

Fizičko-hemijske analize

Arheometrija je interdisciplinarna oblast koja uključuje istraživanja prirodnih nauka sa ciljem da se odgovori na probleme u arheologiji. Osnovni zahtev arheometrijskih analiza je jasno definisanje problema, kao i odgovarajuće strategije istraživanja, što sve dovodi do napretka u razumevanju života u prošlosti. Analize keramike predstavljaju značajnu, veliku oblast interdisciplinarnih istraživanja. Osnovna arheološka pitanja na koja se očekuje odgovor zahvaljujući arheometrijskim analizama su ŠTA? u smislu karakterizacije materijala, GDE?, KAKO? tehnološkim analizama i najviše analizama pečenja, i pre svega ZAŠTO?, koja predstavlja arheološku interpretaciju podataka i pokušaj odgovora na pitanja zašto su se majstori u prošlosti opredeljivali za određenu sirovinu ili primese, ili zašto su primenili određeni režim pečenja.

Arheološka pitanja

Upotreba interdisciplinarnih analiza u istraživanjima keramike ne može se primenjivati haotično i bez jasno definisanih ciljeva. Interdisciplinarne analize pružaju konkretne rezultate, ali postavlja se pitanje kako ih iskoristiti u arheološkoj interpretaciji. Stoga svako istraživanje mora početi sa jasno definisanim ciljevima i pitanjima. Fizičko-hemijske analize mogu da pruže odgovore u čitavom nizu arheoloških istraživanja, u analizi funkcije posuda, postdepozicionim promenama i slično. U analizama tehnologije i tehnika izrade takođe postoji niz različitih, još uvek nerazjašnjenih pitanja.

Poreklo sirovine i strategija nabavke

Važan cilj i prvi kritični korak u analizi proizvodnje keramike u prošlosti je utvrđivanje porekla sirovina i lokacije proizvodnje u odnosu na njihove izvore. Identifikacija sirovina važna je, sa jedne strane, da bi se rekonstruisale strategije nabavke, recepture i načini pripreme mase i mehanizmi distribucije gotovih proizvoda. S druge strane, znanja o mineralnom i hemijskom sastavu keramike važna su i za rekonstrukciju režima pečenja: ne možemo razumeti promene u hemijskom sastavu do kojih dolazi tokom sušenja, pečenja i hlađenja ukoliko prethodno ne upoznamo sastav sirovina. U arheologiji danas već poznat postulat porekla sirovina kaže: “ukoliko postoji razlika u hemijskom sastavu sirovina iz prirodnih ležišta, te razlike se mogu identifikovati i na arheološkim nalazima” (citirano prema: Glascock and Neff 2003) ili drugim rečima, hemijske razlike koje postoje između različitih ležišta sirovina mogu se identifikovati analitičkim tehnikama na arheološkom materijalu.

Analize porekla sirovine obavljaju se za sve vrste arheološkog materijala. Za neke vrste, kao što je, na primer opsidijan, one ne predstavljaju poseban problem, jer su ležišta opsidijana opštepoznata i jedini je zadatak izvršiti analizu arheoloških nalaza da bi se oni atribuirali određenom ležištu. Problem, međutim, nastaje kada su izvori sirovina nepoznati, što je najčešći slučaj sa keramikom. Analiza porekla, prema tome, kako je predložio H. Nef (Glascock and Neff 2003) može da ide u dva pravca (tabela 5).

Ispitivanje potencijalnih sirovina korišćenih za osnovnu masu predstavlja osnovni problem. Gline su u različitim oblicima veoma rasprostranjene, posebno u oblastima pored reka, pa bi ispitivanje svakog pojedinačnog ležišta bio neiscrpan posao. Treba uvek imati u vidu geologiju regiona, međutim arheološko uzorkovanje potencijalnih sirovina postavlja gotovo nepremostive probleme. Jedno ležište gline može neujednačeno da se

prostire na širokom prostoru, pri čemu na različitim mestima može biti izloženo i različitim hemijskim i drugim uticajima. Hemijski i mineralni sastav glina može da se razlikuje zbog posledica različitih geoloških procesa i posebno sekundarnim naslojavanjem, što dovodi do mešanja različitih materijala i promena u hemijskom sastavu. Geološki podaci o ležištima gline obično nedostaju. Osim toga, neka ležišta gline mogla su još u prošlosti biti iscrpena, pa danas o njima ne mora biti nikakvog traga. Tako bi se, za razliku od drugih vrsta materijala, gde se stvaraju referentne grupe sirovina na osnovu ležišta, a arheološki nalazi njima atribuiraju poređenjem, u analizi keramike primenila obrnuta strategija. Prvo bi se formirale referentne grupe keramičkih uzoraka nepoznatog porekla prema hemijskom i mineralnom sastavu, a zatim bi se one dalje atribuirale potencijalnim izvorima. Iako smo naglasili da su potencijalni izvori sirovina izuzetno brojni, celishodno je ispitati potencijalne izvore sirovina u okviru određenog regiona, ili bar iz neposredne blizine lokaliteta, s obzirom na to da je poznato da se najčešće koriste lokalne sirovine, koje se nalaze u neposrednom okruženju. U idealnim uslovima može doći do apsolutnog poklapanja hemijskog i mineraloškog sastava potencijalne sirovine i keramike. Čak i u situacijama kada do toga ne dođe, istraživači smatraju da su dobijeni podaci i dalje korisni (Bishop et al. 1982: 280-281).

Najveći broj analiza u arheološkoj literaturi koncentriše se na sprovođenje različitih vrsta analiza sa jednog lokaliteta, tako da se formira određeni model sastava sirovina jedne lokalne produkcije. Na taj način moguće je utvrditi standarde sastava sirovina za različite centre proizvodnje, a zatim formirati znanja o karakteristikama materijala u određenoj regiji (Neff 1993: 34). Međutim, još osamdesetih godina preporučeno je da se vrše paralelna istraživanja keramike sa arheoloških lokaliteta i analize potencijalnih sirovina u određenom regionu; to podrazumeva mapiranje ležišta gline, ispitivanje geomorfologije i geološke stratigrafije i uzimanje uzoraka, koji se

podvrgavaju analizi hemijskog sastava, petrografskoj analizi i utvrđivanju fizičko-hemijskih osobina potencijalnih sirovina pečenjem na kontrolisanim temperaturama (Buko 1984). Šire gledano, formiranjem velikih baza podataka, rezultati analiza mogli bi da se primene i na onu oblast koja je u praistorijskoj arheologiji posebno zanemarena - distribuciji i razmeni keramike. Ovaj posao, međutim, bio bi veoma dugotrajan i podrazumevao bi uključivanje velikog broja stručnjaka različitih profila. Verovatno zbog toga takvi dugoročni projekti još uvek nisu prepoznati kao važan segment u rekonstrukciji života u prošlosti.

<p>Sirovine su lokalizovane i lako ih je identifikovati (na primer opsidijan)</p>	<p>sirovine su široko rasprostranjene, a granice rasprostiranja su nepoznate (keramika)</p>
<p>uzorkovanje i analiza sirovina iz poznatih izvora</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>formiranje referentnih grupa iz poznatih izvora i njihova statistička karakterizacija</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>uzorkovanje i analiza artefakata nepoznatog porekla i njihovo poređenje sa referentnim grupama</p>	<p>uzorkovanje i analiza artefakata nepoznatog porekla</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>utvrđivanje grupisanja artefakata prema sastavu i statistička karakterizacija tako formiranih grupa</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>uzorkovanje i analiza što više potencijalnih sirovina i njihovo poređenje sa prethodno formiranim grupama nepoznatog porekla da bi se utvrdile najverovatnije korišćene sirovine</p>

tabela 5. Strategije analize porekla sirovina

Posebna teškoća u karakterizaciji sirovina ogleda se u činjenici da su grnčari često mešali gline iz različitih izvora da bi dobili masu pogodnu za oblikovanje. Ova situacija prepoznata je na osnovu nekompatibilnosti između hemijskog sastava i petrografskih karakteristika (Buko 1984). Takođe, vrsta vode koja se meša sa glinom može da dovede do hemijskih promena, uglavnom zahvaljujući prisustvu soli različitih elemenata (Rice 1987: 423).

Značaj analize porekla sirovina ogleda se i u rekonstrukciji strategija nabavke sirovine. Taj problem razmatran je u okviru opsežnih etnoarheoloških istraživanja (Arnold 1985: 50). Rezultati su pokazali da 33% zajednica glinu nabavlja sa udaljenosti od 1 km ili manje, a 84% nabavlja sa udaljenosti do 7 km. S obzirom da se kod tradicionalnih zajednica udaljenost meri vremenskim trajanjem putovanja, izveden je zaključak da ukoliko su izvori gline udaljeni više od jednog dana puta, te zajednice ne proizvode keramiku. Najvažniji zaključak ipak se ogleda u činjenici da je glina gotovo uvek lokalnog porekla, i to predstavlja osnovu za interdisciplinarna istraživanja. Imajući u vidu te podatke, formirana je šema od pet različitih strategija nabavke sirovine sa ciljem da se povežu podaci dobijeni interdisciplinarnim analizama sa načinom eksploatacije resursa (Bishop et al. 1982: 317-318):

1. nediskriminaciona strategija – koriste se različiti izvori glina,
2. diskriminaciona strategija – koristi se jedan izvor gline, a lokacija proizvodnje je blizu njega,
3. specijalizovana strategija – koristi se više različitih glina, ali sa jasnom idejom o njihovim pogodnostima za određeni način izrade ili upotrebe;

4. mešana strategija – mešanje različitih glina da bi se dobile poželjne karakteristike i

5. import koji podrazumeva nabavku sirovina sa velikih udaljenosti razmenom. Ova šema je predstavljena kao preliminarna, ali do danas nije bilo opsežnijih istraživanja koji bi je produbili i dopunili.

Da bi se utvrdio način nabavke sirovine i izbora pojedinih ležišta, sproveden je niz etnoarheoloških istraživanja. Sa ciljem da se rezultati istraživanja primene i na arheološkom materijalu, uzorci keramike sa tih istraživanja podvrgnuti su interdisciplinarnim analizama. Ono što, međutim, do sada još uvek nije urađeno je stvarna primena dobijenih znanja na arheološku keramiku. Izuzetke predstavljaju studije koje se zasnivaju na etnoarheološkom materijalu koji ima veoma dugu tradiciju, pa ga je moguće i arheološki pratiti (Stahl et al. 2008) ili kombinovana etnoarheološka, eksperimentalna i arheološka istraživanja na jasno definisanoj teritoriji (Neff et al. 1988), koje nisu uvek od velike pomoći u analizi hronološki i geografski udaljenog materijala.

Poseban problem je problem primesa u osnovnoj sirovini. Tehnike karakterizacije sirovine obavljane su i za primese, čime su u najvećem broju slučajeva, mada to ne treba da bude pravilo, dokazali lokalnu proizvodnju (na primer Stark and Heidke 1998). Iako se karakterizacijom mogu dobiti podaci o njihovom hemijskom i mineralnom sastavu, oni često ne govore o tome da li su i primese nabavljane lokalno ili su bile predmet razmene, kao i sa kolike su udaljenosti dopremane. U ovim slučajevima su od neizmerne važnosti podaci o geološkoj podlozi.

Režim pečenja

Problem kome je u okviru razmatranja tehnologije u arheološkoj i etnoarheološkoj literaturi poklanjano najviše pažnje odnosi se na režim pečenja. Metode koje se koriste zasnivaju se na utvrđivanju veze između temperature i promena u glini, bilo mineraloških, bilo mikrostrukturnih. Mineraloške promene detektuju se, na primer, rentgenskom difrakcionom analizom; promene u mikrostrukтури – veličini, sastavu, obliku, količini i rasporedu faza, uključujući i pore, kao i ispitivanje delimično završenih reakcija na granici između faza, tj. sinterovanje i vitrifikaciju, najbolje detektuju skenerska ili transmisiona elektronska mikroskopija, a slični podaci mogu se dobiti utvrđivanjem promena fizičkih osobina keramike.

Najjednostavnije procedure procene originalnih uslova pečenja obavljaju se ispitivanjem fizičkih osobina – boje i poroznosti. One se obično mere ponovnim pečenjem fragmenata u laboratoriji pod kontrolisanim uslovima, gde se prate stopa zagrevanja, atmosfera i dužina održavanja toplote ispod određenog temperaturnog praga. Istraživanje se zasniva na principu da će se hemijske i fizičke promene sastojaka gline posle zagrevanja i hlađenja zaustaviti i zadržati u tački najviše temperature. Ti procesi se neće ponovo pojaviti za vreme ponovnog zagrevanja, sve dok se ne pređe maksimalna temperatura. Postupak se obavlja tako što se nekoliko fragmenata koji pripadaju istoj posudi zagrevaju na različitim temperaturama. Slično je i sa bojom – meri se boja originalnog fragmenta i poredi sa primerkom koji je ponovo zagrevan. Problem u interpretaciji dešava se ukoliko se radi o glini bogatoj karbonatima, jer do promena u boji neće doći dok ne sagori sav organski materijal, što zahteva relativno dugotrajno pečenje i visoke temperature. Interpretacija podataka laboratorijskog pečenja je otežana jer je teško razlučiti originalnu temperaturu, atmosferu i trajanje pečenja. Poroznost je takođe fizička osobina koja ima značaja u proceni originalnih temperatura postupkom ponovnog

pečenja u laboratoriji. Tokom pečenja, glina počinje da sinteruje i dolazi do vitrifikacije i tada se pore skupljaju; drugim rečima, prividna poroznost opada sa povećanjem temperature. U tom postupku meri se prividna poroznost originalnog fragmenta i prividna poroznost laboratorijski pečenog fragmenta. U laboratorijskom pečenju, najniža temperatura na kojoj dolazi do smanjenja apsorbovane vode, viša je nego kod originalnog fragmenta. Takođe, veličina pora smanjuje se sa povećanjem temperature.

Kao što smo videli, režim pečenja je veoma kompleksno pitanje koje podrazumeva razmatranje čitavog niza različitih faktora. Ipak, u najvećem broju slučajeva arheolozi su, bilo interdisciplinarnim, bilo drugim istraživanjima razmatrali samo maksimalne temperature pečenja. Takav pristup problemu pečenja nedovoljan je i može da navede na pogrešene zaključke, pa se zbog toga u poslednje vreme sve više izlaže oštroj kritici: “izolovani brojevi koji predstavljaju temperaturu možda imaju značenje kada je u pitanju vremenska prognoza, ali su potpuno bez značenja ukoliko se razmatraju bez vremenske dimenzije pri analizi procesa pečenja keramike” (Livingstone Smith 2001: 992). Još devedesetih godina prošlog veka ukazano je na nekoliko činjenica: maksimalne temperature nisu od koristi u rekonstrukciji različitih procedura pečenja; suprotno mišljenju koje je dugo vremena preovladavalo u arheološkoj literaturi, pokazano je da izbor goriva nema uticaja na visinu maksimalne temperature i najvažnije, temperatura je u toku svakog pečenja, posebno onih bez keramičkih peći, veoma nestabilna i može znatno da varira. Zato je istaknuto da najveća pažnja mora da se posveti stopi zagrevanja i vremenskom trajanju izlaganja temperaturi (Gosselain 1992b). Noviji rezultati istraživanja preko 80 zajednica iz celog sveta, međutim, donekle su korigovale i ovaj stav (Livingstone Smith 2001):

1. Pokazano je da struktura u kojoj se pečenje odvija (peć ili lomača) ne sme biti osnovni parametar u identifikaciji tehnologije pečenja; nasuprot uobičajenom shvatanju

da pečenje na otvorenom traje mnogo kraće nego ono u peći, pokazalo se da trajanje pečenja ne zavisi od strukture u kojoj se pečenje obavlja, a značajnu razliku treba napraviti između tehnika u kojima se posude uklanjaju sa vatre dok su još užarene od onih gde se posude ostavljaju da se hlade u pepelu na samoj lomači, kada ceo proces pečenja, naravno, duže traje.

2. Temperatura pečenja ni na koji način ne odražava izgled strukture u kojoj se pečenje obavlja. Nema razloga za shvatanje da je pečenje bez peći potpuno inferiorno u odnosu na upotrebu peći: vremensko trajanje obe procedure varira, ali su prosečne vrednosti za obe procedure potpuno iste; takođe, otvorene lomače ne moraju nužno da razvijaju nižu temperaturu od peći, štaviše, maksimalna temperatura viša je kod otvorenih pečenja nego kod peći. Ovo je od posebne važnosti za rekonstrukciju pečenja u neolitu, jer, posebno kod domaćih arheologa, još uvek preovladavaju sasvim neutemeljena mišljenja da je neolitska keramika pečena na niskim temperaturama, jer majstori nisu mogli ili umeli da razviju visoke temperature na otvorenoj lomači.

3. Oblik strukture u kojoj se vrši pečenje ima znatnog udela u izgledu gotovih proizvoda. Tu se ne misli na grubu podelu na pečenja sa ili bez peći, već na oblike lomače ili jama za pečenje, prisustvo neke vrste izolacije, način slaganja posuda, izolacije i goriva i sl; trajanje pečenja u zavisnosti od strukture može da se podeli na 2 grupe: otvorene lomače, plitke jame, otvorene lomače sa blagom izolacijom i čak jednostavne peći imaju prosečnu dužinu pečenja oko 1 sat; otvorene lomače, plitke i dublje jame sa jačom izolacijom 4-6 sati.

4. Gorivo ni na koji način ne utiče na vremensko trajanje pečenja i stopu zagrevanja, ali ima uticaja na atmosferu.

5. Etnoarheološka istraživanja pokazala su da je moguće sva pečenja podeliti na dve grupe prema termičkom profilu (1. dugotrajno održavanje temperature ispod 700°C, niske stope zagrevanja – ispod 10°C/min i visoke maksimalne temperature – preko 800°C; 2. kratko vreme održavanja ispod 700°C – 10 min, brze stope zagrevanja - 20-40°C/min i niske maksimalne temperature – najčešće 700-800°C), ali da su oba termička profila zastupljena u svim vrstama struktura.

Uzorkovanje

Valjano uzorkovanje je od ključnog značaja za interdisciplinarnu analizu. Kada se radi o uzorkovanju, treba imati u vidu dva faktora: *kvalitativni*, tj. koje karakteristike fragmenata keramike su pogodni za određenu vrstu analize i odgovor na postavljena arheološka pitanja i *kvantitativni*, tj. koliko je uzoraka potrebno da bismo dobili valjane rezultate. U domaćoj, pa i svetskoj arheologiji količina uzoraka najčešće je ograničena oskudnim materijalnim sredstvima kojima istraživači raspolažu. Ukoliko izuzmemo taj ograničavajući faktor, na izbor uzoraka može da utiče stanje njihove očuvanosti, izloženost određenim spoljnim uticajima koji mogu u potpunosti da “izbrišu” podatke koji su potrebni za analizu ili, ukoliko se radi o materijalu iz muzeja, konzervatorski tretmani, koji u velikoj meri ograničavaju izbor analitičkih tehnika.

Statistička arheološka obrada keramičkog materijala gotovo uvek se zasniva na sistemu tip-varijanta. Primena tog sistema u analizi keramike kritikovana je iz mnogih razloga, pre svega zbog činjenice da se ona zasniva na etičkim, a ne emičkim premisama. Zato je veoma težak zadatak utvrditi prema kom kriterijumu izvršiti klasifikaciju uzoraka. Da li je sistem klasifikacije tip-varijanta pogodan za izbor odgovarajućih uzoraka? Ako uzmemo u obzir da u okviru svakog tipa (na primer, zdele) postoji niz primeraka sa

sasvim različitim karakteristikama – različitim obradama površine i različitim fakturama, čini se da uzorkovanje po tom sistemu nije pogodno. Ako se uzorkuje na osnovu funkcionalnih klasa, takvih nedoumica će biti manje, jer one najčešće pokazuju slične karakteristike, bar u onim formalnim osobinama koje će biti predmet istraživanja fizičko-hemijskih analiza - fakturi i obradi površina. Klasifikacija prema dimenzijama takođe može da dođe u obzir, bar za praistorijsku keramiku, jer su velike posude često grube fakture, dok su male finije. Ako se uzorkovanju priđe iz drugog ugla, materijal se može klasifikovati i prema formalnim osobinama: prema fakturi i obradi površina, na primer. Osim toga što bi se na taj način pomešale funkcionalne klase posuda, takva strategija bi se zasnivala na makroskopskoj opservaciji osobina koje u stvari želimo da identifikujemo analizama; uzorak bi bio izdvojen prema individualnim impresijama istraživača, a kada su egzaktne metode u pitanju, to se ne sme dozvoliti. S druge strane, uzorkovanje može da se zasniva na hronološkim fazama – ukoliko želimo poređenje starijih i mlađih slojeva/faza/kultura ili materijal može da se izdvaja po arheološkim kontekstima – sa ciljem, na primer, da se vide razlike između materijala iz kuće i kulnog mesta, iz arhitektonskih objekata i arheološkog sloja itd.

Analitičke tehnike

Da bi se dobili odgovori na čitav niz pitanja koje arheolozi postavljaju da bi rekonstruisali tehnološke postupke i aktivnosti u vezi sa njima, okreću se čitavom nizu interdisciplinarnih analiza. Metode koje se koriste su mnogobrojne i mogu se podeliti na viiše načina. Petrografske metode odnose se na upotrebu polarizujućeg mikroskopa, najčešće na prethodno pripremljenim preparatima. Oblast analitičke hemije ima široku upotrebu u analizama keramike: elementalne analize apsorptione i emisione

spektroskopije, kao što su optička emisiona spektroskopija (OES), atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) i druge (ICP-AES); ramanska spektroskopija; radiometrijske tehnike – rentgenska fluorescencija (XRF), elektronske mikroskopije (SEM i TEM), rentgenska difrakciona analiza (XRD), neutronska aktivaciona analiza (NAA) i druge (PIXE); određene vrste masene spektrometrije (LA-ICP-MS); upotreba radiografije itd. S obzirom na to da je ovo izuzetno široka oblast, na ovom mestu ćemo dati kratak pregled najčešće korišćenih metoda u analizama keramike.

Petrografske analize

Mineraloške analize predstavljaju osnovne analize keramike i zasnivaju se kvantitativnom i kvalitativnom opisu mineralnih sastojaka, tj. prisustva kristalnih komponenti u fakturi. To mogu biti minerali koji su prirodni sastojak osnovne sirovine, ali i oni koji su dodati kao primese. Osnovni metod mineraloške analize je petrografska analiza. Početni nivo mineraloške analize zasniva se na ispitivanju uzorka pod binokularnom lupom. Tako je moguće podeliti klase keramike prema prisustvu određene vrste primesa (kvarcni pesak, krečnjak, školjke). Takođe, mogu da se obave neka generalna razmatranja stepena vitrifikacije (Bishop et al. 1982: 281).

Sledeći nivo mineraloške analize je ispitivanje tankih preseka pod polarizujućim mikroskopom; mnogobrojni mineralni sastojci u uzorku identifikuju se na osnovu karakteristika koje pokazuju pod polarizujućim svetlom. To se postiže pomoću filtera koji kontrolišu svetlost koja prolazi kroz mineral i omogućava njegovu karakterizaciju na osnovu daljeg prenošenja svetlosti.

Petrografske analize zasnivaju se na dva metoda. Analiza tankih preseka podrazumeva pripremu preparata koji se fiksira za staklene pločice. Petrografski preparati važni su u analizama keramike jer omogućavaju identifikaciju minerala, njihove količine i odnose, utvrđivanje orijentacije čestica, veličinu, oblik i distribuciju praznina i pora, identifikaciju obrade površina, kao i utvrđivanje promena koje se dešavaju za vreme pečenja ili uticajem postdepozicionih faktora (Rice 1987: 379). Distribucija čestica može da ukaže na lokacije sirovina, kao što su litologija i klima, kao i procesi depozicije sedimenta. Kada je reč o kvarcnom pesku, može se pretpostaviti tip okruženja iz koga potiče, kao što su eolski, glacijalni ili marinski sedimenti (Bishop et al. 1982: 283).

Poseban značaj petrografske analize imaju u identifikaciji namerno dodatih primesa. One se lako identifikuju na osnovu oblika i distribucije: čestice zaobljenog oblika moraju biti prirodne, jer takav oblik nastaje erozijom; čestice izrazito uglastog oblika nastale su mrvljenjem i mogu da se protumače samo na jedan način: rezultat su aktivnosti čoveka, što znači da su namerno dodate u osnovnu masu (Rye 1981: 52). Osim toga, analizom tankih preseka može da se utvrdi i prisustvo organskih primesa i šamota (na primer Fitzpatrick et al. 2003). Prirodno ili veštačko poreklo čestica, ipak, ne može se utvrditi samo na osnovu oblika. Veličina čestica tu ima značajnu ulogu. Čestice primesa mogu da se mere prema Ventvortovoj skali (Shepard 1971: 118), prema kojoj najkrupnije čestice predstavljaju obluci, sa prečnikom do 64 mm, a najsitnije su predstavljene prečnikom od 1/16 do 1/256 mm. U izvesnim slučajevima moguće je analizom orijentacije i distribucije čestica u fakturi pretpostaviti metod oblikovanja (Tite 1999: 185). Analiza preseka takođe je važna i pri rekonstrukciji režima pečenja i sušenja keramike (Rye 1981:116-118).

Rentgenska snimanja: kseroradiografija

Radi se o primeni suštinski fotografskih tehnika kod kojih se objekat rentgenski snima. U svakom rentgenskom snimanju na slici su vidljive tamne i svetle površine koje nastaju različitom apsorpcijom X-zraka, u zavisnosti od strukture predmeta i njegovog sastava (sastojci sa većim atomskim brojevima više apsorbuju X-zrake, što se manifestuje tamnim mrljama na slici). Kseroradiografija se od običnog rentgenskog snimanja razlikuje u pločama koje nisu filmovi nego elektrostatički nabijene ploče iz kojih se posebnim postupcima dobija snimak. Obe vrste snimanja korisne u analizama keramike za analizu orijentacije, veličine, količine i distribucije čestica i praznina u fakturi (Alexander and Johnston 1982; Braun 1982). Čestice primesa se na radiografima pojavljuju kao svetlije površine, što pokazuje njihov veći otpor X-zracima od osnovne mase; u onim slučajevima kada primele nestanu – organske primele koje izgore ili rastvoreni kristalni karbonati (školjke, krečnjak), nastale praznine manifestuju se kao tamnije površine (Braun 1982: 186). Osim toga, na takvim snimcima jasno su vidljivi spojevi u zidu posude, što predstavlja veoma dobru tehniku za rekonstrukciju načina oblikovanja. Tako se, na primer, kod tehnike slaganja “kobasica” primele orijentišu paralelno duž centra “kobasice”, a takva orijentacija nastaje kada se “kobasice” formiraju; ukoliko je cela posuda formirana njihovim slaganjem, čestice će se orijentisati spiralno ili koncentrično na dnu i biće paralelne sa zidovima (Rye 1981: 68; Tite 1999: 186). Pri analizi neolitske keramike Bliskog Istoka, P. Vandiver je upotrebom kseroradiografije dokazala metod oblikovanja posuda slaganjem “pločica” (Vandiver 1987).

Termalne analize

Nekoliko metoda zasniva se na merenju termičkog ponašanja gline, tj. pojavom fizičkih promena do kojih dolazi zagrevanjem u laboratorijskim uslovima: diferencijalna termalna analiza, termogravimetrija i analiza termičkog širenja (Rice 1987: 432-433).

Diferencijalna termalna analiza (DTA) meri promene na uzorku njegovim zagrevanjem do 1000°C. Promene se mere poređenjem sa standardom, inertnih ili termalno neaktivnih supstanci, kao što je aluminijum-oksidi. Pozitivni pikovi ukazuju na više temperature na keramici nego na standardu i registruju egzotermne reakcije, tj. reakcije do kojih dolazi zagrevanjem: na primer, tako se vidi sagorevanje organskih materijala ili formiranje minerala koji nastaju na visokim temperaturama. Negativni pikovi pokazuju niže temperature keramike nego standarda i ukazuju na endotermičke reakcije, tj. one reakcije do kojih dolazi apsorpcijom toplote, na primer gubljenje vode.

Termogravimetrija (TGA) takođe meri promene u glini tokom zagrevanja, ali se razlike ogledaju u težini. Važne promene dešavaju se tokom dehidroksilacije gline, tj. gubitka vode, što se dešava na temperaturama 500-700°C. Promena u težini uzorka ukazuje na gubitak vode.

Termičko širenje meri širenje i skupljanje do kojih dolazi kada se glina zagreva u laboratorijskim uslovima. Tokom zagrevanja dolazi do normalne, linearne termalne ekspanzije, a od 573°C dolazi do prelaska alfa- u beta-kvarc. Na višoj temperaturi širenje opada i počinje skupljanje; kada počinje skupljanje temperatura označava početak sinterovanja. To znači da je laboratorijsko pečenje prevazišlo originalnu temperaturu. Uzorak se ponovo zagreva, do temperature 50°C ispod temperature na kojoj je utvrđeno skupljanje i tako se zagreva jedan sat, a zatim se temperatura na kojoj skupljanje počinje

ponovo meri. Ova tehnika pogodna je za keramiku pečenu na višim temperaturama od 800°C.

Skeneraska elektronska mikroskopija (SEM)

Skeneraska elektronska mikroskopija jedna je od metoda koja postaje sve omiljenija u analizama keramike. To je analitička tehnika kojom se kombinuje visoka rezolucija slike elektronskog mikroskopa sa analizom X-zraka koji nastaju kada se uzorak bombarduje elektronima. Zasniva se na usmeravanju zraka elektrona visoke energije (tzv. primarni elektroni), pri čemu se stvara radijacija. Zrak velike energije formira se zagrevanjem katode koja se održava na nultom potencijalu, i emituje elektrone koji se izvlače pozitivnim potencijalom (30kV). On se elektrostatički ili magnetno reguliše i usmerava na uzorak pomoću niza sočiva (Pollard et al 2004: 109). Da bi se dobila slika – tzv. mikrograf, koristi se signal elektronskog detektora da bi se podesila jačina elektronskog snopa katodnih cevi koja je sinhronizovana sa skenerskim elektronskim snopom. Detektor se često povezuje sa kompjuterom da bi se generisala slika i omogućila njena dodatna obrada. SEM omogućava posmatranje finih detalja na uzorku do veličine nanometra, što zavisi od veličine mesta na koje se zrak usmerava, kao i od karakteristika uzorka (Froh 2004:160).

Da bi se dobio skenerski elektronski mikrograf, površina uzorka se skenira liniju po liniju usmerenim zrakom elektrona, energije između 0.5 i 30keV. Interakcije ovih elektrona sa uzorkom dovode do emisije elektrona i fotona. Kada elektroni snopa prodru u površinu uzorka, postepeno gube energiju, udaraju u druge elektrone i skreću sa svoje putanje sve dok ne budu zaustavljeni ili ponovo ne napuste uzorak kroz njegovu površinu. Tom prilikom dolazi do pojave nekoliko procesa. Prvo, nastaju tzv. sekundarni elektroni. To su elektroni niske energije (do 50 eV) koji su zahvaljujući labavim atomskim

vezama isterani iz svojih orbita. Nazivaju se sekundarnim jer ne pripadaju elektronima primarnog zraka, već potiču iz uzorka. Zbog niske energije, sekundarni elektroni odvajaju se samo iz atoma iz gornjih atomskih slojeva. Veoma su osetljivi na topografiju površine - površine koje se izdižu verovatnije će proizvesti sekundarne elektrone, nego površine sa depresijama. Intenzitet sekundarnih elektrona duž površine uzorka verno oslikava topografiju i predstavlja osnovu za generisanje slika - mikrografa.

Druga vrsta elektrona koja nastaje ovim procesom naziva se rasutim elektronima. To su elektroni veće energije (preko 50 eV) i predstavljaju elektrone koji su poreklom iz primarnog zraka kojim je uzorak bombardovan. Dubina prodiranja u uzorak zavisi od energija snopa i gustine i sastava uzorka, ali najčešće nekoliko mikrometara. Ti elektroni nastaju interakcijom zraka i jezgara atoma u uzorku. S obzirom na to da oni „beže“ sa veće dubine uzorka, ne odražavaju topografiju površine. Njihov intenzitet je, međutim, proporcionalan atomskoj težini i time atomskom broju jezgra, pa je stoga njihovo prisustvo važno jer sadrži hemijske informacije. Mikrografi rasutih elektrona imaju nižu rezoluciju, ali daju bolju sliku distribucije elemenata u uzorku. Takođe, kada se uzorak bombarduje elektronima emituju se X-zraci, što omogućava elementalnu analizu uzorka ili raspored određenih elemenata na površini uzorka.

S obzirom na to da je primarni zrak naelektrisan, kod materijala koji ne provode struju, kao što je keramika, doći će do odbijanja snopa. To se prevazilazi postavljanjem tankog provodnog sloja – filma preko površine uzorka, i to zlata za generisanje slika ili grafita za analizu.

SEM je generalno nedestruktivna analiza. S obzirom na to, međutim, da se njom analizira površina uzorka, ukoliko je potrebno analizirati unutrašnjost zida keramike, potrebno je analizirati tanke preseke ili sveže prelome. Mikrografi pod uglom zona

preloma koji su upravni na površinu omogućavaju ispitivanje i površine i zone neposredno ispod nje. Tako će se bolje videti premazi ili druge vrste tretmana površine. Kada se posmatraju tanki preseki, SEM je bolji od polarizujućeg mikroskopa, jer omogućava sitniju rezoluciju, ali mana se ogleda u činjenici da je teža identifikacija mineralnih faza (Froh 2004). Takođe, SEM nije pouzdan u identifikaciji minerala gline, jer je njihova veličina ispod one koju omogućava mikrograf rasutih elektrona (BSE) (Mata et al. 2002: 155).

Primena SEM u analizama keramike je mnogostruka i važna za rekonstrukciju tehnologije izrade. Prvo, elementalna analiza omogućava identifikaciju sirovina. Ispitivanjem tankih preseka ili svežeg preloma teoretski je moguće utvrditi i način oblikovanja posude, utvrđivanjem orijentacije praznina i čestica primesa u zidu posude, što se vidi pod uvećanjem od 200 do 5000 puta. Tako je primenom SEM-a utvrđeno da keramika trećeg milenijuma iz Sirije, Irana i Indije nije rađena na vitlu, kako je to makroskopski izgledalo, već slaganjem „kobasica“, dok je sekundarno oblikovanje vršeno na sporom vitlu (Tite 1999: 186). Eksperimentalnim analizama ponašanja školjki u fakturi keramike prilikom zagrevanja, tehnika SEM je upotrebljena za utvrđivanje promena u mikrostrukturi fragmenata školjki u fakturi kako bi se bolje identifikovale promene do kojih dolazi pečenjem na niskim temperaturama (Maritan et al. 2007). Na osnovu prisustva/odsustva vitifikacije i sinterovanja, analize SEM mogu da daju podatke i o temperaturi pečenja (Heimann 1982; Tite 1999: 190). Staklasta faza jasno se vidi na svežim prelomima keramike; s obzirom na to da se staklasta faza povećava sa povećanjem temperature pečenja, moguće se identifikovati ih, bilo posmatranjem uzorka u stanju u kom je pronađen, bilo ispitivanjem ponovo pečenog uzorka (Tite et al. 1982). Posebno treba naglasiti i to da je SEM pogodna analiza za poređenje originalnih i

laboratorijski pečenih fragmenata keramike, jer se poređenjem stepena vitrifikacije i strukture pora može doći do konkretnih podataka o režimu pečenja.

Najbolja primena SEM je u analizama tretmana površine, identifikaciji i elementalnoj analizi premaza i glazura. Primenom SEM na sjajnoj crnoj keramici iz Perua dokazano je da nije korišćena nikakva vrsta premaza, već da sjajna površina potiče od redukcione atmosfere pečenja visokoglačane keramike (Froh 2004). Minerali pigmenata jasno se mogu videti na SEM na osnovu njihovih atomskih brojeva, a njihova identifikacija obavlja se elementalnom analizom. Kombinacijom optičke mikroskopije i SEM utvrđen je hemijski sastav pigmenata na keramici na Bliskom Istoku i na Mediteranu – hematit za crvenu boju, oksid mangana u redukcionom pečenju za crnu, kaolinit za belu itd. (Tite 1999: 188). Jedan od posebno važnih podataka za korišćenje pigmenata u kasnom neolitu dobijen je za keramiku Dikili Taša u Grčkoj. SEM je, uz još neke tehnike korišćen da bi se ispitala unutrašnja površina posuda sa crnim naslagama, da bi se utvrdila njihova morfologija i stanje očuvanosti, temperatura pečenja i identifikovao uticaj sekundarnog gorenja u požaru. SEM-om je pokazano da crni sloj, prvobitno smatran organskim naslagama, sadrži velike koncentracije kristalizovanih oksida gvožđa, te stoga nije trag organskog sadržaja, već predstavlja ostatke naknadnog gorenja pigmenta koji je bio skladišten u posudi (Maniatis and Tsirtsoni 2002).

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisiona elektronska mikroskopija predstavlja jednu varijantu elektronske mikroskopije kod koje je glavna osobina da, ukoliko je uzorak dovoljno tanak, kroz njega lako prolaze, ali se identifikuju i elektroni koji se raspršuju i skreću (Pollard et al 2007: 110). Elektroni velike energije (između 20 i 1 MeV) se u vidu zraka usmeravaju na uzorak. Prilikom udara skreću na nekoliko načina, pri čemu šalju signal (Rice 1987: 401).

Za razliku od SEM-a, uzorak se snima pod mnogo većim uvećanjem od uvećanja kod SEM, pa do veličine atoma, 300000 puta. Zbog toga TEM ima poseban značaj u analizi sirovine, tj. minerala gline, koji su veličine nanometarske skale (smektit, montmorilonit, ilit i muskovit). Zbog činjenice da TEM ima veliko uvećanje, pa stoga skenira izuzetno malu površinu uzorka, pre primene ove analize uzorke je potrebno ispitati drugim tehnikama, kao što su SEM ili XRD.

TEM je posebno pogodna tehnika za ispitivanje sitnozrnih stena i njihovih sastojaka - glinenih minerala. Iako je odavno prepoznata kao tehnika koja može biti korisna u analizi keramike, njena primena je još uvek relativno retka, posebno u analizama praistorijske keramike. U tom pogledu je od velikog značaja analiza keramike bronzanog i gvođenog doba sa prostora Španije (Mata et al. 2002). Rezultati su pokazali da je ovom tehnikom, osim karakterizacije osnovne sirovine, moguće dobiti važne podatke o režimu pečenja, i to ne samo maksimalne temperature, već i stepen zagrevanja i vremensko trajanje pečenja, na osnovu promena do kojih dolazi u glinenim mineralima tokom zagrevanja.

Rentgenska difrakciona analiza (XRD)

Rentgenska difrakciona analiza je metod karakterizacije keramike zasnovan na identifikaciji minerala na osnovu njihove kristalne strukture. Svaki mineral ima jedinstveni hemijski sastav, ali je za ovu analizu važnije to što takođe ima i jedinstveni izgled kristalne rešetke i razdaljinu između njenih čvorova. Prilikom analize, kada se elektronima bombarduje uzorak, stvaraju se X- zraci. Za razliku od drugih metoda, kao što je na primer XRF, X-zraci su monohromatski, tj. poznatih talasnih dužina između 0.5 i 2.5 Å, koje odgovaraju međuatomskoj razdaljini u kristalnoj rešetki. U zavisnosti od kristalne strukture uzorka, dolazi do difrakcije, tj. prelamanja X-zraka pod različitim

uglovima. Snaga odbijenog zraka zavisi od količine kristala u uzorku i tako može da da podatke o relativnim količinama pojedinačnih minerala. Serije difrakcija maksimalnih intenziteta nazivaju se obrascem difrakcije, koji su karakteristični za svaki pojedinačni mineral (Pollard et al 2004: 113-114).

Uobičajena su dva metoda difrakcione analize. Metod sprašenog uzorka je najjednostavniji. Količina od 5 do 10 mg²² uzima se sa uzorka struganjem površine keramike, sečenjem ili bušenjem. Zatim se spraši, proseje na situ sa okcima od 40 mikrona (Weymouth 1973: 339) i od njega se formira tanak “štapić” mešanjem sa pogodnim vezivom ili ubacivanjem u kapilarnu staklenu cev. Ona se zatim postavlja u centar specijalne cilindrične kamere, oko čije se unutrašnjosti obloži film, a zatim se polako rotira oko vertikalne ose (Rice 1987: 383). Monohromatski X-zraci se usmeravaju na cev, a izlaganje traje nekoliko sati; ostaju zabeleženi na filmu kao niz koncentričnih lukova različite dužine i crnila. Pošto se film razvije, merenje položaja linija pokazuje ugao difrakcije, a intenzitet je proporcionalan količini dotičnog minerala u uzorku.

Drugi način je upotreba posebnog instrumenta – difraktometra, u koji se stavlja 20 mg sprašenog uzorka. Za difraktometre je karakteristično da je izvor radijacije statičan, a uzorak i detektor se rotiraju. Svaka analiza ubrzana je i olakšana kompjuterskim softverskim paketima koji omogućavaju poređenje rezultata sa poznatim bazama podataka.

²² preporuka je da uzorak bude reprezent cele posude, što znači da je poželjno da se komadi uzeti iz različitih delova posude spraše zajedno (Weymouth 1973: 339). To, naravno, u praksi uglavnom nije moguće, jer su sa arheoloških istraživanja dostupni većinom fragmenti posuda, a ukoliko su posude cele, istraživači nisu uvek raspoloženi da ih žrtvuju i unište zbog analize. Ovaj problem se neprestano javlja u arheologiji i izaziva često nerazumevanje između istraživača koji žele da prošire znanje i “zaštitara” koji po svaku cenu žele da sačuvaju predmet u stanju u kom je pronađen.

Intenzitet difrakcije beleži se na papiru u vidu grafikona – difraktograma na kojima se vide karakteristični pikovi, koji govore o količinama svakog pojedinačnog minerala u uzorku. Tu, međutim, treba biti obazriv, jer prilikom difrakcije dolazi i do određenog stepena apsorpcije X-zraka, tako da može da se govori samo o relativnoj zastupljenosti minerala. Osim toga, teškoće u interpretaciji javljaju se i ukoliko uzorak sadrži više od jednog minerala, pa može doći do preklapanja rezultata.

Osnovna primena rentgenske difrakcione analize ogleda se u karakterizaciji sirovina, ali ona ima primenu i u analizi mikrostrukture i faznog sastava keramike. Identifikacija staklastih i amorfni faza ima značaja u rekonstrukciji režima pečenja, jer govori o stepenu vitifikacije materijala. Eksperimentalna istraživanja pokazala su da je primenom XRD moguće utvrditi transformacije minerala, razgradnju strukture gline i pojavu novih minerala do kojih dolazi tokom pečenja (Häusler 2004; Schwedt and Mommsen 2007). Ipak, ovoj analizi treba prići uz izvesnu obazrivost. Treba imati u vidu da se u prošlosti često dešavalo da se kao sirovina koriste mešavine više različitih vrsti glina, iz različitih ležišta, kao i različiti minerali kao primese, koji se često u istom obliku javljaju i u osnovnoj sirovini (kvarc, feldspati, kalcit itd). U tom pogledu posebno je važno istaći da XRD ne može da odgovori na pitanje da li su ti minerali prirodno prisutni u glini ili su dodati kao primesa od strane majstora. Zbog toga se XRD može primeniti samo uz još neke vrste analiza, pre svega petrografskih, koje pružaju mnogo više podataka o veličini i obliku čestica u fakturi. Poseban problem ogleda se u činjenici da glina procesom dehidroksilacije gubi kristalnu strukturu, i time sposobnost difrakcije X-zraka, na temperaturama 500-600°C. Ipak, postoje podaci da taj proces može biti reverzibilan (Rice 1987: 385): keramika koja je u kratkom vremenskom periodu pečena ispod 800°C može da povрати vlagu posle deponovanja i tako povрати svoju kristalnu strukturu.

Rentgenska fluorescencija (XRF)

Zasniva se na principu da se primarni X-zraci (iz radioaktivnog izvora) usmeravaju na uzorak i stvaraju praznine u atomima površine uzorka. Ove praznine se pobuđuju sekundarnim (fluorescentnim) X-zracima, čija je energija karakteristična za elemente prisutne u uzorku; praznine nastale izbacivanjem elektrona popunjavaju se elektronima iz spoljnih orbita i tada dolazi do promene energije. Sekundarni X-zraci su elektromagnetni talasi čija je talasna dužina karakteristična za atom iz koga dolaze. Neki od tih karakterističnih X-zraka izlaze iz uzorka i mogu da se izbroje, a njihove energije izmere. Poređenjem tih merenja sa poznatim vrednostima svakog elementa, elementi u uzorku se identifikuju i kvantifikuju.

Kada se uzorak izlaže X-zracima, dolazi do pojave dva procesa: odbijanja i apsorpcije, koja je dominantan proces. Odbijanje može da bude elastično (koherentno) i to se dešava kada odbijeni X-zrak ima istu talasnu dužinu kao i primarni snop i neelastično (inkoherentno) koje rezultira X-zracima duže talasne dužine, tj. niže energije. Kada su X-zraci apsorbovani, deo njihove energije se prenosi na materijal, što za posledicu ima izbacivanje elektrona iz njihove orbite. Kada je elektron izbačen iz atoma, što je posledica delovanja fotona X-zraka, dolazi do fotoelektrične apsorpcije i izbačeni elektron se naziva fotoelektron, a njegova analiza predmet je posebne analitičke tehnike XPS.

U analizi XRF od presudnog je značaja koeficijent apsorpcije, koji predstavlja konstantu za neku supstancu pri određenoj talasnoj dužini (Birov zakon). Koeficijent apsorpcije predstavlja funkciju talasne dužine (ili energije) i atomskog broja elementa koji apsorbuje X-zrake.

U analizi se koristi instrument - rentgenski fluorescentni spektrometar, koji identifikuje pikove i meri njihovu površinu da bi kvantifikovao podatke. Postoje dve vrste spektrometra koje se razlikuju u načinu na koji karakterizuju sekundarnu radijaciju: onaj koji meri talasnu dužinu (WD) i onaj koji meri energiju fluorescencije (ED). Oba sistema koriste rentgensku cev (40kV) kao izvor primarnih rentgenskih zraka. Primarna radijacija se filtrira, kako bi se dobila monohromatska svetlost.

Apsorpcija X-zraka povećava se sa smanjenjem energije (tj. povećanjem talasne dužine), pa sekundarni se X-zraci elemenata sa niskim atomskim brojevima najjače apsorbuju. Dubina sa koje se analitički podaci dobijaju različita je za različite elemente – to ograničavana analizu i čini da XRF bude isključivo analiza površine keramike. Zbog toga se javljaju problemi u analizi, jer uzorci koji nisu homogeni mogu da otežaju analizu. Takođe, teoretski je intenzitet pikova proporcionalan količini određenog elementa u uzorku. To, međutim, u praksi ne mora da bude istina. Otežavajuću okolnost predstavlja pojava sekundarne fluorescencije, koja nastaje kada element koji se posmatra apsorbuje sekundarnu radijaciju drugih elemenata. Tako može da izgleda da je zastupljen u većoj količini nego što je to slučaj (Pollard et al. 2007: 101-106). Zbog toga je potrebno matematički izračunavati sve moguće faktore sekundarne radijacije i mnoge XRF mašine već imaju ugrađene softvere koji to obavljaju (Pillay 2001).

Iako je tehnika XRF u upotrebi pri analizama arheološkog materijala još od šezdesetih godina prošlog veka, do uzleta u njoj primerni dolazi posle razvitka prenosivog ručnog instrumenta koji u mnogome olakšava i ubrzava analizu. Takvi uređaji, koji rade na sobnim temperaturama posebno su zgodni za analize na samom terenu i ponekad *in situ*. Osim ove, prednosti analize XRF ogledaju se u činjenici da se radi o nedestruktivnoj i veoma brznoj analizi, gotovo bez ograničenja u broju uzoraka, tako da u kratkom vremenskom periodu mogu da se ispituju velike količine uzoraka ili

jedan predmet na više različitih mesta. Takođe, sofisticirani instrumenti pokrivaju veliku količinu elemenata, od Na do U, ali mogu da analiziraju i elemente u tragovima.

Osnovna mana XRF analize ogleda se u činjenici da je ograničena samo na površinu keramike. Zbog toga najveću primenu u arheologiji ima u analizi pigmenata i premaza. Iako je većina analiza vršena na materijalu iz istorijskih perioda, značajne su analize pigmenata keramike sa Kipra, gde je utvrđeno da je slikani ukras tamnom bojom od vremena neolita pa do srednjeg bronzanog doba izvođen pomoću minerala bogatih gvožđem, dok se u kasnijim periodima, sve do helenizma koriste rude mangana (Karydas et al. 2005). Za naš region su od značaja analize praistorijske keramike sa prostora Rumunije, posebno analize pigmenata keramike Kukuteni, ali i važni podaci o pigmentima korišćenim u ranom neolitu Oltenije, u kojim je detektovan mangan, pa je pretpostavljena trgovina sa južnim oblastima Balkana – severnom Grčkom, gde su rude mangana u velikoj meri zastupljene (Constantinescu et al. 2005). Osim u analizama keramike, XRF ima primenu i u analizama stakla i predmeta od metala. XRF analize sprovedene su na svim vrstama keramičkih predmeta (grnčarija, figurine, kugle, žrtvenici) u Vinči (Гасић и Игњатовић 2008)²³. Iako još nisu publikovani, rezultati su pokazali identičan sastav sirovine za sve ispitivane predmete.

Neutronska aktivaciona analiza (NAA)

Neutronska aktivaciona analiza prvi put je upotrebljena na arheološkim nalazima pedesetih godina prošlog veka i ubrzo je postala najvažnija analitička tehnika za analizu kako glavnih elemenata, tako i elemenata u tragovima (Speakman and Glascock 2007). Metod je veoma skup i njegovo osnovno ograničenje ogleda se u potrebi da se koristi izvor sporih neutrona – nuklearni reaktor.

²³ Analize je obavio Dž. Matsunaga sa univerziteta Berkli.

Metod se zasniva na izlaganju uzorka radijaciji neutrona, pri čemu on postaje radioaktivan. Posle radijacije, mere se gama-zraci koji se emituju iz uzorka, kako bi se utvrdile količine elemenata prisutnih u uzorku (Glascock and Neff 2003). Važno je da se uzorak očisti od potencijalne kontaminacije, tj. potrebno je da se uklone glazure ili slip. Unutrašnjost keramičkog fragmenta se sprai i homogenizuje, a zatim postavlja u reaktor gde se bombarduje neutronima u kratkom vremenskom periodu. Izlaganje neutronima izaziva prelazak elemenata u nestabilne radioaktivne izotope, koji se raspadaju emitovanjem različitih vrsta radijacije, dok ne dođe do formiranja stabilnih izotopa. Stepem raspadanja razlikuje se od elementa do elementa i karakteriše ga vreme poluraspada. Elementi se mogu razlikovati tako što se vreme izlaganja neutronima menja. Odmah posle bombardovanja, elementi sa kratkim vremenom poluraspada dominiraju, a kasnije njihova aktivnost prestaje i onda se posmatraju elementi sa dužim vremenom poluraspada (Rice 1987: 399).

Tokom razgradnje radioaktivnih izotopa emituju se različite vrste radijacije, a za NAA su od posebnog značaja gama-zraci. Oni imaju karakteristične talasne dužine, tj. energije za svaki element i ta energija se meri pomoću različitih vrsta detektora u gamaspektrometru. Uzorci se izlažu radijaciji u nekoliko serija. Kratka radijacija se obavlja da bi se identifikovali elementi sa kratkim periodom poluraspada (Al, Ba, Ca, Dy, Mn, Na, Ti i V). Radijaciji se izlažu 5s, raspadaju se 25 min. Duga radijacija traje 24 sata, a raspadaju se 7 dana; tako se meri devet elemenata srednjeg perioda poluraspada (As, La, Lu, Nd, Sm, U i Yb). Posle još 3-4 nedelje raspadanja može da se detektuje još 17 elemenata sa dugim vremenom poluraspada (Glascock and Neff 2003: 1522). Signali iz detektora ulaze u sistem pojačala i multikanalne analizatore visine pulsa, u kojima se skladište i prikazuju podaci. Utvrđivanjem energetskih nivoa gama-zraka identifikuju se pojedinačni elementi u uzorku, a izračunavanjem broja gama-fotona procenjuje se

njihova količina. Obrada podataka vrši se statističkim metodama, pre svega multivarijabilnom statistikom.

NAA je ekstremno senzitivna metoda i njom je moguće identifikovati 75 od ukupno 92 elementa. S obzirom na to da gama-zranci prodiru duboko u uzorak, može da se analizira ceo primerak, za razliku od mnogih drugih metoda koje se ograničavaju na njegovu površinu. Posebno je pogodna za analizu onih koji se javljaju u ekstremno malim količinama (jedna prema milijardu). Zahteva sprašeni uzorak 50-100 mg: iako je u osnovi destruktivna, mala količina koja je potrebna za analizu u maloj meri oštećuje predmet.

Prednosti NAA ogledaju se, osim malih količina uzoraka, i u činjenici da je priprema uzorka jednostavna i brza, a metod je potpuno automatizovan, pa se istovremeno može ispitivati veći broj uzoraka.

S obzirom na to da NAA identifikuje elemente u tragovima, posebno je pogodna za utvrđivanje porekla sirovina, jer se upravo na osnovu elemenata u tragovima razlikuju ležišta. Primena NAA je uprkos visokoj ceni prilično česta. Obično se uz ovu analizu postavljaju arheološka pitanja, koja, osim pitanja odakle je sirovina imaju za cilj utvrđivanje razlika ili sličnosti korišćenih sirovina na regionalnom nivou (Vaughn and Neff 2004; McClure et al. 2006; Kilikoglou et al. 2007); utvrđivanje sistema distribucije keramike i importa (Neff et al. 1997; Alden et al. 2006); eksperimentalna istraživanja sa ciljem da se utvrde promene u sirovini za vreme sušenja i pečenja (Schwedt and Mommsen 2007).

Osim pomenutih, u analizama keramike primenjuje se još niz analitičkih tehnika, između ostalih i ramanska spektroskopija. Iako pružaju veoma korisne i važne podatke,

na rezultate utiču mnogi ograničavajući faktori, pa oni vrlo često nisu sasvim pouzdani. Osim toga, čak i ako su dobijeni rezultati u potpunosti validni, postavlja se pitanje kako ih protumačiti, jer, kako navodi D. Arnold, rezultati nijedne analize ne rasvetljavaju ponašanje u prošlosti; “one predstavljaju samo statističke apstrakcije koje su veoma udaljene od njega” (Arnold 2000: 364). Upravo zbog toga fizičko-hemijske analize ne treba da budu same sebi cilj, već moraju da budu kombinovane sa drugim istraživanjima, pre svega eksperimentalnim, dok saznanja iz oblasti etnoarheologije treba da budu osnovni putokaz.