és 1630 cm^{-1} körül megjelenő széles sávok adszorbeált vízhez rendelhetők. A Si-O-Si vegyértékrezgési finomszerkezet elmosódása a kaolinit-szerkezet rendezetlenségére utal. Ez összhangban van az XRD mérési eredményekkel is (egy röntgen-amorf fázis detektálása a kaolinit szerkezet helyett), és megerősíti azt a feltételezést, hogy az inkrusztáció fő összetevője egy legalább 500-600°C-on kiégetett alumino-szilikát (valószínűleg kaolinit).

Az IR spektrum egyes sávjainak eltolódása (**3. ábra**) alapján az agyagásványok kiégetési/utóégetési hőmérséklete is megbecsülhető (Shoval, 2005). A legintenzívebb Si-O-Si vegyértékrezgés relatív alacsony hullámszáma – 1000 cm^{-1} körül – és az oktaéderes rétegekbe szubsztituált Al-ion Al-OH deformációs rezgésének jelenléte (915 cm^{-1} körül) arra enged következtetni, hogy az inkrusztált kerámiák utóégetése viszonylag alacsony hőmérsékleten, valószínűleg 550-600°C között történt. Irodalmi adatok alapján 700°C fölött az agyagásványokban az oktaéderes réteges szerkezet összeomlásával annak legjellemzőbb Si-O rezgése 1030 cm^{-1} hullámszám felé tolódik el és az Al-OH deformációs rezgési sáv eltűnik a színképből (Rahier, 2000; Shoval, 2005; Velraj, 2009). Összevetve a **2.** és **3. ábra** színképeinek jellegzetes agyagásvány sávjait, az EBDE-130 és FVVD-68 jelű minták inkrusztációit viszonylag alacsony hőmérsékleten hőkezelték, míg az EBDE-133 és GRDN-28 jelű minták inkrusztációi esetében ez a hőmérséklet a 700°C-t is meghaladhatja (erre utal az Al-OH deformációs sáv hiánya). A BKTP-159 jelű minta IR színképében a Si-O-Si vegyértékrezgés 1052 cm^{-1} hullámszámnál detektálható. Ugyanezen mintában μ-XRD mérésekkel egy olyan amorf fázis is azonosítható, amely valószínűleg valamilyen SiO_2 változat lehet. Ebben az esetben magasabb, 800°C körüli égetési hőmérséklet valószínűsíthető. A feltételezett magas kiégetési hőmérséklet ellenére a spektrumban 3620 cm^{-1}-nél továbbra is azonosítható szerkezeti –OH sáv. Maniatis et al. (1982) égetett agyag műtárgyak termikus viselkedését vizsgálva vasban gazdag ásványi nyersanyagok esetében 800°C-on hőkezelt minták IR színképében szintén detektálták a 3620 cm^{-1}-nél jelentkező sávot, amit azzal magyaráztak, hogy az agyagásvány a magas hőmérséklet ellenére sem dehidratálódik teljesen.

A BKLV-165, EBDE-130 és EBDE-132 jelű kerámiák inkrusztációjában az agyagásvány és kvarc fázisok mellett gipszet is detektáltunk. Mivel a μ-XRD mérések alapján ezeknél az inkrusztációknál egy karbonát fázis is jelen van, feltételezhetően mind a karbonát, mind a gipsz a

betemetődés és/vagy degradáció során keletkező „melléktermék" lehet.

Csontőrleményre utaló nyomokat egyetlen minta FTIR spektrumában sem találtunk, mindegyik színképből hiányoznak a hidroxilapatitra – a csont fő ásványi alkotójára – jellemző karakterisztikus ν_4PO_4 rezgési módus kettős sávjai (603 és 568 cm^{-1}).

A GRDN-24 fehér díszítésű kerámián az inkrusztált mintázatot lezáró hullámos motívumban kalcitot ($CaCO_3$) azonosítottunk (1401, 865 és 702 cm^{-1}) (**4. ábra**). Ugyancsak kalcit sávokat detektáltunk az EBDE-132 kerámiatöredék esetében a vonalkázott díszítések festékanyagának színképében, a cikkcakk mintázat csak agyagásványokat és kvarcot tartalmazott (**4. ábra**). A többi vizsgált kerámiatöredék inkrusztációjának anyagában nem mértünk kalcitot. Így felmerül egy utólagos ráfestés (vagy szennyeződés) gyanúja.

Vizsgálati eredmények összefoglalása

A fenti eredmények alapján a vizsgált, Bükki kultúrához tartózó kerámiatöredékek inkrusztációjának fő összetevője kaolinites agyag. A sárga, illetve világos vörös inkrusztációk esetében - a kaolinit és kvarc mellett - goethit, a vörös színű díszítések esetében hematit volt azonosítható. A μ-ATR-FTIR mérések egyes inkrusztációkban gipsz jelenlétét is kimutatták, ami a betemetődés/degradáció során keletkezhetett. A Dunántúli mészbetétes kerámiák díszítésétől eltérően a Bükki kultúra kerámiáin nem találtunk csontőrlemény használatára utaló nyomokat.

A vizsgált kerámiatöredékek közül az AGGB-180 minta esetében az inkrusztációt hőkezelés nélkül, szerves kötőanyaggal rögzítették. Összehasonlítva a többi vizsgált kerámiatöredékkel, ez a technika egy rosszabb megtartású, porszerű dekorációt eredményezett. A többi kerámiánál a díszítésre használt kaolinites agyag rögzítése 550-800°C hőmérsékleten kiégetéssel (utóégetéssel) történt. Bizonyos mintáknál a rétegszilikátok jellegzetes IR rezgési sávjai alapján még alacsonyabb kiégetési hőmérséklettartományt valószínűsíthetünk (550-700°C).

Az alkalmazott mikroanalitikai technikák jól kiegészítik egymást, az eredmények – reményeink szerint - közelebb vihetnek a Bükki kultúrára jellemző kerámiadíszítés felderítéséhez.

Köszönetnyilvánítás:

A szerzők köszönetüket fejezik ki az "*Újkőkori kerámiák távolsági kereskedelme / Long distance trade in Neolithic pottery*" című magyar-német MÖB-DAAD együttműködési program **(P-MÖB827)** nyújtotta anyagi és szakmai lehetőségekért.

Irodalom

BERTHOLD, C., BJEOUMIKHOV, A., BRÜGEMANN, L. (2009): Fast XRD^2 microdiffraction with focusing X-ray microlenses, *Particle&Particle Systems Characterization* **26** 107–111

DE BENEDETTO, G. E., LAVIANO, R., SABBATINI, L., ZAMBONIN, P.G. (2002): Infrared spectroscopy in the mineralogical characterization of ancient pottery, *Journal of Cultural Heritage* **3** 177–186.

FARMER, V.C. (1974): Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society, London. 331-363.

GHERDÁN, K., BIRÓ, K.T., SZAKMÁNY, GY., TÓTH, M., SÓLYMOS, K.G. (2005): Analysis of incrusted pottery from Vörs, South-West Hungary, In: PRUDENCIO, M.I., DIAS, M.I., WAERENBORGH, J.C. (eds) *Understanding people through their pottery. Proceedings of the 7th European Meeting on Ancient Ceramics* (EMAC'03). Oct.27-31, 2003, Lisbon, Portugal, 103–108.

GHERDÁN, K. (2009): 7000 év kerámiái – Vörs, Máriaasszony-sziget őskori kerámialeleteinek archeometriai összehasonlító vizsgálata területi kitekintéssel. / Pottery sequence of 7000 years: archaeometrical study of pottery finds from Vörs, Máriaasszony-sziget. *PhD thesis*, Eötvös Loránd University, Budapest 116-118.

KISS, V. (2003): Közép-európai típusú gazdálkodás: földművesek a Dunántúlon. Fazekasmesterek a Dunántúlon. A mészbetétes kerámia kultúrája települései. In: Visy Zs. (főszerk.): *Magyar régészet az ezredfordulón*. Budapest, 148–151.

KREITER, A. & TÓTH, M. (2010): A dunántúli mészbetétes kultúra kerámiáinak petrográfiai vizsgálata, és az inkrusztációösszetételének meghatározása röntgen pordiffrakciós vizsgálattal Mernye–Nagy-ároktól északra lelőhelyről. In: Kvassay, J. (Szerk.): *Évkönyv és jelentés a K.Ö.SZ. 2008. évi feltárásairól*. Budapest: Kulturális Örökségvédelmi Szakszolgálat 299-319.

MANIATIS, Y., KATSANOS, A., CASKEY, M.E. (1982): Technological Examination of Low-Fired Terra Cotta Statues from Ayia Irene Keas, *Archaeometry* **24** 191–198.

RAHIER, H., WULLAERT, B., VAN MELE, B. (2000): Influence of the degree of dehydroxylation of kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **62** 417–427.

ROBERTS, S., SOFAER, J., KISS, V. (2008): Characterization and textural analysis of Middle

Bronze Age Transdanubian inlaid wares of the Encrusted Pottery Culture, Hungary: a preliminary study, *Journal of Archaeological Science* **36** 322–330.

SHOVAL, S., BECK, P. (2005): Thermo-FTIR spectroscopy analysis as a method of characterizing ancient ceramic technology, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **82** 609–616.

SZÍKI, G.Á., BIRÓ, K.T., UZONYI, I., DOBOS, E., KISS, Á.Z. (2003): Investigation of incrusted pottery found in the territory of Hungary by micro-PIXE method, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **210** 478–482.

SZÍKI, G.Á. (2006): Inkrusztált régészeti kerámiák vizsgálata mikro-ionnyalábos módszerekkel, *Fizikai Szemle* **2006/1** 10.o.

VELRAJ, G., JANAKI, K., MOHAMED MUSTHAFA, A., PALANIVEL, R. (2009): Estimation of firing temperature of some archaeological pottery sherds excavated recently in Tamilnadu, India, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **72** 730–733.

WOSINSKY, M. (1904): Az őskor mészbetétes díszítésű agyagművessége. Értekezések a történeti tudományok köréből /Encrusted ceramic ware production in prehistory. Discussion from the field of historical sciences, **XX/1** Budapest 20–22.

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)

HU ISSN 1786-271X; urn: nbn: hu-4106 © by the author(s)