

# Izvorna surovina in način žganja neolitske keramike iz Srmina

NINA ZUPANČIČ<sup>1</sup>, METKA MUNDA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Oddelek za geologijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani, Aškerčeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija; E-mail: nina.zupancic@ntfgeo.uni-lj.si

<sup>2</sup>Geoinženiring d.o.o., Enota Maribor, Gorkega 1, 2000 Maribor, Slovenija; E-mail: metka.munda@email.si

Received: July 7, 2006

Accepted: July 20, 2006

**Izveček:** Na območju Srmina pri Kopru so ob arheoloških izkopavanjih našli ostanke neolitske in rimske keramike. Raziskali smo 16 vzorcev neolitske keramike, da bi ugotovili kakšna je bila izvorna surovina keramike ter kakšna je bila tehnologijah žganja. Rezultate smo primerjali z analizami rimske keramike. Kemijsko sestavo smo določili z metodo ICP, mineralno z metodo rentgenske difrakcije. Keramika je bila izdelana iz dveh nekoliko različnih glin, ene bolj karbonatne in druge z več glinenimi minerali in glinenci. Glina je nastala s preperevanjem fliša, ki je bil prav tako bolj ali manj karbonaten in je vseboval amfibole, piroksene, glinene minerale, glinence, sljude, kremen, kalcit. Mineralna sestava je pokazala, da je bila neolitska keramika žgana v dveh temperaturnih območjih med 600 in 700 °C ter 700 in 800 °C. Neolitska in rimska keramika se razlikujeta tako po temperaturi žganja kot po kemični sestavi. Rimska keramika je bil žgana pri višjih temperaturah in izdelana iz drugačne gline kot neolitska keramika.

**Abstract:** During archaeological excavations in Srmin near Koper Neolithic and Roman pottery was found. 16 samples of Neolithic pottery were investigated to establish the source material and firing conditions. The results were compared with analyses of Roman pottery. Chemical composition was determined by ICP, mineral by X-ray diffraction. Pottery was made from two different clays, of which one contained more carbonate, the other more clay minerals and feldspars. Clays originated from weathering of flysch which comprised also more or less carbonate and had contained amphiboles, pyroxenes, clay minerals, feldspars, micas, quartz and calcite. From mineralogical compositions of the samples it is clear that pottery was fired at two different temperature ranges. At approximate 600 to 700 °C and 700 to 800 °C. Neolithic and Roman pottery show different firing temperatures and chemical composition. Roman pottery was fired at higher temperatures and produced from different clay in comparison to Neolithic ceramics.

**Ključne besede:** arheološka keramika, izvorna surovina, provenienca, temperatura žganja, neolitik, Srmin

**Keywords:** archaeological ceramics, raw material, provenance, firing temperature, Neolithic, Srmin

## UVOD

Na območju Srmina pri Kopru so se leta 1987 pričela arheološka izkopavanja, ki so, s prekinitvami, trajala do leta 1991. Našli so precej kosov rimske keramike, ki sta jo mineraloško in kemično analizirali ZUPANČIČ IN BOLE (1997). Pri delih, ki so potekala leta 1991 in jih je vodil arheolog Damijan Snoj, pa je bilo najdenih tudi več kosov neolitske keramike.

Poznavanje kemične sestave keramike omogoča določitev izvorne surovine, iz katere je bila keramika izdelana (WILSON, 1978; ADAN-BAYEWITZ IN PERLMAN, 1985; KING, 1987; MOMMSEN ET AL., 1988). Kemična sestava izvornega materiala je namreč enaka kemični sestavi keramike in se torej po žganju ne spremeni (WILSON, 1978; KING ET AL., 1986). Vsebnosti in zlasti razmerja med kemičnimi prvinami so značilna za določen tip gline oz. nahajališče (WILSON, 1978; ADAN-BAYEWITZ IN PERLMAN, 1985; VITALI IN FRANKLIN, 1986). Običajno je surovina, ki so jo uporabljali za manj zahtevno keramko lokalnega izvora. Glino, iz katere so izdelovali keramiko, so pridobivali blizu kraja oblikovanja in žganja keramike (KING ET AL., 1986). Težje je sestavo izvorne surovine določiti, kadar je bilo materialu dodano pustilo, ki vsebuje visoke koncentracije določenih prvin (drobci keramike, vulkanski pepel), ki povzročijo, da se porušijo razmerja med elementi (WILSON, 1978; RICE IN SAFFER, 1982; KING ET AL., 1986; NEFF ET AL., 1989; ZUPANČIČ IN BOLE, 1997).

Medtem ko ostane kemična sestava po žganju enaka, se tekom žganja spremeni mineralna sestava (SCHUBERT, 1986; MOMMSEN ET AL., 1988; NEFF ET AL., 1989). V odvisnosti od temperature in atmosfere

med žganjem se iz mineralov, ki sestavljajo surovino, formirajo drugi minerali, ki so pri določeni temperaturi obstojni. Mineraloška analiza tako omogoča, da določimo temperaturo žganja (MANIATIS IN TITE, 1981; MAGGETTI, 1986; MANDOUR ET AL., 1989; WANSARD, 1990). Prvotni minerali, ki sestavljajo izvorni material, pri žganju razpadejo in nastanejo novi minerali. Temperature teh sprememb so eksperimentalno določene. Tako lahko, na podlagi pojava nekega višjetemperaturnega minerala, sklepamo, do katere temperature je bila keramika žgana. Na nastanek novih mineralov vplivata tudi zrnavost ter homogenost materiala. Pri temperaturah nižjih od 110 °C odpari najprej fizikalno vezana voda, sledi izguba kemično vezane vode pri temperaturah nad 200 °C (DEER ET AL., 1992). V oksidacijski atmosferi se prične pri okrog 300 °C zgorevanje organskih snovi, če je atmosfera redukcijska lahko nastanejo črna jedra. Illit pri žganju popolnoma razpade pri temperaturah višjih od 950 °C (MAGGETTI IN GALETTI, 1986; WANSARD, 1990; SCHOMBURG, 1991), razpad se prične že pri 850 °C (SCHOMBURG, 1991). Iz njega nastajata špinel in mullit (WANSARD, 1990; SCHOMBURG, 1991). Pri 700 °C razpade klorit (WANSARD, 1990). Termična stabilnost klorita je odvisna od razmerja Fe/(Fe + Mg). Razpad klorita se prične že pri 500 °C, Mg-klorit, ki je temperaturno najbolj obstojen, pa razpade pri temperaturah 650–850 °C. Pri 850 °C se prične dekarbonatizacija kalcita (MAGGETTI IN GALETTI, 1986). Nekateri menijo, da je dekarbonatizacija kalcita končana že pri 850–900 °C tudi v redukcijskem okolju (GANCEDO ET AL., 1985). Sekundarni kalcit nastane pri razpadu gehlenita ali kakega drugega Ca-silikatnega minerala, nastalega pri žganju (MAGGETTI, 1986).

Barva črepinje po žganju je odvisna od kemične in mineralne sestave gline, od temperature žganja, atmosfere med žganjem in od zrnivosti ter homogenosti materiala. S karbonatom bogata keramika, žgana v oksidacijski atmosferi, dobi rdečkasto do rumenkasto barvo, tista, žgana pri redukcijskih pogojih, je po žganju sive do črne barve. Obarvanost je odvisna od prisotnosti železa. Rdečo barvo povzroča hematit, črno oz. sivo barvo pa Fe-špinel (MAGGETTI IN GALETTI, 1986). Keramika, ki je prvotno žgana v oksidacijski atmosferi, pri ponovnem žganju v redukcijski atmosferi, pri temperaturi 850 °C, spremeni barvo iz prej rdeče in sive v črno (GANCEDO ET AL., 1985). Pri 680 °C kristali hematit. Pojavil naj bi se že pri 600 °C, vendar je v amorfni obliki in zato ni njegovih uklonov na rentgenogramu. Železo izhaja iz klorita, muskovita in illita. Od 700 °C do 1000 °C se povečuje količina hematita (WANSARD, 1990). Iz železa, ki izhaja iz illita lahko, v odvisnosti od atmosfere, nastajata hematit ali magnetit (MANDOUR ET AL., 1989). Hematit lahko nastane tudi v fazi ohlajanja pri reoksidaciji  $Fe^{2+}$  (MAGGETTI IN GALETTI, 1986). Med žganjem v oksidacijskem okolju nastaja hematit tudi iz železovih mineralov kot so goethit, siderit in pirit (KREIMEYER, 1987).

Namen raziskave je bil, s pomočjo mineraloške analize določiti, temperaturo žganja 16 vzorcev neolitske keramike iz arheološkega najdišča Srmin ter ugotoviti ali je bilo okolje žganja oksidacijsko ali redukcijsko. Na podlagi kemične analize smo poskušali določiti izvorni material. Ugotovitve smo želeli primerjati s karakteristikami rimske keramike iz istega najdišča, da bi tako ugotovili morebitne razlike v kemični in mineralni sestavi kot tudi v tehnologiji žganja.

## MATERIALI IN METODE

Preiskali smo 16 vzorcev neolitske keramike (oznake vzorcev: A204, A251, A252, A255, A255-4, A298, A308, A318, A321a, A337, A340, A353, A358, A359, A416, A417) ki so se med seboj razlikovali po barvi ter vzorec tal (A001), vzet blizu mesta najdbe keramike. Opis vzorcev je podan v tabeli 1.

Mineralno sestavo smo določili z metodo rentgenske difrakcije. Difraktogrami so bili posneti na Naravoslovnotehniški fakulteti, na Oddelku za geologijo, na rentgenskem difraktometru Philips. Pogoji snemanja so bili:  $Cu_k\alpha$ , Ni filter, moč 40 kV, napetost 20 mA, hitrost snemanja 2°/min, območje snemanja 2 $\theta$  70-2°, občutljivost  $1 \times 10^3$ ,  $2 \times 10^3$  in  $4 \times 10^2$  cps. Hitrost papirja je bila 20 mm/min, detektor je bil proporcionalni števec, uporabljen je bil monokromator. Prisotnost kalcita smo dodatno preverjali z 10% HCl.

Okside glavnih prvin ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , MgO, CaO,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ , MnO,  $Cr_2O_3$ ) ter sledne prvine (Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr) so določili v kemijskem laboratoriju ACME v Kanadi. 0,2 g vzorca so spojili s  $LiBO_2$  in analizirali z metodo ICP-ES (induktivno vezana plazma – emisijska spektroskopija). Na tak način so določili tudi elemente redkih zemelj (REE), le da so uporabili metodo ICP-MS (induktivno vezana plazma – masna spektroskopija). Za analizo Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl in Zn so 0,5 g vzorca izluževali s 3 ml 2-2-2 HCl- $HNO_3$ - $H_2O$  pri 95 °C eno uro, razredčili na 10 ml in analizirali z ICP-MS metodo. Določili so tudi žarozigubo (LOI) in količino ogljika (TOT/C). Količina vzorca A337 je bila premajhna, da bi lahko v laboratoriju

**Tabela 1.** Opis vzorcev**Table 1.** Sample description

	Opis Description	Barva Colour	Opombe Remarks
A204		črna black	
A251		temnorjava dark brown	črna sredina, oranžni rob black core, orange rim
A252		oranžna orange	črna sredina, oranžni rob + vključki kalcita black core, orange rim + calcite inclusions
A255		črna black	beli vključki white inclusions
A255-4		črna black	črna sredina, oranžni rob + beli vključki black core, orange rim + white inclusions
A298		svetlorjava light brown	črna sredina, oranžni rob black core, orange rim
A308		oranžna orange	
A318		oranžna orange	vključki kalcita calcite inclusions
A321a		oranžna orange	beli vključki white inclusions
A337	ni posoda not pottery	črna black	
A340	ni posoda not pottery	oranžna orange	
A353		temnorjava dark brown	beli vključki white inclusions
A358		rjava brown	oranžna sredina, črni rob + beli vključki black core, orange rim + white inclusions
A359	hišni lep adobe	črna black	
A416	ni posoda not pottery	oranžna orange	
A417	ni posoda not pottery	oranžna orange	
A001	tla soil	rjava brown	glinasto-laporasta preperina clay-marly weathered material

naredili popolno analizo. Vzorca zato pri obdelavi kemičnih značilnosti keramike ne obravnavamo. Glede na dodane standarde in ponovitve je bila kakovost analitike zadovoljiva.

## REZULTATI IN RAZPRAVA

### Izvorna surovina

Rezultati mineraloške analize so zbrani v tabeli 2, kemijske v tabeli 3. Rezultati obeh analiz se dobro ujemajo. Bistvena razlike med vzorci je zlasti v vsebnosti kalcita in CaO. Mineraloška analiza je pokazala, da vsebujejo vzorci z veliko kalcita, manj glinenih mineralov in glinencev in obratno.

Vzorci z veliko CaO vsebujejo manj ostalih oksidov glavnih prvin, slednih prvin in elementov redkih zemelj kot vzorci z manj CaO. Vzorci, pri katerih je kemična analiza pokazala večjo vsebnost CaO, mineraloška analiza pa večjo količino kalcita, imajo tudi višjo žaroizgubo (LOI) in več ogljika (TOT/C). Žaroizguba je merilo količine hlapnih snovi v vzorcih, ki jih je zaradi sproščenega CO<sub>2</sub>, več v bolj karbonatnih vzorcih.

**Tabela 2.** Mineralna sestava in relativna količina mineralov, znotraj posameznih vzorcev, v 16-ih vzorcih neolitske keramike in enem vzorcu tal iz Srmina. (količina mineralov v vzorcu upada od 1 naprej, ? - prisotnost minerala je vprašljiva). Q – kremen, CC – kalcit, Pl – plagioklazi, M/I – muskovit/illit, Mont – montmorillonit, H – hematit, K-gl – K-glinenci, L – lizardit

**Table 2.** Mineral composition and relative mineral content inside the sample, of 16 Neolithic ceramics and one soil sample from Srmin (the mineral content in sample is decreasing from 1 onwards, ? – mineral presence is questionable). Q – quartz, CC – calcite, Pl – plagioclases, M/I – muscovite/illite, Mont – montmorillonite, H – hematite, K-gl – K-feldspars, L – lizardit

	Q	CC	Pl	M/I	Mont	H	K-gl	L
A204	1	2	3	4	5			
A251	1		2	3	4			
A252	2	1		3	?	4		
A255	1	2	3	4				
A255-4	1	2	3	4	5			
A298	1		2	3	4	5		
A308	1	2	4	3	5			
A318	2	1	4	3	5			
A321a	1	2	3	4			?	
A337	1		3	4	2			
A340	1		2	3	5	4	6	
A353	1	2	4	3	5		?	
A358	1	2	4	3	5		?	
A359	1	5	2	3	4			
A416	1		3	2	4			
A417	1	2	3	4	6	5		
A001	1	2	3	4	5			?

Matrika korelacijskih koeficientov kaže, da so med seboj močno povezani oksidi glavnih prvin: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>, medtem ko je povezava med zgoraj omenjenimi oksidi in CaO obratno sorazmerna. CaO izkazuje visoko pozitivno korelacijo le s Sr, kar naj bi kazalo na vsebnost kalcita v vzorcih (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997). Navedeni prvini nista izrazito povezani z MgO, zato lahko izključimo prisotnost dolomita, vendar se kaže dokaj visoka pozitivna korelacija med Ba in Sr, ki je značilna za glince (DEER ET AL., 1992; ROLLINSON, 1993). Močno so korelirani tudi SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-Rb kar lahko kaže na prisotnost biotita in muskovita (DEER ET AL., 1992; ROLLINSON, 1993). Povezave med SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-La-Co-Sc in SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-Na<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>-Ce kažejo na piroksene in amfibole (DEER ET AL., 1992; ROLLINSON, 1993). Na amfibole in piroksene kažejo tudi povezave oksidov glavnih prvin (razen CaO) z elementi redkih zemelj, predvsem z Y, Yb in Lu, medtem ko bi se naj Eu vključeval predvsem v glince (ROLLINSON, 1993). Pri preperevanju izvorne kamnine v glino so iz amfibolov in piroksenov nastali glineni minerali, v katerih so se ohranile enake koncentracije in razmerja slednih prvin in elementov redkih zemelj. V času nastajanja gline je preperel tudi del glincev in biotit, katerega prisotnosti mineraloška analiza ne potrjuje. Glino, iz katere je bila izdelana neolitska keramika, so sestavljali glineni minerali, glinenci, muskovit, kalcit in kremen, kar po sestavi ustreza flišnim kamninam, ki so lahko razvite bolj ali manj karbonatno in ki so značilne za območje ob Jadranu. Večja količina amfibolov in piroksenov v izvorni kamnini kaže na magmatsko ali metamorfno zaledje od koder

**Tabela 3.** Vsebnost glavnih prvin, žarozgube (LOI) in celotnega ogljika (C) v % ter slednih prvin v ppm, v 16-ih vzorcih neolitike keramike iz Srmina. – količine prvine v vzorcu ni bilo mogoče izmerit, ker je bila količina vzorca premajhna

**Table 3.** Major element, loss of ignition (LOI) and total carbon (TOT/C) content in %, and trace element content in ppm, in 16 samples from Srmin. – Element content in sample was immeasurable due to small sample size

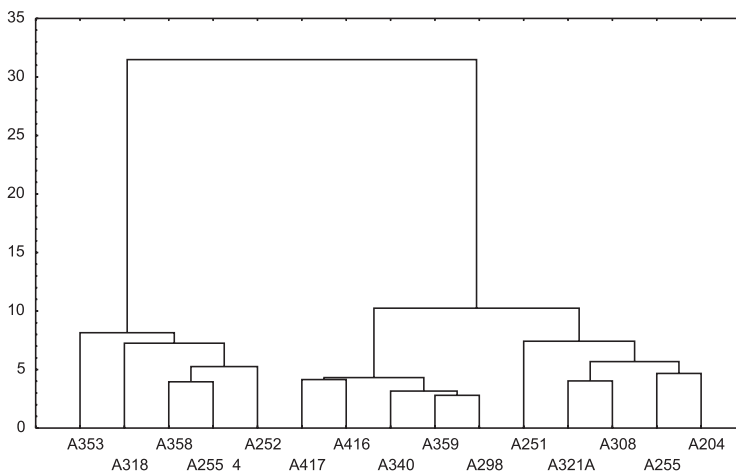
vzorec	A204	A251	A252	A255	A255-4	A298	A308	A318	A321a	A340	A353	A358	A359	A416	A417
SiO <sub>2</sub>	58,25	57,12	43,97	56,46	49,88	62,23	54,23	39,51	55,24	66,02	37,34	44,11	62,87	62,84	62,93
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15,31	13,28	15,44	12,27	15,31	13,83	9,88	13,43	14,2	13,6	11,69	14,74	16,25	16,27
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,66	6,93	5,65	6,96	5,78	7,18	7,37	4,93	6,57	6,42	5,08	5,57	6,01	6,96	7,47
MgO	1,37	1,42	1,18	1,88	1,46	1,96	1,26	1,02	0,9	1,52	0,87	1	1,78	1,68	2,35
CaO	4,54	2,91	15,54	7,84	12,35	1,95	6,96	21,06	5,65	1,26	17,31	15,05	2,39	1,57	2,87
Na <sub>2</sub> O	0,6	0,91	0,47	0,54	0,79	1,25	0,55	0,56	0,71	1,1	0,36	0,53	0,93	0,7	1,34
K <sub>2</sub> O	2,21	2	1,62	2,33	1,79	2,16	1,87	1,41	1,45	2,04	1,42	1,34	2,1	2,35	2,33
TiO <sub>2</sub>	0,8	0,84	0,67	0,81	0,66	0,85	0,76	0,53	0,76	0,85	0,58	0,67	0,81	0,8	0,87
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,24	2,42	0,63	0,41	0,4	0,48	1,21	1,22	1,01	0,33	0,79	1,25	0,59	0,5	0,31
LOI	8,8	9,8	16,6	6,8	14,2	6,2	11,4	19,6	14	6	22,4	18,4	7,5	6,1	3
C	1,57	1,09	3,96	1,97	4,16	0,63	0,94	4,84	-	1,71	4,84	4,04	1,04	0,41	-
Ba	1159,5	1236,1	757	1042,4	606,4	708,1	685,1	771,4	622,2	565,8	846,9	997,5	618,8	631	377,2
Co	37,8	24,9	17,3	25,6	20,3	27,9	28	17,8	26,7	28,2	20,9	20	23,2	22,5	24,3
Cr	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
Cs	6	4,4	5,2	6,6	4,6	6,2	5,9	2,5	3,6	5,2	23,5	3,9	5,8	7,1	7,6
Cu	70,7	49,3	28,7	23	37,4	40,1	39,2	21,8	40,2	20,5	47,2	27,3	34,6	32,3	22,1
Ga	20,5	19,5	17,4	18,6	16	20,8	19,2	12,2	16,9	20,4	17,6	15,1	19,4	21,1	21,9
Hf	4,6	5	4,2	4,4	4	5,3	4,7	3,2	5,4	5,8	3	4,1	4,8	4,8	4,9
Hg	0,22	0,77	0,21	0,07	0,12	0,09	0,24	0,1	0,3	0,02	0,74	0,24	0,09	0,18	0,05
Mn	0,24	0,08	0,1	0,16	0,12	0,12	0,21	0,11	0,11	0,11	0,05	0,12	0,1	0,1	0,11
Mo	0,7	0,5	1,1	0,4	0,3	0,7	0,4	0,4	0,5	0,6	3,4	0,4	0,2	0,6	1,5
Nb	14	14	12,1	13,6	11,1	14,4	13,9	9,2	14,1	16,1	10,5	11,7	14,6	13,9	14,3
Ni	157,7	151,7	89,3	89,9	86,6	134,5	169,9	111,7	122,5	99,9	137,9	98,9	117,1	140,4	96,7
Pb	22,5	21,8	18,1	19	15,2	18	22,5	12,9	24	19,7	17,6	18,5	17	16,7	4,7
Rb	130,1	105,8	108,2	133,4	97,8	125,3	122,3	71,7	81,4	121,4	78,9	75,8	123,8	131,2	142,1
Sc	15	17	13	16	13	16	15	11	14	14	12	11	14	16	17
Sr	277,1	256,9	223,8	264,5	310,5	164,1	235,5	382,6	251,4	131,1	180,5	396,5	198,2	126,8	138,8
Ta	0,9	0,9	0,8	0,8	0,7	0,9	0,8	0,6	0,9	1	0,7	0,8	0,9	0,9	1
Th	11,5	11,6	10,6	10,9	9	10,3	11,2	6,4	10,8	11,3	9,1	9,1	10,4	10,9	11,6
Tl	0,4	0,2	0,4	0,4	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2	0,1
U	2,5	2,8	2,4	2,4	1,9	2,3	2,3	1,6	2,3	2,5	2,3	1,9	2,3	2,3	2,2
V	168	143	146	154	122	153	140	82	129	147	244	117	145	153	145
W	2,1	1,9	1,8	1,9	1,5	1,8	1,8	1,1	2	1,9	1,4	1,6	1,6	1,9	1,9
Zn	154	132	108	100	92	113	163	88	79	100	113	103	98	111	40
Zr	138,8	149,3	118,4	118	116,7	150,2	134,6	91,7	154,5	164,7	84,5	122,7	143	132,6	133,4
Y	30,2	35,9	27,4	29,4	25	29,4	27,8	21,2	25,9	31,3	21	23,1	29,2	34,8	32
La	31,5	32,8	29,4	30,5	24,5	29,3	28,1	19	28,4	32,3	23,9	22,9	28,7	33,6	30,1
Ce	74,1	73,2	61,1	69,1	55,3	70	68,6	43,4	74,4	73,7	50,9	54,4	65,9	70,1	67,1
Pr	7,88	8,52	7,25	7,59	6,25	7,57	7,22	4,87	7,3	8,01	5,72	5,64	7,4	8,42	7,68
Nd	30	33,2	26,5	27,4	23,8	28,3	27,6	18,8	27,4	30,1	21,2	21,1	28	32,1	29,5
Sm	5,9	6,6	5,4	5,4	5	5,8	5,6	3,8	5,4	6,1	4,3	4,3	5,6	6,9	6,4
Eu	1,2	1,41	1,08	1,13	0,99	1,19	1,1	0,8	1,01	1,34	0,78	0,86	1,22	1,38	1,27
Gd	4,96	5,97	4,6	4,66	4,05	4,92	4,62	3,26	4,31	5,29	3,61	3,37	4,81	5,73	5,23
Tb	0,85	0,97	0,75	0,78	0,71	0,78	0,77	0,53	0,72	0,87	0,56	0,56	0,8	0,94	0,87
Dy	4,68	5,58	4,27	4,76	3,96	5,08	4,52	3,29	4,2	4,97	3,48	3,4	4,84	5,64	5,34
Ho	0,98	1,16	0,86	0,92	0,82	1,01	0,9	0,63	0,88	1,03	0,68	0,73	0,93	1,08	1,05
Er	3,05	3,56	2,67	2,91	2,66	3,07	2,79	2	2,69	3,16	2,12	2,25	2,93	3,47	3,25
Tm	0,42	0,54	0,42	0,41	0,37	0,46	0,43	0,32	0,4	0,46	0,31	0,34	0,41	0,51	0,45
Yb	2,99	3,29	2,52	2,81	2,45	2,91	2,8	1,98	2,78	3,01	2,07	2,21	2,91	3,31	3,18
Lu	0,45	0,49	0,39	0,44	0,39	0,44	0,39	0,29	0,39	0,45	0,31	0,32	0,42	0,49	0,44

je bil prinešen material, ki se je nato sedimentiral na območju Srmina in širše (PLENIČAR ET AL., 1965). Mineraloška analiza vzorca tal, vzetega blizu mesta najdbe keramike, je pokazala, da ta vsebuje kremen, kalcit, plagioklaze, muskovit/illit, montmorillonit in lizardit, kar je zelo podobno sestavi glin, ki smo jo določili na podlagi sestave vzorcev keramike. Domnevo o uporabi flišne glin iz okolice Srmina potrjujejo tudi dejstva, da je pri izdelavi keramike značilna uporaba lokalnega materiala (KING ET AL., 1986).

Kemična sestava vzorcev neolitske keramike je na prvi pogled dokaj enotna, kar kaže, da je bil izvorni material generalno enak oz. da je izhajal iz istega področja. Kljub temu obstajajo določena odstopanja med posameznimi vzorci, kar je lahko posledica heterogenosti znotraj istega glinokopa, lahko so material pridobivali iz različnih glinokopov ali je na razlike v kemični sestavi med vzorci vplivalo dodajanje talil ali pustil (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997).

Clusterska analiza (slika 1) je pokazala, da se 15 vzorcev neolitske keramike generalno deli v dve skupini. V prvo skupino so se uvrstili vzorci: A252, A255-4, A318, A353, A358 in v drugo: A204, A251, A255, A298, A308, A321a, A340, A359, A416, A417. Druga skupina se deli še v dve podskupini; v skupino 2.1 spadajo vzorci: A298, A340, A359, A416, A417, v skupino 2.2 spadajo vzorci: A204, A251, A255, A308, A321a.

Primerjava povprečij obeh osnovnih skupin kaže, da vzorci prve skupine vsebujejo več CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba in Sr, druge skupine pa višje vsebnosti vseh oksidov glavnih in večine slednih prvin. Prvine CaO, Ba in Sr kažejo na višjo količino kalcita v tej skupini, ki jo je potrdila tudi mineraloška analiza (tabela 2) – vzorci iz prve skupine so namreč tisti, ki vsebujejo največ kalcita in v njih so že s prostim očesom vidni vključki kalcita (tabela 1). To dodatno potrjujeta žarozguba (LOI) in količina ogljika (TOT/C) (tabela 4), ki sta v vzorcih iz skupine 1 najvišji in je posledica CO<sub>2</sub>, ki se pri žganju sprošča iz CaCO<sub>3</sub>.



**Slika 1.** Drevesasti digram clusterske analize za 15 vzorcev neolitske keramike iz Srmina  
**Figure 1.** Cluster analysis hierarchical tree for 15 samples of Neolithic ceramics from Srmin

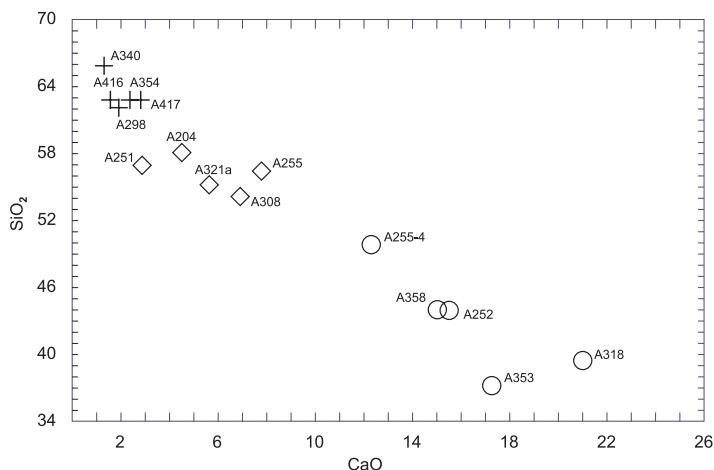


Skupini 2.1 in 2.2 sta si precej podobni v smislu kemične sestave in se statistično ločita v manj prvinah. Več CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ba in Sr v skupini 2.2 kaže, da kljub vsemu vzorci iz te skupine vsebujejo več kalcita kot vzorci iz skupine 2.1, kar potrjujeta mineraloška analiza (tabela 2) in preizkus s HCl, vendar obe skupini vsebujeta bistveno manj kalcita kot skupina 1. V skupini 2.1 so višje vsebnosti SiO<sub>2</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> in Cr, kar morda odraža nekoliko višje vsebnosti glinenih mineralov v vzorcih te skupine, saj tudi rezultati rentgenske difrakcije (tabela 2) kažejo, da so vzorci skupine 2.1 nekoliko bogatejši z montmorillonitom in tudi muskovit/illitom. Višje vsebnosti Ba in Sr v skupini 2.2 lahko, razen na kalcit, nakazujejo tudi na višjo vsebnost K-glinencev v tej skupini v primerjavi s skupino 2.1. Zanimivo je, da vsi vzorci iz skupine 2.1, razen A298, po arheološki interpretaciji niso deli posode.

Razdelitev vzorcev v skupine potrjujejo tudi diferenciacijski diagrami različnih parov

prvin. Na sliki 2 je prikazan diagram SiO<sub>2</sub>/CaO.

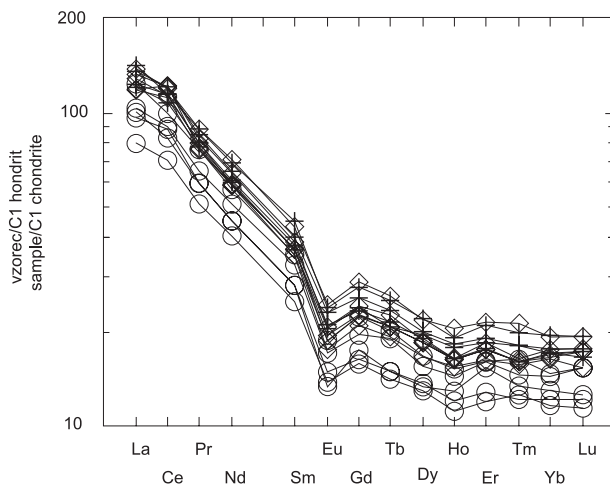
Varianca in standardni odklon sta za okside glavnih prvin, razen SiO<sub>2</sub> in CaO, majhna. Večjo varianco pa imajo nekatere sledne prvine, kar kaže, da material za izdelavo keramike res ni bil homogen. Oblike vzorcev REE za 15 vzorcev keramike (slika 3) kažejo, da so vzorci REE za vso keramiko podobni, razlikujejo se le po količini posameznega elementa redkih zemelj. Vzorci iz skupin 2.1 in 2.2 vsebujejo več elementov redkih zemelj, vzorci iz skupine 1 vsebujejo manj teh prvin, kar kaže na to, da je šlo generalno za isti izvorni material oz. material iz istega področja. Nižje vsebnosti REE v prvi skupini so posledica "razredčenja" vzorcev s CaO oz. višje vsebnosti kalcita, ki ni nosilec teh prvin (ROLLINSON, 1993). Verjetno je šlo za dve nekoliko različni izvorni kamnini oz različna glinokopa nastala iz iste heterogene kamnine. Ena kamnina je bil verjetno bolj karbonatni fliš, iz katerega je pri prepe-



**Slika 2.** Diferenciacijski diagram CaO/SiO<sub>2</sub> (v %) za 15 vzorcev neolitske keramike iz Srmina: o skupina 1, + skupina 2.1, ◇ skupina 2.2

**Figure 2.** Differentiation diagram CaO/SiO<sub>2</sub> (in %) for 15 Neolithic ceramics samples from Srmin: o group 1, + group 2.1, ◇ group 2.2





**Slika 3.** Oblike vzorcev REE za 15 vzorcev neolitske keramike iz Srmina: o skupina 1, + skupina 2.1,  $\diamond$  skupina 2.2  
**Figure 3.** REE patterns for 15 samples of Neolithic ceramics from Srmin: o group 1, + group 2.1,  $\diamond$  group 2.2

revanju nastala glina z več kalcita, druga kamnina je bil fliš z manjšim deležem karbonata in z več glinene komponente, ki je dal pri prepevanju glino z manj kalcita.

### Atmosfera med žganjem

Barva keramike kaže na atmosfero med žganjem. Keramika, žgana v oksidacijski atmosferi, dobi rdečkasto do rumenkasto barvo, tista žgana pri redukcijskih pogojih je po žganju sive do črne barve (MAGGETTI IN GALETTI, 1986). Vzorci A308, A318, A321a, A340, A416 in A417 so oranžne barve (tabela 1) in so bili žgani v oksidacijski atmosferi, pri čemer kaže oranžna barva na prisotnost hematita. Rdečo in rdečerjavo ter tudi oranžno barvo keramike povzroča drobnozrnat, enakomerno dispergirani hematit, ki nastaja med žganjem v oksidacijskem okolju (KREIMEYER, 1985; 1987). Na rentgenogramih so ukloni hematita prisotni le v primeru vzorcev A340 in A417,

vendar je hematit verjetno prisoten tudi v ostalih vzorcih a je drobnozrnat ali celo amorfen.

Vzorci A204, A255, A337, A353 in A359 so črne oz. temne barve (tabela 1), kar kaže na žganje v redukcijskem okolju.

Nekoliko posebni so vzorci A251, A252, A255-4 in A298, ki imajo črno notranjost ter oranžen rob (tabela 1). Žgani so bili v redukcijskih razmerah, ki so se proti koncu žganja spremenile v oksidacijske. Če predvidimo, da so redukcijsko atmosfero ustvarili z izdelavo kope, je oranžni rob posledica odprtja te kope. Ugotovili so, da je keramika, ki je bila prvotno žgana v oksidacijski atmosferi, pri ponovnem žganju v redukcijski atmosferi spremenila barvo iz prej rdeče in sive v črno (GANCEDO ET AL., 1985). Sklepamo, da velja tudi obratno, da se pri spremembi atmosfere iz redukcijske v oksidacijsko spremeni barva iz črne v

oranžno. Podobno velja za vzorec A358, ki ima oranžno notranjost in črni rob. Verjetno so se pogoji žganja spremenili iz oksidacijskih v redukcijske, zato so v zunanjih delih keramike že potekle reakcije, ki so povzročile spremembo barve.

### Temperatura žganja

Rentgenske difrakcija je pokazala (tabela 2), da so v vseh vzorcih prisotni ali kalcit ali glineni minerali ali oboji, kar kaže na nizke temperature žganja (MAGGETTI IN KÜPFER, 1977; BEZECZKY, 1994). V nobenem vzorcu ni prisotnih piroksenov ali gehlenita, kar prav tako potrjuje nižje temperature žganja (BEZECZKY, 1994). Vseh 16 vzorcev neolitske keramike je bilo žganih pri temperaturah nižjih od 800 °C. Če upoštevamo predpostavko, da kalcit in montmorillonit lahko razpadeta že pri 800 °C (MAGGETTI, 1986), je bila najvišja temperatura žganja okrog 750 °C. Med vzorci pa obstajajo razlike, kar nakazuje da niso bili vsi žgani pri istih temperaturah.

Pri štirih vzorcih (A252, A298, A340, A417) so na rentgenogramih prisotni ukloni hematita. Hematit prične kristaliti pri 680 °C, njegova količina se povečuje od temperature 700 °C do temperature 1000 °C. Hematit naj bi se sicer pojavil že pri 600 °C, vendar je v amorfni obliki in zato ni njegovih uklonov na rentgenogramu (WANSARD, 1990). Omenjeni vzorci, vsebujejo tudi illit/muskovit, nekateri tudi kalcit in montmorillonit, zato je morala biti temperatura žganja približno 700–750 °C oz. največ 800 °C, saj bi pri višji temperaturi prišlo do dekarbonatizacije kalcita in razpada glinenih mineralov. Na rentgenogramu vzorca A340, so prisotni tudi ukloni

K-glinencev, manj je glinenih mineralov, kar bi lahko bil dodaten dokaz, da je bila temperatura žganja višja, kot pri vzorcih brez hematita. Z višanjem temperature žganja se namreč v vzorcih povečuje količina glinencev in manjša količina glinenih mineralov. Možno pa je, da je bila večja količina glinencev prisotna že v izvornem materialu in ne gre za spremembo količine teh mineralov pri žganju.

V vzorcih A321a, A353 in A358 je prav tako prisotna nekoliko večja količina glinencev in nekoliko manjša količina glinenih mineralov, zato je možno, da so bile temperature žganja okrog 650–700 °C. Pri takšnih temperaturah je bil verjetno žgan tudi vzorec A255, kjer smo zaznali nižjo vsebnost glinenih mineralov. Vendar spet obstaja možnost, da je večja količina glinencev odraz mineralne sestave izvorne surovine in ne žganja.

Vzorci (A204, A251, A255-4, A308, A318, A337, A359, A416), katerih rentgenogrami ne kažejo uklonov hematita ali povečane količine glinencev, kažejo pa večjo količino glinenih mineralov, so bili verjetno žgani pri temperaturah 600–650 °C.

Natančno temperaturo žganja je težko določiti, saj so reakcije, ki v vzorcih potечеjo, odvisne od več dejavnikov, ne samo od temperature. Tako bo recimo dekarbonatizacija kalcita potekla prej v primeru, ko bo material drobnozrnat, kot v primeru velikih zrn karbonata. Verjetno se vsaka keramika pri žganju obnaša nekoliko drugače. Keramike, ki imajo zelo podobno ali celo enako sestavo izvornega materiala, se morda, tudi zaradi nekoliko drugačne priprave materiala, obnašajo različno, zato

je težko enoznačno določiti temperaturo žganja.

V redukcijski atmosferi bi naj pri žganju keramike nastala talina prej kot v oksidacijski atmosferi (MANIATIS IN TITE, 1981; EDWARDS IN SEGNET, 1984), torej bi morale tudi spremembe mineralov in tvorba višjetemperaturnih mineralov, poteči hitreje v redukcijski atmosferi kot v oksidacijski atmosferi. V primeru vzorcev neolitske keramike to ni opazno, verjetno tudi zato, ker so bile temperature žganja vseh vzorcev razmeroma nizke. Verjetno bi se razlike med atmosferama odrazile na vzorcih pri višjih temperaturah žganja, pri katerih bi se že formirali visokotemperaturni minerali, še posebej pa pri takih temperaturah, ki bi že povzročale delno taljenje materiala.

Ker so razlike v mineralni sestavi oz. količini posameznih mineralov, predvsem glinenih mineralov, med vzorci, za katere menimo, da so bili žgani pri temperaturah 600–650 °C in vzorci, za katere menimo, da so bili žgani pri temperaturah 650–700 °C majhne, je možno, da so bili vzorci iz teh dveh skupin žgani tudi pri istih temperaturah, to je okrog 650 °C ali tudi nekoliko višje, do približno 700 °C. Lahko, da je večja količina glinencev v skupini vzorcev, za katere je možno, da so bili žgani pri temperaturah 650–700 °C, posledica večje vsebnosti teh v izvornem materialu in ni posledica višjih temperatur, ko bi se večala količina glinencev in manjšala količina glinenih mineralov. Če privzamemo to dejstvo, potem bi lahko vzorce razdelili na tiste, ki nedvomno vsebujejo hematit in so bili žgani pri temperaturah 700–750 °C oz. 800 °C in tiste, ki ne vsebujejo nobenega višjetemperaturnega minerala oz. lahko vsebujejo hematit,

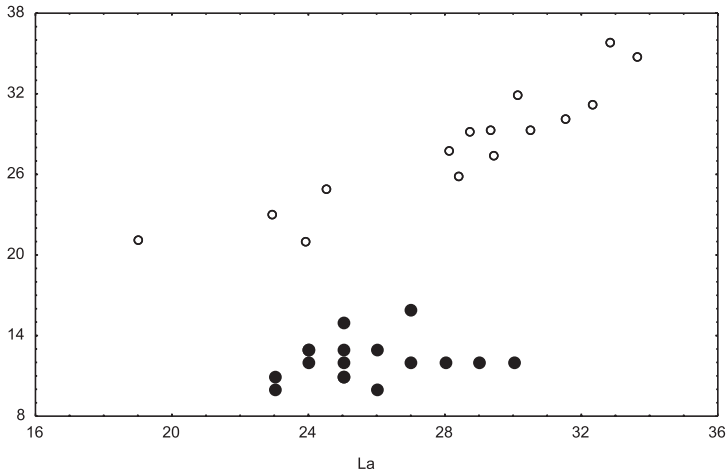
vendar je ta amorfen in so bili žgani pri temperaturah nižjih od 700 °C (verjetno 600–700 °C). Razlike v temperaturah žganja so kljub vsemu dokaj majhne in verjetno niso bile ustvarjene načrtno, ampak je šlo za običajno nihanje temperature v času žganja. Morda so pri enem žganju temperature dosegle nekoliko višje vrednosti, pri drugem nekoliko nižje, v splošnem pa so dobili približno enako trdno črepinjo.

### **Primerjava neolitske in rimske keramike iz Srmina**

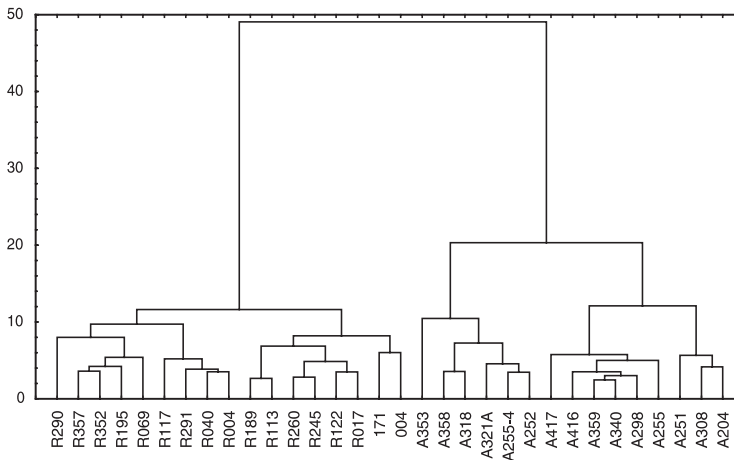
#### *Izvorna surovina*

Kemični sestavi neolitske in rimske keramike (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997) sta na pogled podobni, vendar posamezne prvine kažejo odstopanja, zato smo razlike statistično preverili. Glede na t-test se neolitska in rimska keramika 95 % statistično značilno ločita po vsebnostih: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Co, Cr, La, Nb, Ni, Sc, Sn, Th, V, Zn, Zr, Y, ki jih je več v neolitski keramiki in po vsebnostih MgO, K<sub>2</sub>O, Ag, Cd, Pb, Sb, Sr in W, katerih vsebnost je višja v vzorcih rimske keramike. Tudi diferenciacijski diagrami kažejo, da je v splošnem težko enačiti sestavo neolitske in rimske keramike. Rimska keramika izkazuje večjo enotnost, medtem ko se vzorci neolitske keramike grupirajo v dve skupini. Še posebej so razlike med neolitsko in rimsko keramiko opazne na diferenciacijskih diagramih slednih prvin (slika 4).

Tudi clusterska analiza vseh vzorcev (slika 5), potrjuje, da se vzorci med seboj razlikujejo in da so bili verjetno narejeni iz različnega izvornega materiala. V drevesastem diagramu so namreč ne eni strani vzorci rimske keramike (oznaka R), na drugi strani



**Slika 4.** Diferenciacijski diagram La/Y (v ppm) za 15 vzorcev neolitske keramike in 17 vzorcev rimske keramike iz Srmina: ○ vzorci neolitske keramike, ● vzorci rimske keramike  
**Figure 4.** Differentiation diagram La/Y (in ppm) for 15 samples of Neolithic ceramics and 17 samples of Roman ceramics from Srmin: ○ Neolithic ceramics samples, ● Roman ceramics samples



**Slika 5.** Drevesasti diagram clusterske analize 15 vzorcev neolitske in 17 vzorcev rimske keramike iz Srmina.

**Figure 5.** Cluster analysis hierarchical tree for 15 samples of Neolithic and 17 samples of Roman ceramics from Srmin.

vzorci neolitske keramike pri čemer niti dva vzorca izmed teh različnih keramik, ne izkazujeta povezovanja.

Za rimsko keramiko obstaja verjetnost, da je bila izdelana v Lokavcu, ki je eden od možnih centrov proizvodnje amfor (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997). Razlika v kemični sestavi, v

primerjavi z neolitsko keramiko, je tako posledica drugega izvornega materiala. Možno je tudi, da so bile amfore in pokrovčki za amfore izdelani iz lokalnega materiala, torej tistega iz bližine Srmina. V tem primeru kaže razlika v sestavi neolitske in rimske keramike na uporabo glin iz različnih glinokopov ali pa na dodajane talil in/ali pustil pri proizvodnji rimske keramike. Ker ni bila kemično analizirana niti glina iz okolice Srmina, niti glina iz okolice Lokavca, je težko zagotovo določiti izvorni material.

#### *Temperatura žganja*

Primerjava mineralne sestave neolitske keramike (tabela 2) in rimske keramike (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997) pokaže, da so bile temperature žganja obeh keramik različne. Najnižja temperatura žganja rimske keramike je primerljiva z najvišjo temperaturo žganja neolitske keramike (700–750 °C oz. 800 °C). Tako v neolitski kot rimski keramiki je v vzorcih, žganih pri teh temperaturah, že prisoten hematit, ni pa drugih višje-temperaturnih mineralov. V vzorcih rimske keramike, ki so bili žgani pri temperaturah 750 °C do 850 °C (ZUPANČIČ IN BOLE, 1997), se že pojavlja diopsid, količina illita pa je ustrezno manjša. Temperatura žganja neolitske keramike je nižja kot temperatura žganja rimske keramike, kar je posledica boljše tehnologije žganja v času izdelave rimske keramike. Skozi zgodovino so se večala spoznanja tako o izbiri in pripravi materiala, iz katerega so dobili bolj kvalitetno keramiko, kot tudi o tehnologiji žganja. Pri višjih temperaturah, še posebej, če že pride do delnega taljenja materiala, se poveča tudi trdnost keramike. V keramiki, žgani pri nižjih temperaturah (pod 700 °C), je efekt sintranja slab in taka keramika ima manjšo trdnost (SCHOMBURG, 1991). Verjetno je bila rimska

keramika žgana pri višjih temperaturah tudi zaradi namena, kateremu je služila. Amfore, ki so služile shranjevanju živil, so morale biti dovolj trdne in nepropustne, kar so dosegli deloma z višjo temperaturo žganja, deloma pa tudi z izbiro kakovostne glinice. Kosom preiskane neolitske keramike arheološka tipologija ni bila v celoti določena. V enem primeru je šlo za hišni lep, za nekatere vzorce se tudi ve, da niso deli posod, tako da sklepamo, da je šlo za keramiko, katere namen uporabe verjetno ni zahteval tako kvalitetne oz. trdne keramike. Zato je bilo dovolj, če je bila ta žgana pri nižjih temperaturah.

#### **SKLEPI**

Kemična in mineraloška analiza 16 vzorcev neolitske keramike iz Srmina in statistične obdelave teh podatkov so pokazale, da sestava vzorcev ni enotna ampak se vzorci generalno delijo v dve skupini. Prva skupina vzorcev vsebuje več kalcita in manj glinenih mineralov in glinencev, druga skupina vzorcev je bogatejša z glinenci in glinenimi minerali in vsebuje manj kalcita. Vzorci iz druge skupine se med seboj prav tako nekoliko ločijo po vsebnostih kalcita in glinenih mineralov, poleg tega so v nekaterih vzorcih višje vsebnosti plagioklazov, v drugih višje vsebnosti K-glinencev.

Sestava vzorcev kaže, da je vseboval izvorni material, iz katerega je bila keramika izdelana, kremen, kalcit, glinene minerale, glinence in muskovit ter je nastal s preperevanjem bolj ali manj karbonatnega fliša, ki so ga sestavljali kremen, kalcit, glineni minerali (nastali s preperevanjem magmatskih in/ali metamorfnih kamnin),

glinenci in sljude. Kemična sestava vzorcev predvsem pa količina elementov redkih zemelj in njihovi vzorci so pokazali, da je izhajal izvorni material za izdelavo keramike iz istega področja, vendar ni bil homogen oz. je šlo za dva različna glinokopa v bližini Srmina. Vzorci z več kalcita so bili izdelani iz bolj karbonatne gline, ki je verjetno nastala s preperevanjem karbonatnega fliša. Vzorci z višjo vsebnostjo glinenih mineralov in glinencev ter z manj kalcita so bili verjetno narejeni iz gline z manjšim deležem karbonata, ki je nastala pri preperevanju manj karbonatnega fliša.

Mineralna sestava je pokazala, da so bili vzorci neolitske keramike žgani v dveh različnih temperaturnih območjih. Štirje vzorci so bili žgani pri temperaturah 700–800 °C na kar kaže prisotnost uklonov hematita na rentgenogramih. Dvanajst vzorcev je bilo žganih pri temperaturah 600–700 °C. Ti vzorci ne vsebujejo nedvoumno dokazljivega hematita ali kakega drugega višje-temperaturnega minerala. Šest vzorcev keramike je bilo žganih v oksidacijskih razmerah, pet vzorcev v redukcijskih razmerah. En vzorec je bil žgan v oksidacijskem okolju, vendar so se razmere proti koncu žganja spremenile v redukcijske. Pri štirih vzorcih keramike so se, prvotno redukcijske razmere, kasneje spremenile v oksidacijske. Ne kaže se neposredna povezava med temperaturami žganja (razdelitvijo vzorcev v dve skupini na podlagi temperatur žganja) in razdelitvijo vzorcev v skupine na podlagi mineralne oz. kemične sestave.

Primerjava vzorcev neolitske in rimske keramike iz istega najdišča je pokazala, da

so bili vzorci rimske keramike žgani pri višjih temperaturah kot vzorci neolitske keramike. Najnižja temperatura žganja rimske keramike je bila okoli 750 °C, kar približno ustreza najvišji temperaturi žganja neolitske keramike. V kemičnem smislu se vzorci neolitske in rimske keramike precej ločijo, kar kaže na uporabo gline iz različnih glinokopov v okolici Srmina oz. obstaja možnost, da so bile amfore izdelane v Lokavcu. Vzorci rimske keramike kažejo tudi večjo enotnost v smislu kemične sestave, kar kaže na načrtno izkoriščanje čim bolj kvalitetne gline, medtem ko je bila za neolitsko keramiko verjetno bolj kot kvaliteta gline pomembna bližina glinokopa.

## SUMMARY

During archaeological excavations in Srmin near Koper Neolithic and Roman pottery was found. 16 samples of Neolithic ceramics (A204, A251, A252, A255, A255-4, A298, A308, A318, A321a, A337, A340, A353, A358, A359, A416, A417), which differ in color, and one soil sample (A001) from the vicinity of archaeological site, were investigated to establish the source material and firing conditions. Chemical composition was determined by ICP method by ACME Analytical Labs., Canada, and mineral composition by X-ray powder diffraction at Department of Geology. The analytics quality is established as good.

Statistical processing of chemical and mineralogical data of Neolithic pottery showed that composition of samples is not uniform and generally two groups can be distinguished. The characteristics of first group are higher calcite and lower clay

minerals and feldspars content. In second group this ratio is opposite. Samples from second group slightly differ in calcite and clay minerals content; besides in some samples feldspars are prevailingly palgioclases in other K-feldspars.

From mineral composition of samples is concluded that source material for ceramics production comprised quartz, calcite, clay minerals, feldspars and muscovite. The clay formed during more or less carbonate-rich flysh, which consisted of quartz, calcite, clay minerals (formed by weathering of igneous and/or metamorphic rocks), feldspars and micas. Chemical analysis of samples, especially REE content and pattern, indicates that source material originated from the generally same area, but it was not homogenous or there were two different clay pits, both close to Srmin. Samples with higher calcite content were made from clay, which formed during carbonate-rich flysh weathering. Samples which contained more clay minerals and feldspars and less carbonate, were produced from clay, which originated from flysh with smaller amount or no carbonate.

From mineralogical compositions of the samples it is clear that pottery was fired at two different temperature ranges. Four samples were fired at temperatures 700–800 °C, indicated from hematite peaks on the X-ray diffractograms. Twelve samples were fired at temperatures 600–700 °C. Neither

hematite nor any other high-temperature mineral was established in this material. Firing conditions were oxidising in case of six ceramics samples and reducing for five samples. One sample was at first fired in oxidising conditions, but towards the end of firing conditions changed into reducing. In the contrary for four samples conditions changed from reducing to oxidising.

We didn't establish any direct connection between firing temperature and grouping of samples in the groups due to chemical and mineralogical composition.

Neolithic and Roman pottery show different firing temperatures and chemical composition. Roman pottery was fired at higher temperatures and produced from different clay in comparison to Neolithic ceramics. The lowest temperature reached in Roman ceramics was 750 °C, which corresponds to the highest firing temperature of Neolithic samples. Chemical composition of Roman and Neolithic ceramic is quite variable, indicating the use of different clay pits in the vicinity of Srmin. Other possibility is that Roman amphorae were manufactured in Lokavec. Chemical composition of Roman pottery is also much more uniform, what speaks for more carefully planned exploration of higher-quality clay, whilst in case of Neolithic ceramics production the vicinity of the clay pit was more important than clay quality.



## REFERENCE

- ADAN-BAYEWITZ, D. & PERLMAN, I. (1985): Local pottery provenience studies: a role for clay analysis. *Archaeometry*, Vol. 27, No. 2, pp. 203-217.
- BEZECZKY, T. (1994): Amphorenfunde vom Magdalensberg und aus Pannonien. *Kärntner Museumsschriften*, No. 74, pp. 29-166.
- EDWARDS, W. I. & SEGNI, E. R. (1984): Pottery technology at the chalcolithic site of Teleilat Ghassul (Jordan). *Archaeometry*, Vol. 26, No. 1, pp. 69-77.
- DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J. (1992): *An introduction to the rock-forming minerals*. Edited by Longman Scientific & Technical. Essex : Longman Group., 696 pp.
- GANCEDO, J. R., GRACIA, M., HERNANDEZ-LAGUNA, A., RUIZ-GARCIA, C. & PALOMARES, J. (1985): Moessbauer spectroscopic, chemical and mineralogical characterization of Iberian pottery. *Archaeometry*, Vol. 27, No. 1, pp. 75-82.
- KING, R. H., RUPP, D. W. & SORENSON, L. W. (1986): A multivariate analysis of pottery from southwestern Cyprus using neutron activation analysis data. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 13, pp. 361-374.
- KING, R. H. (1987): Provenance of clay material used in the manufacture of archaeological pottery from Cyprus. *Applied Clay Science*, Vol. 2, pp. 199-213.
- KREIMEYER, R. (1985): Zur Entstehung heller Brennfärbungen bei eisenhaltigen Ziegelrohstoffen. *Geologische Jahrbuch*, No. 75, pp. 89-122.
- KREIMEYER, R. (1987): Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science*, Vol. 2, pp. 175-183.
- MAGGETTI, M. & KÜPFER, T. (1977): Composition of the terra sigillata from La Péniche (Vidy/Lausanne, Switzerland). *Archaeometry*, Vol. 20, No. 2, pp. 183-188.
- MAGGETTI, M. (1986): Majolika aus Mexiko – ein archäometrisches Fallbeispiel. *Fortschr. Miner.*, Vol. 64, No.1, pp. 87-103.
- MAGGETTI, M. & GALETTI, G. (1986): Chemischer Herkunftsnachweis der "Schwarzen Sigillata" vom Magdalensberg. *Magdalensberg-Grabungsbericht*, No. 15, pp. 391-431.
- MANDOUR, M. A., TAHA, A. S. & SERRY, M. A. (1989): Ceramic properties of some Egyptian clayey deposits as related to their mineralogical and chemical composition. *Applied Clay Science*, Vol. 4, pp. 83-94.
- MANIATIS, Y. & TITE, M. S. (1981): Technological examination of neolithic-bronze age pottery from central and southeast Europe and from the Near East. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 8, pp. 59-76.
- MOMMSEN, H., KREUSER, A. & WEBER, J. (1988): A method for grouping pottery by chemical composition. *Archaeometry*, Vol. 30, No. 1, pp. 47-57.
- NEFF, H., BISHOP, R. L. & SAYRE, E. V. (1989): More observations on the problem of tempering in compositional studies of archaeological ceramics. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 16, pp. 57-69.
- PLENIČAR, M., POLŠAK, A. & ŠIKIĆ, D. (1965): *Osnovna geološka karta SFRJ. 1:100.000. Tolmač lista Trst : L 33-88*. Beograd : Zvezni geološki zavod., 68 pp.
- RICE, P. M. & SAFFER, M. E. (1982): Cluster analysis of mixed-level data: pottery provenience as an example. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 9, pp. 395-409.
- ROLLINSON, H. R. (1993): *Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation*. Edited by Longman Scientific & Technical. Essex : Longman Group, 352 pp.
- SCHOMBURG, J. (1991): Thermal reactions of clay minerals: their significance as "archaeological thermometers" in ancient potteries. *Applied Clay Science*, Vol. 6, pp. 215-220.
- SCHUBERT, P. (1986): Petrographic modal analysis – a necessary complement to chemical analysis of ceramic coarse ware. *Archaeometry*, Vol. 28, No. 2, pp. 163-178.
- VITALI, V. & FRANKLIN, U. M. (1986): New approaches to the characterization and classification of ceramics on the basis of their elemental composition. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 13, pp. 161-170.
- WANSARD, G. (1990): Effets de la température sur la composition minéralogique et sur la structure de la brique de Wanlin (Belgique). *Bulletin de la Société belge de Géologie*, Vol. 99, No. 2, pp. 207-219.
- WILSON, A. L. (1978): Elemental analysis of pottery in the study of its provenience: a review. *Journal of Archaeological Science*, Vol. 5, pp. 219-236.
- ZUPANČIČ, N. & BOLE, M. (1997): Kemične in mineraloške raziskave keramike amfor. V *Sermin*. Uredila Jana Horvat. Ljubljana : Znanstvenoraziskovalni center SAZU, Inštitut za arheologijo, pp. 83-99.