

A „SZOMBATHELY-OLADI PLATÓ” ÁSATÁSBÓL SZÁRMAZÓ FESTÉKANYAGOK ÉS FESTETT KERÁMIÁK PÁSZTÁZÓ ELEKTRONMIKROSKÓPOS ÉS REZGÉSI SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA*

VIBRATIONAL SPECTROSCOPIC AND SCANNING ELECTRON
MICROSCOPIC STUDY OF PIGMENT RAW MATERIALS AND PAINTED
CERAMICS EXCAVATED AT SZOMBATHELY-OLADI PLATÓ, HUNGARY

TÓTH ZSUZSANNA¹, MIHÁLY JUDITH²,* TÓTH ATTILA LAJOS³,** ILON GÁBOR⁴

¹ELTE BTK Régészettudományi Intézet, 1088 Budapest, Múzeum krt. 4/B.

²MTA Kémiai Kutatóközpont, Szerkezeti Kémiai Intézet, 1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67.

*Jelenlegi cím: MTA Természettudományi Kutatóközpont, 1117 Budapest, Magyar tudósok körútja 2.

³MTA TTK Műszaki Fizikai és Anyagtudományi Intézet, 1121 Konkoly Th. M. út 29-33..

⁴Magyar Nemzeti Múzeum Nemzeti Örökségvédelmi Központ II. sz. iroda, 9704 Szombathely, Szófia u. 33-35.

E-mail: zsuzsanna.toth11@gmail.com

Abstract

Scanning electron microscopic (SEM-EDS), Raman (FT-Raman) and infrared (FT-IR) spectroscopic investigations were performed on raw pigment materials and polychrome painted ceramic fragments from the excavation of Szombathely-Oladi plató and Gőr-Kápolnadomb. In the raw yellow and red pigments we could identify goethite and hematite as colouring minerals, respectively. A special raw red pigment was found to be of 'pure' hematite. On the ceramic fragments decorated with red, the paint layer proved to be made of cinnabar (HgS) mixed with high-purity kaolin.

The white decoration proved to be pure, homogeneous calcite. To our knowledge, this is the first evidence of the use of cinnabar (HgS) for decorated pottery in Late Neolithic period in the region of Hungary. The use of cinnabar as painting material proved though to be rare among our samples.

The full text of this paper is available in the current version of AM in English:

http://www.ace.hu/am/2013_2/AM-13-02-TZS-en.pdf

Kivonat

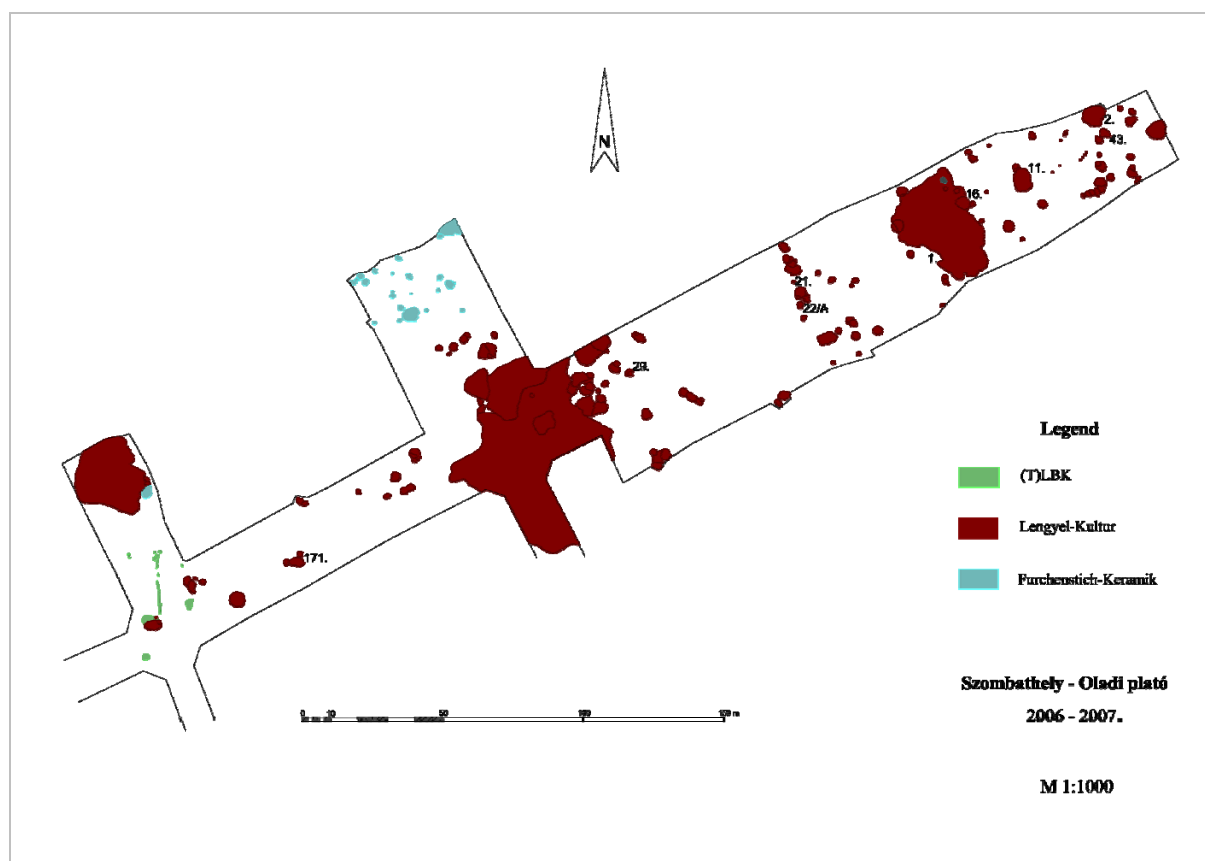
Szombathely-Oladi plató és Gőr-Kápolnadomb ásatása során napvilágra kerülő festékrögöket és több színnel (vörös, narancs, barna, sárga és fehér) festett kerámiatöredékeket vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkópos (SEM-EDS), Raman-spektroszkópiái (FT-Raman) és infravörös (FT-IR) spektroszkópiái módszerekkel. A sárga és vörös festékrögökben goethitet, illetve hematitot azonosítottunk. Az egyik jellegzetes vörös festékrög „tisztá” hematit-tömbnek bizonyult. A díszített kerámiákon – meglepő módon – vörös festékként nagy tisztaságú kaolinnal kevert cinnabaritot (HgS) mutattunk ki. A fehér festékréteg tiszta, homogén kalcitnak bizonyult.

Tudomásunk szerint először tudtunk cinóbert azonosítani magyarországi késő neolitik festett kerámiákon, bár e festékanyag alkalmazása meglehetősen ritka a vizsgált minták között.

KEYWORDS: FT-RAMAN SPECTROSCOPY; FT-IR SPECTROSCOPY; SEM-EDS, LATE NEOLITHIC PAINTED POTTERY; CINNABAR; KAOLINITE

KULCSSZAVAK: FT-RAMAN SPEKTROSKÓPIA; FT-IR SPEKTROSKÓPIA; SEM-EDS, KÉSŐ NEOLIT FESTETT KERÁMIA; CINNABARIT; KAOLINIT

* Jelen tanulmányunk a *Szászország kiállítási katalógusban* 2007-ben, illetve az *EMAC'07 konferencia* kötetében 2009-ben megjelent írásaink kibővített és átdolgozott változata.



1. ábra: A szombathelyi Oladi plató feltárása összesítő térképének részlete

Fig. 1.: The site of Szombathely-Oladi plató

Bevezetés, régészeti háttér

A nyugat-magyarországi szombathelyi Oladi platón 2006-2007-ben, az Ilon Gábor által vezetett ásatások során egy késő neolitikus, a lengyeli kultúra korai szakaszához tartozó település került elő. A feltárás megközelítően háromhektáros területén (**1. ábra**) a lengyeli kultúra több száz objektuma látott napvilágot. Ezek többsége településhez tartozó gödör, de néhány objektum (1, 184, 370) különleges, valószínűleg kultikus szokásokkal, rítusokkal hozható összefüggésbe. Erre a korszakra, a lengyeli kultúra korai időszakára a polikróm festett (vörös, rózsaszín, sárga és fehér) kerámiák jellemzőek, hasonlóan a korábban feltárt Sé-Malomi dülő (Kalicz 1998) és Gőr-Kápolnadomb telepeinek anyagához (Tóth 2006). A lelőhelyről nagy mennyiségű festett kerámia és számos festékrög került elő, amelyek felvetették a színező-, és lehetőség szerint az azok felviteléhez használt kötőanyagok azonosításának igényét. Hazánkban csak kevés festékanyag-vizsgálat eredményei hozzáférhetőek (Raczky & Sándorné Kovács 2009, Raczky & Anders 2010), amelyek inkább az alföldi területre koncentrálnak, a lengyeli kultúrkörből csupán külföldről ismert néhány eredmény (Albustin & Albustin 2005;

Dražďák 1973-74). A festett díszítést gyakran alkalmazták mind a hétköznapiakban használt edényeken, mind pedig a különleges jelentőségű tárgyakon, így edényeken (P. Barna 2014), női alakokat formázó szobrokon (idolokon), oltárokon és mécseseken is.

A karakterisztikus rezgési frekvenciák mérésén alapuló rezgési (infravörös és Raman) spektroszkópiai technikák egyszerre alkalmasak szerves és szervetlen eredetű – műtárgyakban általában heterogén keverékként jelen lévő – anyagok gyors és megbízható azonosítására. A teljesen roncsolásmentes, semmilyen mintaelőkészítést nem igénylő Raman-spektroszkópia és mikroszkópia, illetve az ugyancsak roncsolásmentes vagy mikro-roncsolásos FTIR mikroszkópia – nagy szelektivitásának, jó érzékenységének és rendkívüli felbontásának köszönhetően – az utóbbi években a festékek azonosításának egyik leghatékonyabb eszköze lett (Casadio & Toniolo 2001; Derrick 1995; Smith & Clark 2004), így az elemi összetétel megállapítását célzó pásztázó elektron-mikroszkópos méréseket követően mi is e mellett döntöttünk (Mihály et al. 2009).

A vizsgált minták

A minták kiválasztásánál több szempontot is igyekeztünk figyelembe venni. A pásztázó elektronmikroszkópos mérések célja elsősorban az elemi összetétel tisztázása volt. Az összegyűjtött szakirodalmi adatok (Dražďák 1973-74, Kovárník 1987, Albustin & Albustin 2005, Raczy & Sándorné Kovács 2009, Raczy & Anders 2010, Bugoi et al. 2008) alapján valószínűsítettük, hogy a színezőanyagok többsége vas-oxid, azonban ezt adatokkal is alá kívántuk támasztani. Ezért két nyugat-magyarországi lelőhelyről választottunk mintákat, Szombathely-Oladi platóról 25-öt (amelyet két másikkal egészítettünk ki a Raman mérések kapcsán), míg Gőr-Kápolnadombról 6-ot **(1. táblázat)**. A minták között mind festékrögök, őrlőkövön megmaradt festékmaradvány, mind pedig festéssel díszített kerámiatöredékek szerepeltek. A minták egy része szándékosan a restaurálás során plextollal kezelt kerámiatöredékekből állt, amelyek vizsgálata kapcsán arra kerestük a választ, hogy a felület átítatása mennyiben befolyásolja a természettudományos vizsgálatok eredményét.

A rezgési spektroszkópiai eljárásokkal az elemi összetétellel kimutatott festékanyagok pontosabb meghatározása volt a cél, valamint a kötőanyagok vizsgálata.

Régészeti szempontból a mintákat kizárólag zárt egységekből választottuk, lehetőség szerint olyan objektumból, amelyből jelentős mennyiségben került elő festett anyag. A kerámiatöredékek esetében előnyben részesítettük azokat, amelyeken több szín is megfigyelhető volt.

Vizsgálati módszerek

Pásztázó Elektronmikroszkópia – Energiadiszipatív Röntgen Mikroanalízis (SEM-EDS)

A SEM-EDS kombinált módszer a mikroszkópot az analizálandó pont vagy terület kiválasztására, majd annak tipikusan 25 keV energiájú elektronsugara által keltett röntgensugárzás energiáját és intenzitását használja a mikrotartományok elemanalízisére. A karakterisztikus röntgenvonalak energiájából a besugárzott mikrotartomány minőségi, míg intenzitásukból mennyiségi információ nyerhető.

A módszer $Z=4$ rendszám felett működik. A kvantitatív analízis sík felületű, tömör mintákon korrekt, és néhány μm mélységig átlagolja a gerjesztett pont vagy felület anyagát (ennél finomabb inhomogenitások kimutatása speciális feladat). A hidrogén sajnos nem emittál röntgensugárzást, így H-tartalmú anyagok esetében a módszer csak félkvantitatív, hasonlóan a rücskös és porózus mintákon mért eredményekhez. Előnye,

hogy minimális előzetes információt igényel, ami ismeretlen, összetett minták esetén jól használhatóvá teszi.

Esetünkben egy JEOL – JSM25 SEM szolgált képkalkotásra és gerjesztésre, míg a röntgensugaras mikroanalízist egy Röntec gyártmányú EDS hardware – Bruker- Quantax software csomag segítségével végeztük.

Raman spektroszkópia

A teljesen roncsolásmentes Raman méréseket egy BioRad (Digilab) Fourier transzformációs Raman (FT-Raman) spektrométeren végeztük. Az FT-Raman előnye régészeti minták esetében, hogy a látható (közeli infravörös) hullámszámú gerjesztés (Nd-YAG lézer, 1064 nm gerjesztés) használata elméletileg kizárja a mintából, illetve a minta szennyeződéséből eredő fluoreszcenciát. Az FT-Raman színeképeket 4 cm^{-1} spektrális felbontással, 150 mW lézererősség mellett vettük fel, 1024 egyedi spektrum átlagolásával.

A transzmissziós FT-IR színeképeket BOMEM 102 CsI fényosztóval ellátott FTIR spektrométeren vettük fel (mérési hullámszám tartomány $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$). A festékrögökből, illetve a kerámiatöredékekről lekapart kis mennyiségű mintarészeket ($\sim 50\text{--}100\text{ }\mu\text{g}$) CsI-ban pasztilláztuk, majd 512 egyedi színekép átlagolásával, 4 cm^{-1} spektrális felbontással mértük.

A kerámiatöredékek festett díszítéseinek roncsolásmentes vizsgálatára reflexiós FT-IR mikroszkópiai technikát alkalmaztunk. A színeképeket egy Varian FTS 7000 (Stingray Imaging Series) spektrométerhez csatolt UMA 600 infravörös mikroszkóppal vettük fel, MCT (Higany-kadmium-tellurid) pontdetektort (mérési hullámszám tartomány $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), illetve 64×64 MCT elemet tartalmazó mátrix-detektort (FPA) (mérési hullámszám tartomány $4000\text{--}900\text{ cm}^{-1}$) alkalmazva.

Vizsgálati eredmények

Festékrögök vizsgálata

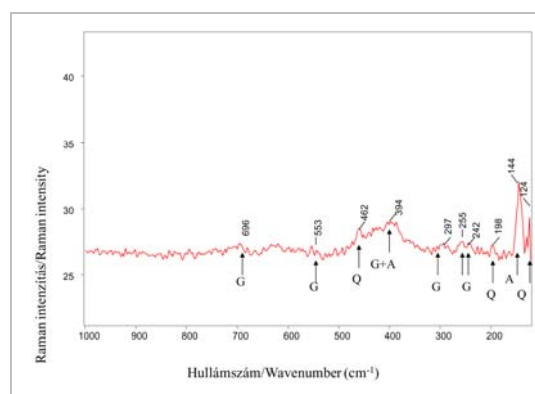
Festékként ebben az időszakban egyszerűen a talajból származó, ún. földfestékeket használták. Ezek a vörös, sárga vagy barna színű vas-oxid tartalmú érc (pl. okkersárga vagy okkervörös), melyek színüket a különböző vas-oxid, illetve vas oxid-hidroxid ásványoktól kapják. Egy sárga festékrögről (16. obj. 9. minta) készült FT-Raman színekép a **3. ábrán** látható. A színeképen anatóz (144 cm^{-1}) és α -kvarc (462 , 199 és 124 cm^{-1}) sávjai mellett goethithez ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) rendelhető sávok (696 , 553 , 398 , 297 , 255 és 242 cm^{-1} ; Bikiaris et al. 2000) azonosíthatók. Az előzetes pásztázó elektronmikroszkópos elemanalízis (EDS) eredményeit az **2. táblázat** foglalja össze.



2. ábra: **2a:** „Tiszta” hematit festékrög (22/A obj.); **2b:** Vörös és narancssárga díszítésű kerámiatörödékek (1. obj.); **2c:** Fehér díszítésű kerámiatörödékek (171. obj.)

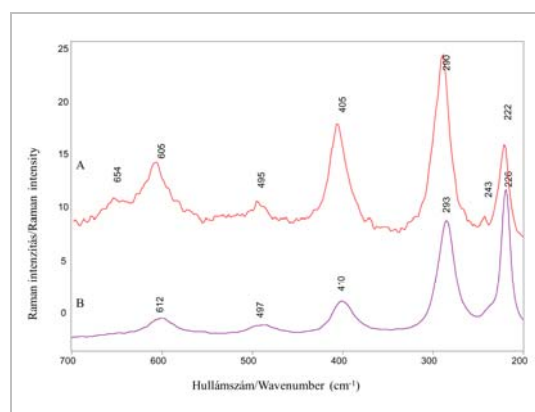
Fig. 2a: Red pigment raw material: purified hematite (obj. nr. 22/A); **2b:** Red and orange decorated pottery fragments (obj. nr. 1); **2c:** White decorated pottery fragment (obj. nr. 171)

A vas mellett (~4 tömeg%) nagy mennyiségű alumínium (7,57 tömeg%) és szilícium (36,54 tömeg%) van jelen a festékrögben, valószínűleg aluminoszilikátok formájában. Érdekes módon Ti csak egyetlen pontban volt azonosítható. A fenti eredmények alapján a sárga festékrög sárga okkerként (goethit, agyag, kvarc) azonosítható.



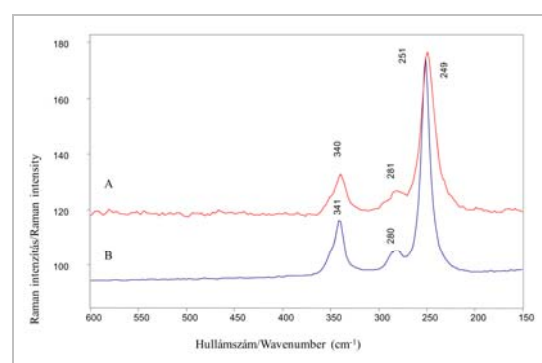
3. ábra: Sárga festékrög Raman-színképe. G-goethit sávok; Q- α -kvarc sávok; A-anatáz (TiO_2) sávok

Fig. 3.: FT-Raman spectrum of yellow pigment raw material. G-goethite bands; Q- α -quartz bands; A-anatase (TiO_2) bands



4. ábra: „Tiszta” hematit festékrög (A) és hematit referencia (B) Raman-színképei

Fig. 4.: FT-Raman spectra of red pigment raw material (A) and pure hematite reference (B)



5. ábra: Kerámiafelületen lévő vörös festék (A) és természetes cinncinnabarit referencia (B) Raman-színképei

Fig. 5.: FT-Raman spectra of red paint on pottery surface (A) and natural cinnabar reference (B)

Egy vörös festékrögöt (22/A obj. 8 minta) FT-Raman mérési eredmények alapján tiszta hematit festékrögként tudtuk azonosítani (**2a ábra**).

Lelőhely	Minta száma	Objektum/ Leltári szám	Dátum	Típus	Szín	Vizsgálat típusa	Eredmény	Ábra
Szombathely - Oladi plató	1	11. obj.	2006.08.15	őrlőkő	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	2	43. obj.	2006.07.25	festékrög	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	3	21. obj.	2006.08.10	festékrög	sárga	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	4	16. obj.	2006.08.10	festékrög	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	5	11. obj.	2006.08.15	festékrög	fehér	SEM	kalcit	
Szombathely - Oladi plató	6	29. obj.	2006.08.10	festékrög	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	7	11. obj.	2006.08.02	festékrög	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	8	22/A. obj.	2006.08.15	festékrög	vörös	SEM, Raman	hematit	2a ábra
Szombathely - Oladi plató	9	16. obj.	2006.08.11	festékrög	sárga	SEM, Raman	hematit	
Szombathely - Oladi plató	10	16. obj.	2006.08.11	festékrög	vörös	SEM, Raman	hematit	
Szombathely - Oladi plató	11	16. obj.	2006.08.11	festékrög	fehér	SEM	kalcit	
Szombathely - Oladi plató	12	11. obj.	2006.07.21	kerámia	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	13	11. obj.	2006.07.21	kerámia	sárga	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	14	11. obj.	2006.07.19	kerámia	vörös	SEM, Raman	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	15	11. obj.	2006.07.19	kerámia	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	16	11. obj.	2006.07.19	kerámia	sárga	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	17	11. obj.	2006.07.19	kerámia	barna	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	18	29. obj.	2006.08.10	kerámia	lazacvörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	19	29. obj.	2006.08.10	kerámia	vörös	SEM, Raman	cinnabarit	2b ábra
Szombathely - Oladi plató	20	1. obj.	2006.08.18	kerámia	vörös	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	21	1. obj.	2006.08.18	kerámia	fehér	SEM	kalcit	
Szombathely - Oladi plató	22	2. obj.	2006.08.10	kerámia	narancs	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	23	11. obj.	2006.08.11	plextolos kerámia	zöld	SEM	kalcit	
Szombathely - Oladi plató	24	11. obj.	2006.08.11	plextolos kerámia	sárga	SEM	vas-oxid	
Szombathely - Oladi plató	25	11. obj.	2006.08.11	plextolos kerámia	sárga	SEM	vas-oxid	
Gór - Kápolnadomb	26	Ö.2006.1.270.	☐	plextolos kerámia	vörös	SEM	vas-oxid	
Gór - Kápolnadomb	27	Ö.2006.1.270.	☐	plextolos kerámia	fehér	SEM	kalcit	
Gór - Kápolnadomb	28	1. obj. Feletti kevert réteg	2002.10.21	festékrög	vörös	SEM	vas-oxid	
Gór - Kápolnadomb	29	Ö.2006.1.280.	☐	plextolos kerámia	sárga	SEM	vas-oxid	
Gór - Kápolnadomb	30	Ö.2006.1.370.	☐	plextolos kerámia	vörös	SEM	vas-oxid	
Gór - Kápolnadomb	31	Ö.2006.1.370.	☐	plextolos kerámia	vörös	SEM	cinnabarit	
Szombathely - Oladi plató		1. obj. K-i metszet	2006.09.26	kerámia	sárga-narancs-vörös	Raman	hematit	
Szombathely - Oladi plató		171. obj.	2006.08.23	kerámia	fehér-vörös	Raman	hematit	2c ábra

Előző oldal:

1. táblázat: A kiválasztott minták régészeti adatai és az alkalmazott mérési módszerek

Table 1.: Archaeological data and applied measurement methods of the chosen samples

2. táblázat: Kiválasztott minták EDS kémiai elemvizsgálásának eredménye

Table 2.: EDS results on selected samples

Kémiai elem	19. minta			8. minta			10. minta			9. minta		
Fe	9.12	8.06	15.67	66.74	62.10	58.32	24.74	40.97	45.61	3.30	4.05	2.53
Mg	0.85	1.09	0.73	0.37	0.25	0.10	0.24	0.21		0.29	0.75	0.52
Al	9.89	11.04	6.97	6.28	4.89	4.10	2.47	2.74	2.85	7.57	9.80	9.17
Si	13.88	20.67	18.45	5.53	7.82	4.55	6.90	12.05	11.91	36.54	21.78	16.99
K	1.53	2.33	0.87	0.66	0.61	0.62	0.17			5.28	4.14	2.16
C	25.86	16.04	15.51	3.54	4.53	5.72	28.65	13.54	12.26	11.12	19.58	28.97
Hg	6.20	1.93	0.75									
Ca	0.84	1.30	0.62	0.11						0.15	0.28	0.17
Ti					0.11					0.07	0.14	0.14
Zn						0.15	0.19	0.26				
P		0.75	0.78	0.11	0.11	0.12	0.35	0.54	0.59	0.08	0.14	0.05
S	1.77											
Na							0.24		0.24			
Mn				0.55	0.48	0.42						
Cu								0.26	0.18			
Ni								0.23	0.23			

A Raman-színképben (**4. ábra**) a jól definiálható hematit-sávok (608, 495, 406, 290, 244, 221 cm^{-1}) mellett 654 cm^{-1} hullámszámú közepes intenzitású sáv magnetitként (Fe_3O_4) kristályosodott vasoxidhoz rendelhető (Bordignon et al. 2007). Más értelmezés szerint ez a sáv a természetes hematitra jellemző, és valószínűleg a kristályszerkezet kismértékű rendezetlenségével magyarázható (Bikiaris et al. 2000). A színképben nem találtunk – az agyagásványokban szennyeződésként általában mindig jelen lévő – kvarc és anatóz jelenlétére utaló sávokat. A festékrögök lekapart kis mennyiségű minták FT-IR analízise szintén azt mutatja, hogy egy „tiszt” hematit-rögre bukkantunk.

Az FT-IR színképben a Fe_2O_3 -ra jellemző sávok dominálnak, ellentétben például egy másik vörös festékrög (16. obj. 10. minta) színképével, amelyik tipikusan az alumino-szilikátokra és kvarcra jellemző IR sávokat mutatja.

Festett kerámiatöredékek vizsgálata

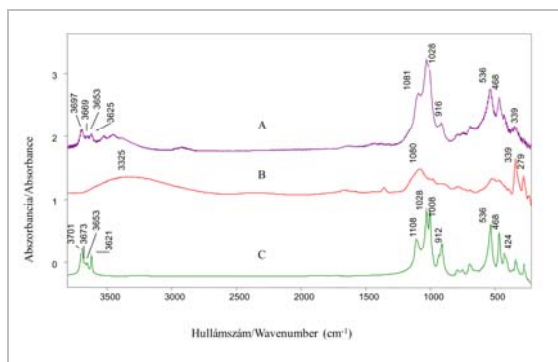
Előzetes pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételekkel a kerámiafelületekre felvitt piros festékrétegekben (**2b ábra**) vas mellett higany is kimutatható volt (**2. táblázat**). FT-Raman mérésekkel egyértelműen cinóberként, azaz higanyszulfidként (HgS) azonosítottuk a piros

festékréteget (**5. ábra**). Cinnabarit használata kerámiák festésére ebben a történelmi időszakban csak Vinčáról volt ismert, ahol mikro-Raman, infravörös spektroszkópiai (FT-IR) és röntgen-pordiffrakciós (XRPD) vizsgálatok szintén cinnabaritot mutattak ki a vörös festékanyagok között (Mioč et al. 2004), bár ez nem meglepő annak fényében, hogy a lelőhely közelében található egy, a neolitikumban is ismert és kiaknázott cinóberbánya.

Kvázi-roncsolásos FT-IR mérések (~50 μg -nyi lekapart festéket CsI-ban porítottunk), illetve a teljesen roncsolásmentes reflexiós FT-IR mikroszkópos felvételek további információval szolgáltak: a cinnabaritot kaolinnal keverték és nagy valószínűséggel úgy vitték fel a felületre.

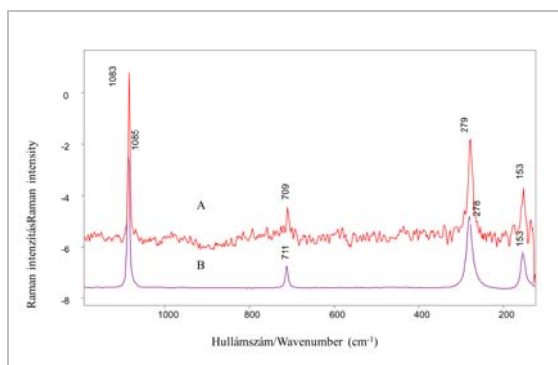
A **6. ábra** egy vörös díszítésű kerámiatöredékről lekapart festék transzmissziós FT-IR spektrumát hasonlítja össze azonos körülmények között (CsI pasztilla) felvett kaolinit és természetes cinnabarit spektrumával.

Mivel az előzetes FT-Raman mérés során nem tapasztaltunk α -kvarc-, illetve anatóz-szennyeződésekre utaló sávokat, feltételezhetjük, hogy magas tisztaságú kaolinnal keverték, illetve hígították a pigmentet.



6. ábra: Kerámiafelületről lekapart vörös festék (A), természetes cinnabarit referencia (B) és kaolinit referencia (C) CsI pasztillában felvett FT-IR színeképei

Fig. 6.: FT-IR spectra of red paint removed from pottery surface (A), natural cinnabar reference (B) and kaolin reference (C)



7. ábra: Kerámiafelületre felvitt fehér festék (A) és kalcit (CaCO_3) referencia (B) színeképei

Fig. 7.: FT-Raman spectra of white paint on pottery surface (A) and calcite (CaCO_3) reference (B)

Az FT-IR mikroszkóp igen jó laterális felbontását (~5 μm) kihasználva a minták inhomogenitására, illetve homogenitására tudunk következtetni. Bár a kerámiafelületről felvett reflexiós színek nem abszorbancia jellegűek, a 3699, 3669 és 3655 cm^{-1} -nél jelentkező külső hidroxidhoz tartozó sávok, illetve az 3623 cm^{-1} belső hidroxid sávjai kaolinit jelenlétére utalnak. Több kerámiaföredékre felvitt piros festékréteg FT-IR mikroszkópos felvétele, illetve egyazon festékréteg mikroszkópos pásztázása hasonló színeképeket eredményezett. A festékbevonat homogenitásából arra következtethetünk, hogy a pigmentet kísérő agyagásvány nem véletlenszerűen került a festékbe vagy a festett rétegbe, hanem egy tudatos technológia alkalmazásának következménye. E technológia lényege, hogy a festékként használt pigmentet gyakran híg, finoman iszapolt kaolin szuszpenzióba keverték bele, amelyben az egyenletesen eloszlott és a felvitelt is megkönnyítette, így finomabb, aprólékosabb minták kialakítását tette lehetővé.

Narancssárga festékréteget vizsgálva (1. obj K-i metszet) az in situ felvett reflexiós FT-IR színeképekből hiányoznak a kaolinit jellegzetes –OH rezgési sávjai a 3700–3600 cm^{-1} hullámszám tartományból. A felületről lekapart, pár μg -nyi festékminta transzmissziós FT-IR színeképeben az aluminoszilikátok és a kvarc jellegzetes sávjai dominálnak, viszont szintén hiányoznak a kaolinit jól definiált belső és külső hidroxid csoportjainak sávjai 3699, 3669, 3655 és 3623 cm^{-1} hullámszámnál. Cinnabarit jelenlétére utaló sávokat sem találtunk. A fentiek alapján arra következtethetünk, hogy a narancssárga festékréteget piros vagy sárga okker felvitelével alakították ki.

A fehér csíkos kerámiaföredék (2c ábra) fehér festékének FT-Raman mérése alapján tiszta kalcitot (CaCO_3) azonosítottunk (7. ábra). Pásztázó FT-IR mikroszkópos reflexiós felvételek egy homogén, egyenletes réteget mutattak ki a bevonat teljes felületén.

A kerámiaira felvitt festékrétegek esetleges réteges szerkezetének tanulmányozása – alapozás, pigmentek, kötőanyagok azonosítása – további vizsgálatokat igényel.

A vizsgálati eredmények összefoglalása

Az alkalmazott vizsgálati technikák (SEM-EDS, FT-Raman és FT-IR) alkalmasnak bizonyultak újkőkori kerámiák festékanyagának vizsgálatára. Goethit és hematit tartalmú sárga és vörös okker festékrögök mellett egy „tisztá” hematit festékdarabot is azonosítottunk. Ez utóbbi nem kizárt, hogy egy - már a késő neolitikus korban - alkalmazott festékfeldolgozás terméke (a hematit mellett megjelenő magnetit akár egy redukív hőkezelés eredménye is lehet). A vörös díszítésű kerámiákon (29. obj. 19. minta, 11. obj. 14. minta) nagy tisztaságú kaolinnal kevert cinnabaritot (HgS) mutattunk ki. Tudomásunk szerint először tudtunk azonosítottunk cinóbert magyarországi késő újkőkori festett kerámiákon.

Az ismertett festékanyagok és festett kerámiaföredékek vizsgálata régészeti szempontból nagyon érdekes eredményeket hozott. A pásztázó elektronmikroszkópos mérésekkel átfogó kép kialakítására törekedtünk mindkét lelőhely (Szombathely–Oladi plató és Gőr–Kápolnadomb) kapcsán. Kíváncsiak voltunk a pigmentként használt anyagok elemi összetételére, valamint arra, hogy a restaurálás során állagmegővési céllal alkalmazott felületkezelés (plextolos átkelés) mennyiben befolyásolja a természettudományos méréseket. A rezgési spektroszkópiai vizsgálatokkal az így nyert adatokat igyekeztünk pontosítani, azonosítani a festékanyagokat, valamint a felvitelükhöz alkalmazott kötőanyagokat. A vizsgálatok eredményei kimutatták, hogy az edények vörös és sárga

festékanyaga túlnyomórészt ténylegesen vas-oxid volt, azonban meglepetésünkre ritkábban cinóbert is alkalmaztak. Mivel mindkét vizsgált lelőhely anyagában előfordult cinnabaritos festés, ezért ezt nem tekinthetjük egyedi jelenségnek, hanem mindenféleképpen ritka, de tudatos választásnak. A restaurálás során alkalmazott felületkezelési módszerekről bebizonyosodott, hogy az ilyen tárgyak csak pásztázó elektronmikroszkópos mérésekkel vizsgálhatóak, a rezgési spektroszkópiás vizsgálatokra kezeletlen felületű tárgyak szükségesek.

Irodalom

- ALBUSTIN, V. & ALBUSTIN, L. (2005): Ring auf Ring – Versuche zu mittelneolithischer Keramik. In: DAIM, F. & NEUBAUER, W.: *Zeitreise Heldenberg. Geheimnisvolle Kreisgräben, Heldenberg in Kleinwetzdorf*. Verlag Berger, Horn – Wien, 2005. Katalog des NÖ Landesmuseums Neue Folge **459** 108–111.
- P. BARNA, J. (2014): Seven thousand-year-old fertility rite? A painted human representation from a Late Neolithic site at Sormás-Török-földek, south-western Transdanubia. In: HEINRICH-TAMÁSKA, O. & STRAUB, P. (Hrsg.): People, settlement and landscape on lake Balaton over the millennia. *Castellum Pannonicum Pelsonense* Budapest – Leipzig – Keszthely – Rahden/Westf. **4** 19–33.
- BIKIARIS, D., DANIILA, S., SOTIROPOULOU, S., KATSIMBIRI, O., PAVLIDOU, E., MOUTSATSOU, A.P. & CHRYSSOULAKIS, Y. (2000): Ochre-differentiation through micro-Raman and micro-FTIR spectroscopies: application on wall paintings at Meteora and Mount Athos, Greece. *Spectrochimica Acta Part A* **56** 3–18.
- BORDIGNON, F., POSTORINO, P. & DORE, P. (2007): In search of Etruscan colours: a spectroscopic study of a painted terracotta slab from Ceri. *Archaeometry* **49** 87–100.
- BUGOI, R., CONSTANTINESCU, B., PANTOS, E. & POPOVICI, D. (2008): Investigation of Neolithic ceramic pigments using synchrotron radiation X-ray diffraction. *Powder Diffraction* **23/3** 195–199.
- CASADIO, F. & TONIOLO, L. (2001): The analysis of polychrome works of art: 40 years of infrared spectroscopic investigations. *Journal of Cultural Heritage* **2** 71–78.
- DERRICK, M.R. (1995): Infrared Microspectroscopy in the Analysis of Cultural Artifacts. In: HUMECKI, H.J.: *Practical Guide to Infrared Microspectroscopy*. Marcel Dekker Inc., New York, 287–322.
- DRAŽDÁK, K. (1973-74): Mineralogická analýza červeného a žlutého barviva neolitické keramiky (MMK) z Těšetice-Kyjovice, okres Znojmo. (Mineralogische Analyse des roten und gelben Farbstoffs der neolithischen Keramik (MBK) aus Těšetice-Kyjovice, Bezirk Znojmo. *SPFFBUE* **18-19** 69–79.
- KALICZ, N. (1998): *Figürliche Kunst und bemalte Keramik aus dem Neolithikum Westungarns*. Budapest, Archaeolingua. Series Minor **10** 1–154.
- KOVÁRNÍK, J. (1987): Die Anwendung von mineralischen Farbstoffen im Neolithikum. In: RULF, J. (ed.), *Bylany Seminar 1987, Collected Papers*, Praha, Archeologický Ústav ČSAV, 1989 149–160.
- MIHÁLY, J., KOMLÓSI V., MINK, J., TÓTH, A., TÓTH, ZS., ILON G (2007): A Szombathely–Oladi plató ásatásból származó festékanyagok és festett kerámiák rezgési spektroszkópiai vizsgálata. Vibrational spectroscopic study of pigment raw materials and painted ceramics excavated at Szombathely–Oladi plató, Hungary. In: ILON, G. (szerk.–Hrsg.–ed.): *SZÁZSZORSZÉPEK. Ember-ábrázolás az őskori Nyugat-Magyarországon. DIE WUNDERSCHÖNEN. Menschendarstellung im urzeitlichen Westungarn. WONDERFUL BEAUTIES. Human representations in prehistoric Western Hungary*. Szombathely, 268–73.
- MIHÁLY, J., KOMLÓSI, V., TÓTH, A.L., TÓTH, ZS. & ILON, G. (2009): Vibrational spectroscopic study of pigment raw materials and painted ceramics excavated at Szombathely–Oladi plató, Hungary. In: T. BIRÓ, K., SZILÁGYI, V. & KREITER, A. (eds.): *Vessels: Inside and Outside. Proceedings of the Conference EMAC'07 9th European Meeting on Ancient Ceramics*. Hungarian National Museum, Budapest, 47–51.
- MIOČ, U.B., COLOMBAN, PH., SAGON, G., STOJANOVIĆ, M. & ROSIĆ, A. (2004): Ochre decor and cinnabar residues in Neolithic pottery from Vinča, Serbia. *Journal of Raman Spectroscopy* **35** 843–846.
- RACZKY, P. & SÁNDORNÉ KOVÁCS, J. (2009): Festékanyag- és szerves edénybevonat-elemzések alföldi késő-neolitikus díszkerámiákon. In: BENDE, L. & LŐRINCZY, G. (szerk.): *Medinától Etéig. Régészeti tanulmányok Csalog József születésének 100. évfordulójára*. Szentes, 135–143.
- RACZKY, P. & ANDERS, A. (2010): „A colourful message”: a special grave of the Late Neolithic Tisza Culture. In: BORHY, L. (ed.): *Studia Celtica Classica et Romana Nicolae Szabó septuagesimo dedicata*. Pytheas, Budapest, 193–202.
- SMITH, G. D. & CLARK, R.J.H. (2004): Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science* **31** 1137–1160.
- TÓTH, ZS. (2006): Késő neolitikus település részlete Gőr-Kápolnadombon, *Savaria, a Vas megyei Múzeumok Értésítője*, **30** 301–359.