

GEOLOŠKI VJESNIK	44	129 - 137	2 Tab.	3 Sl.	ZAGREB 1991
------------------	----	-----------	--------	-------	-------------

MINERALOŠKE KARAKTERISTIKE AMFORA S PODRUČJA SREDNJEG JADRANA

Dragutin SLOVENEČ¹, Ivan SONDI² i Branko CRNKOVIĆ¹

Ključne riječi: Amfore, mineralni sastav, srednji Jadran

Key words: Amphoras, mineral composition, Middle Adriatic

Prikazani su rezultati mineraloških analiza pet uzoraka keramike amfora koje su pronađene uz potopljene antičke brodove u podmorju srednjeg Jadrana. Kao sastojci keramike određeni su u uzorcima ovi minerali: kvarc, plagioklas, kalijski feldspat, ilit, melilit, piroksen, kalcit i hematit. Prema mineralnom sastavu pojedinih uzoraka (prisustvo ili odsustvo piroksena, melilita, ilita) procijenjena je temperatura pečenja keramika. Osim kristalnih faza, svi analizirani uzorci keramike sadrže i amorfnu anorgansku komponentu. S vanjske strane stijenki amfora nalaze se inkrustacije marinskih bentičkih zajednica (anelidi, briozoe, crvene vapnenačke alge) izgrađene od Mg-kalcita (≈ 14 mol. % $MgCO_3$) i aragonita. U nekim uzorcima Mg-kalcit je i fino disperzan u keramici, a u pukotinama dva uzorka keramike nalaze se i agregati sitnih kristalica aragonita sastava $(Ca_{0.94}Mg_{0.02}Sr_{0.04})CO_3$, Mg-kalcit i aragonit u keramici su sekundarni minerali nastali kristalizacijom u morskoj vodi. Kao sekundarne minerale neki uzorci sadrže i gips a neki analcime.

The present paper shows the results of mineralogical analysis of five ceramic samples taken from amphoras found near antique ships sunk in the Middle Adriatic. The constitutive minerals of ceramics determined in the samples are as follows: quartz, plagioclase, potassium feldspar, illite, melilite, pyroxene, calcite and hematite. According to the mineralogical composition of particular samples (presence or absence of pyroxene, melilite, illite), the baking temperature of the ceramics has been estimated. All the analysed samples, besides the crystalline phases, also contain an amorphous inorganic fraction. On the outer sides of the amphora walls there are incrustation of marine benthonic communities (annelids, bryozoans, coralline calcareous algae) built up of Mg-calcite (≈ 14 molar % of $MgCO_3$) and aragonite. In some samples Mg-calcite is also finely dispersed in the ceramics, while in cracks of two ceramic samples there are aggregates small aragonite crystallites, with composition $(Ca_{0.94}Mg_{0.02}Sr_{0.04})CO_3$. Mg-calcite and aragonite in the ceramics are the secondary minerals formed by crystallization in the sea water. Additionally, some samples contain either gypsum or analcime as secondary minerals.

1. UVOD

Jedna smo od rijetkih zemalja koja u dubinama voda mora krije amfore, predmete izuzetne kulturno-povijesne vrijednosti. Za razliku od ostalih arheološki vrijednih keramičkih predmeta, amfore su služile kao ambalaža za brodski prijevoz robe. Stoga su one značajne arheolozima i povjesničarima kao izvori za proučavanje antičkih trgovačkih putova i rasprostranjenost antičke agrarne ekonomije. Međutim, o mineraloškim karakteristikama keramike amfora i općenito o antičkoj keramici ima malo podataka u literaturi. Nedavno smo utvrdili porijeklo i sastav sirovine te temperaturu pečenja nekoliko uzoraka keramike iz antičke Salone (CRNKOVIĆ i dr., 1991). U ovom članku prikazat ćemo rezultate mineraloških analiza pet uzoraka keramike amfora koje su pronađene u podmorju srednjeg Jadrana. Uzorke smo dobili od Republičkog Zavoda za zaštitu spomenika kulture, Zagreb. U toj ustanovi načinjena je i arheološka obrada spomenutog materijala. Uzorci su označeni brojevima 13a, 13b, 17a, 17b i 22.

2. OPIS NALAZIŠTA

Uzorci 13a i 13b pronađeni su pokraj otočića Saplun

nedaleko otoka Lastova. Lokalit se nalazi na prijelazu kamenitog dna u pjeskovito, na dubini od 36 do 42 m. Arheološka ispitivanja pokazuju da amfore s tog lokaliteta datiraju s kraja 2. st. pr.n.e., a predstavljaju teret potopljenog antičkog broda. Amfore pripadaju tipu Lamboglia 2, a pretpostavlja se da su porijeklom iz južne Italije (Apulija ili Kalabrija) (RADIĆ, 1988).

Uzorci 17a i 17b pronađeni su u uvali Vela Svitnja otoka Visa. Lokalit se nalazi na dubini od 30 do 35 m. Amfore s tog lokaliteta predstavljaju teret potopljenog antičkog broda, a datiraju s kraja 2./početka 1.st.pr.n.e. Pretpostavlja se da su porijeklom iz južne Italije, a pripadaju tipu Lamboglia 2 (CAMBI, 1977).

Uzorak 22 pronađen je na dubini od 30 m u uvali Veli Porat otočića Šćedro nedaleko otoka Hvara. Amfore s toga lokaliteta datiraju iz 1.st.pr.n.e., a pretpostavlja se da su porijeklom iz južne Italije (ORLIĆ i JURIŠIĆ, 1983).

3. MINERALOŠKA ISPITIVANJA

Uzorke keramike amfora analizirali smo pomoću optičkog mikroskopa, primjenom rendgenske difrakcije na prahu, termički (DTA, TG i DTG), klasičnim kemijskim metodama i primjenom atomske apsorpcije.

U radu su za minerale upotrebljeni ovi simboli:

¹ Rudarsko-geološko-naftni fakultet, Zagreb, Pierottijeva 6

² Institut "Ruđer Bošković", Zagreb, Bijenička 54

A - analcim	I - ilit
Ar - aragonit	K - kalijski feldspat
C - kalcit	M - melilit
C' - Mg-kalcit	P - plagioklas
D - piroksen (diopsid?)	Q - kvarc
G - gips	X - neidentificirani mineral
H - hematit	

3.1 UZORAK 13a

Uzorak je dio tijela amfore a na njemu se makroskopski mogu uočiti tri sloja (Tabla I, sl. 1 i 2).

VANJSKI SLOJ (uzorak 13a/1) predstavlja sivo-bijelu koricu debljine do 3 mm. Korica se prema odredbi dr. Ivana Gušića sastoji od cjevčica anelida (rod *Spirorbis*), briozoa i crvenih vapnenačkih algi. Korica je nastala hvatanjem organizama na površinu amfore na morskome dnu. Primjenom rendgenske difrakcije utvrđeno je da se ova korica sastoji od Mg-kalcita $d_{104} = 2,990 \text{ \AA}$, aragonita i vrlo malo kvarca. Mikroskopska slika kontakta vanjskog sloja (vapnenački mikrit) i keramike amfore prikazana je na Tabli II, sl. 1.

SREDNJI SLOJ (uzorak 13a/2) debeo je oko 1 cm a predstavlja keramiku neujednačene ciglasto crvene boje. U pukotinama tog sloja ponegdje nalaze se agregati sitnih igličastih kristala aragonita. Duljina kristala manja je od 0,5 mm a boja im je mliječno bijela (Tabla I, sl.3).

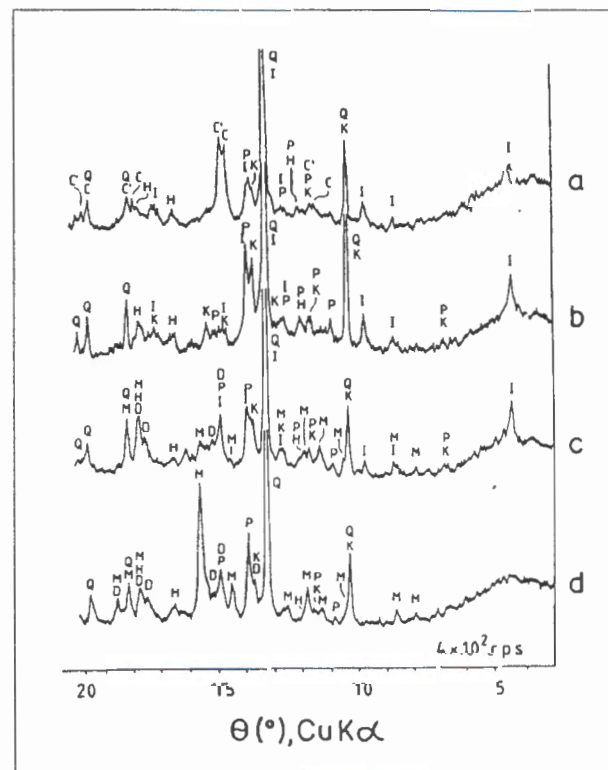
U mikroskopskom izbrusku motrimo vrlo sitna zrna kvarca, rjeđe feldspata, promjera do $20 \mu\text{m}$, uklopljena u kriptokristalnu osnovu. Opažaju se i sitne nakupine kalcita uz pukotine u keramici.

Difrakcijska slika praha originalnog uzorka keramike (uzorak 13a/2) prikazana je na sl. 1a. Od kristalnih faza uzorak sadrži oko 10 mas. % kvarca, ukupno oko 10 mas. % kalcita i Mg-kalcita, malo plagioklasa, kalijskog feldspata i hematita i tinjčasti mineral, vjerojatno dehidroksilirani ilit. Tretiranjem uzorka razr. HCl (pH=3) otopljeno je ≈ 38 mas. % uzorka, nekoliko puta više nego što je ukupni udio karbonata. Važno je napomenuti da je tretiranje kiselinom prekinuto odmah nakon otapanja karbonata. Parcijalnom kemijskom analizom filtrata utvrđeno je da je otopljeno (mas. %): 1,40 SiO_2 , 4,72 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, 0,08 Fe_2O_3 , 4,26 MgO i 10,74 CaO . Budući da uzorak osim kalcita i Mg-kalcita ne sadrži druge topive kristalne faze, slijedi da se navedene otopljenne komponente (osim oko 5 mas. % CaO i vrlo malo MgO , što se odnosi na karbonate) nalaze u amorfnoj tvari. Kako je ukupni udio kristalnih faza manji od 60 mas. % slijedi da uzorak sadrži značajni udio amorfne komponente.

Vidi se iz sl. 1a-b da uzorak keramike sadrži i ilit. Znači da je temperatura pečenja keramike bila niža od temperature dezintegracije ilita. Komadić keramike (ne prah) žaren je po tri sata na 800°C i 850°C i snimljene su difrakcijske slike žarenog uzorka (sl. 1c-d). Vidi se iz sl. 1c da ilit na temperaturi 800°C nije razoren. Međutim, na difrakcijskoj slici opažaju se i vrlo slabe

linije piroksena i melilita - produkata reakcije fino disperznog kalcita i silikata, slično kao i u uzorcima keramike iz antičke Salone (CRNKOVIĆ i dr., 1991). Na difrakcijskoj slici uzorka žarenog na 850°C (sl. 1d) linije ova dva minerala su jače i bolje definirane. Međutim, ne opažaju se linije ilita, tj. ilit je žarenjem na temperaturi 850°C razoren.

Sl. 2a prikazuje termoanalitičke krivulje netopivog ostatka uzorka 13a/2 u kojem je, u odnosu na originalni uzorak, udio ilita povećan. Međutim, na DTA i TG



Slika 1 Rendgenske difrakcijske slike praha uzorka keramike 13a/2: a - originalni uzorak; b - netopivi ostatak; c - d - komadić keramike (ne prah) žaren 3 sata na 800°C (c) i 850°C (d).

Fig. 1 X-ray diffraction powder patterns of the ceramic sample 13a/2: a - original sample; b - insoluble residue; c - d - piece of the ceramic (not the powder) heated for 3 hours at 800°C (c) and 850°C (d).

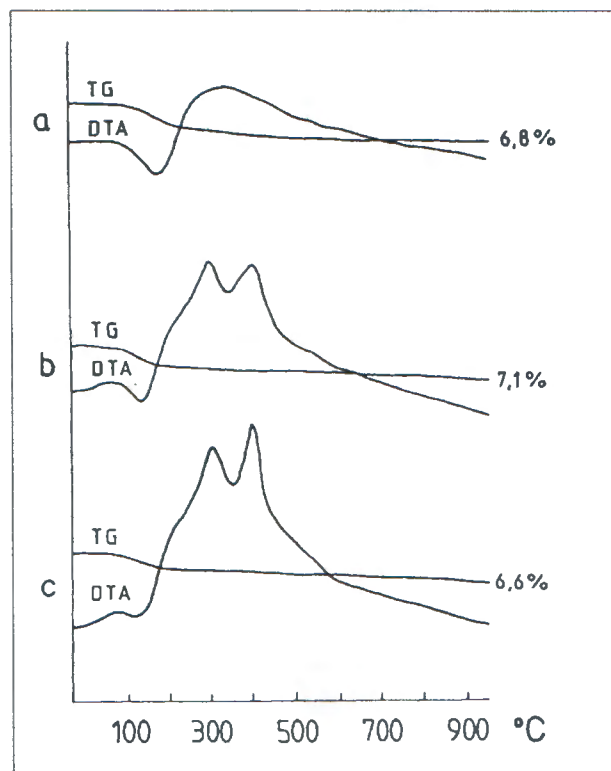
krivulji ne opažaju se efekti koji bi odgovarali dehidroksilaciji ilita.

Na osnovi izloženog slijedi da je temperatura pečenja keramike bila niža od 800°C (keramika ne sadrži piroksen i melilit), no viša od temperature dehidroksilacije ilita.

UNUTARNJI, TAMNOSIVI SLOJ (uzorak 13a/3) debljine je 2 do 3 mm. Prema difrakcijskim slikama praha mineralni sastav ovog uzorka i uzorka 13a/2 praktički je isti. Stoga smo pretpostavili da tamnosiva boja unutarnjeg sloja potječe od organske tvari. To je potvrđeno termičkom analizom. Uzorak je tretiran razr. HCl (pH ≈ 2) pri čemu je otopljeno ≈ 50 mas. % uzorka. Termoanalitičke krivulje dobivenog netopivog ostatka prikazane su na sl. 2b. Nakon endotermnog efekta koji odgovara dehidraciji, DTA krivulja pokazuje dva

egzotermna efekta s vrhovima kod $\approx 300^\circ\text{C}$ i $\approx 400^\circ\text{C}$, koji odgovaraju oksidaciji organske tvari. Međutim, ovi egzo-termni efekti praćeni su vrlo malim gubicima mase na TG krivulji.

Gubitak mase netopivog ostatka u intervalu od 200°C do 950°C iznosi 2,9 %. Slijedi da je udio organske komponente u uzorku 13a/3 malen, manji od 1,5 mas. %



Slika 2. Termoanalitičke krivulje netopivih ostataka uzoraka 13a/2(a), 13/3(b) and 22/2(c).
Fig. 2. Thermoanalytical curves of insoluble residues of the samples 13a/2(a), 13a/3(b) and 22/2(c).

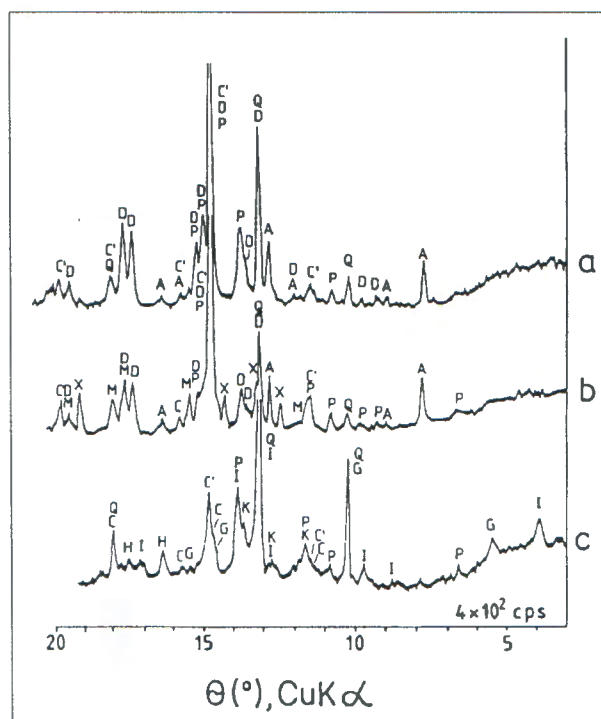
3.2 UZORAK 13b

Uzorak je dio tijela amfore debeo oko 1,2 cm (Tabla I, sl. 4). Keramika je prljavo bijele boje. S vanjske strane keramika je prekrivena vrlo tankim nešto svjetlijim slojem koji je nastao hvatanjem crvenih vapnenačkih algi i briozoa iz skupine *Cheilostomata* na tijelo amfore (odredio dr. IVAN GUŠIĆ). Po mineralnom sastavu ovaj tanki sloj predstavlja smjesu Mg-kalcita, aragonita i vrlo malo kvarca.

Pomoću mikroskopa u keramici su određeni kvarc, plagioklas, kalcit i piroksen. Zrna kvarca su nepravilnog oblika, promjera do $70\ \mu\text{m}$. Kalcit djelomično ispunjava šupljine u keramici (Tabla II, sl. 2). Piroksen se odlikuje kalvašću i sivom interferencijskom bojom (Tabla II, sl. 3).

Difrakcijska slika praha originalnog uzorka keramike prikazana je na sl. 3a. Vidi se iz sl. 3a da uzorak sadrži Mg-kalcit, piroksen (dipsid?), plagioklas, analcim i kvarc. Linije piroksena su jake i relativno dobro definirane što prema rezultatima naših ranijih istraživanja

(CRNKOVIĆ i dr., 1991) ukazuje na temperaturu pečenja veću od 900°C . Mg-kalcit i analcim u keramici su sekundarni minerali nastali za vrijeme ležanja keramike na morskom dnu.



Slika 3. Rendgenske difrakcijske slike praha uzoraka keramike 13b(a), 17b(b) and 22/2(c).
Fig. 3. X-ray diffraction powder patterns of the ceramic samples 13b(a), 17b(b) and 22/2(c).

Između analiziranih uzoraka jedino keramika 13b od karbonata sadrži samo Mg-kalcit. Stoga je ovaj uzorak keramike odabran da se odredi kemijski sastav Mg-kalcita. Uzorak je tretiran razr. HCl ($\text{pH}\approx 3$) i dobiveno je 61,6 mas. % netopivog ostatka. Kemijski sastav originalnog uzorka i netopivog ostatka određen metodom klasične kemijske analize prikazan je u tablici 1. Iz podataka za originalni uzorak i za netopivi ostatak (stupci 1 i 2 u tablici 1) izračunati su udjeli pojedinih komponenata otopljeni tretiranjem uzorka razr. HCl (tablica 1, stupac 3). Ove izračunate vrijednosti ne razlikuju se bitno od vrijednosti dobivenih analizom filtrata (otopljeni dio uzorka) primjenom atomske apsorpcije (tablica 1, stupac 4). U stupcu 4 tablice 1 nalazi se i podatak za otopljeni silicij, određen gravimetrijski. Međutim, molarni omjer otopljenih Ca i Mg prema podacima u tablici 1 bitno je manji nego što se očekuje za Mg-kalcit prema rendgenografskim podacima. Osim toga, uz Ca i Mg otopljeno je i znatno Al, Si i Na. Stoga se samo prema podacima u tablici 1 nije mogao odrediti sastav i udio Mg-kalcita u uzorku. Međutim, vidi se iz tablice 1 da su udjeli otopljenih Fe, Mn, Zn, Ni i Sr praktički zanemarivi. Slijedi da Mg-kalcit od kationa sadrži praktički samo Ca i Mg, dakle postoji linearna ovisnost između sastava i kristalografskih parametara Mg-kalcita. Vrijednost međumrežnog razmaka $d(104)$ Mg-kalcita u ovom uzorku keramike iznosi $2,992\ \text{Å}$, gotovo isto

TABLICA - TABLE 1.				
Kemijski sastav uzorka keramike 13b (mas. postoci)				
Chemical composition of ceramic sample 13b (weight percentage)				
	1	2	3	4
	Originalni uzorak Original sample	Netopivi ostatak Insoluble residue	Otopljeno u razr.HCL(pH=3) Dissolved in dilute HCl(pH=3)	Otopljeno u razr.HCL(pH=3) Dissolved in dilute HCl(pH=3)
SiO ₂	32,64	51,80	0,73	1,08
Al ₂ O ₃ +				
TiO ₂	16,50	22,76	2,48	3,01
Fe ₂ O ₃ *	1,35	2,14	0,03	0,04
CaO	24,49	15,21	15,12	14,21
MgO	6,36	4,69	3,47	3,58
MnO				0,04
ZnO				0,005
NiO				0,01
SrO				0,01
PbO				tr.
Na ₂ O	2,96	2,19	1,61	
K ₂ O	0,77	1,20	0,03	
H ₂ O ¹⁹⁵	0,70	0,35	0,48	
Gub.žar.				
L.ol.	15,21	0,49	14,91	
	100,98	100,83		

- 1i2 određeno klasičnom kemijskom analizom
determined by classical chemical analysis
- 3 izračunato iz podataka navedenim u stupcima 1 i 2
calculated from the data quoted in the columns 1 and 2
- 4 određeno u filtratu atomskom apsorpcijskom spektrometrijom
osim Si koji je određen gravimetrijski
determined in the filtrate by means of atomic absorption
spectroscopy except Si which was determined gravimetri-
cally
- * ukupno Fe izraženo kao Fe₂O₃
total Fe expressed as Fe₂O₃

kao i za Mg-kalcit u koricama uzoraka 13a i 13b. Prema ovoj vrijednosti međumrežnog razmaka a u skladu s GOLDSMITH & GRAF (1958), Mg-kalcit u uzorku 13b sadrži 14 mol. % MgCO₃. Udio Mg-kalcita u keramici 13b određen je na dva načina: po termoanalitičkim krivuljama i kalcimetrijom. U oba slučaja dobivena je ista vrijednost, tj. približno 24 mas. %.

Tretiranjem razr. HCl otopljeno je 38,4 mas % originalnog uzorka keramike. Uzimajući u obzir sastav Mg-kalcita i njegov udio, slijedi prema podacima u tablici 1 da preostalih 14,4 mas. % otopljenog uzorka predstavljaju Si, Al, Ca, Mg, Na i dio uzorka izražen kao gubitak žarenjem. Ovih 14,4 mas. % uzorka odnosi se uglavnom na amorfnu tvar.

3.3. UZORAK 17a

Uzorak je dio tijela amfore. Na uzorku se opažaju tri sloja. Srednji, tamnosmeđi sloj, debljine oko 0,6 cm, nalazi se između dva svjetlija sloja debljine oko 0,5 cm. Mineralni sastav srednjeg sloja određen primjenom rendgenske difrakcije je ovaj: kvarc, piroksen, kalcit, kalijski feldspat i plagioklas. Svjetliji slojevi osim nabrojanih minerala sadrže još Mg-kalcit i gips. Uzorak sadrži i znatnu količinu amorfne tvari.

Mg - kalcit i gips nastali su za vrijeme ležanja keramike na morskom dnu. Kalcit sadržavala je keramika vjerojatno i prije nego što je dospjela u more. Naime, sirovina za keramiku mogla je sadržavati krupnije čestice kalcita (vapnenca) čime je praktički bilo onemogućeno reagiranje ovog kalcita i silikata prilikom pečenja. Pečenjem te kasnijim vlaženjem i sušenjem keramike u takvom slučaju nastaju preobrazbe (CRNKOVIĆ i dr., 1991): kalcit → CaO → Ca(OH)₂ → kalcit.

3.4 UZORAK 17b

Uzorak predstavlja dio šiljka amfore. Keramika je svjetlosiveboje a u pukotinama keramike nalaze se djelomično prozirne nakupine sitnih kristalića aragonita (Tabla I, sl. 5 i Tabla II, sl.4). Keramika je s vanjske strane prekrivena tankom koricom koju prema odredbi dr. Ivana Gušića izgrađuju anelidi (rod Serpula), kolonije briozoa iz skupine Cheilostomata i crvene vapnenačke alge.

Rendgenska difrakcijska slika praha uzorka keramike prikazana je na sl. 3b. Uzorak sadrži piroksen, Mg-kalcit, melilit, amorfnu tvar, plagioklas, analcim, vrlo malo kvarca i mineral koji nismo mogli identificirati. Za razliku od prethodnih ova keramika sadrži i melilit. Pretpostavljamo da je u sirovini za ovu keramiku bilo dovoljno fino disperznog kalcita za tvorbu melilita.

TABLICA - TABLE 2.	
Kemijski sastav aragonita iz uzorka 17b određen primjenom atomske apsorpcijske spektrometrije	
Chemical composition of aragonite from the sample 17b determined by means of atomic absorption spectrometry	
CaO	51,58 %
MgO	0,83 %
SrO	4,31 %
Mn	79 ppm
Zn	9 ppm
Ni	4 ppm
Co	20 ppm
Pb	1 ppm

Iz pukotina u keramici izdvojeni su kristalići aragonita. Primjenom atomske apsorpcije određen je kemijski sastav izdvojenih kristalića (tablica 2) iz čega slijedi ova formula aragonita:



3.5 UZORAK 22

Na uzorku 22 opažaju se dva sloja: sloj neujednačene ciglasto crvene boje, debeo oko 1 cm (uzorak 22/1) i tamnosivi sloj debljine oko 2 mm (uzorak 22/2). Na tamnosivom sloju nalaze se ostaci vapnenačkih algi (Tabla I, sl. 6).

U mikroskopskim izbruscima oba sloja opažamo vrlo sitna zrna kvarca, rjeđe feldspata (promjer zrna do 20 μm), uklopljena u kriptokristalnu osnovu.

Primjenom rendgenske difrakcije određeni su u uzorcima oba sloja kvarc, ilit, plagioklas, kalijski feldspat, hematit, kalcit i Mg-kalcit. Uzorak 22/2 (tamnosivi sloj) sadrži i malo gipsa. Difrakcijska slika praha ovog uzorka prikazana je na sl. 3c. Uzorci su tretirani razr. HCl (pH 2-3) i u oba slučaja otopljeno je ≈ 45 mas. % uzorka. S obzirom da udio karbonata (odnosno karbonata i gipsa u uzorku 22/2) ne prelazi 20 mas. %, otopljeni dio uzorka odnosi se većim dijelom na amorfnu tvar.

Pretpostavili smo da tamnosiva boja uzorka 22/2 potječe od organske tvari, slično kao i kod uzorka 13a/3. To je potvrđeno termičkom analizom. Vidi se iz sl. 3b-c da su termoanalitičke krivulje netopivih ostataka uzorka 13a/3 i 22/2 praktički identične. I u uzorku 22/2 udio organske tvari je malen, manji od 1,5 mas. %.

Po vanjskom izgledu, mikrofiziografskim karakteristikama, mineralnom sastavu (ne uzimajući u obzir sekundarni gips u uzorku 22/2) i po sadržaju organske tvari keramike 13a i 22 vrlo su slične. Keramika 22 ne sadrži piroksen i melilit a sadrži ilit te je temperatura pečenja ove keramike, slično kao i kod keramike 13a, vjerojatno bila niža od 800°C.

4. ZAKLJUČAK

Rezultati provedenih mineraloških analiza pokazuju da između uzoraka keramike amfora s istog lokaliteta postoje bitne razlike. S druge strane, utvrđeno je da su keramike amfora različite datacije, pronađene na dva različita lokaliteta, praktički i identične.

Keramika amfore 13a (lokalitet: Saplun; datacija: kraj 2.st.pr.n.e.) i keramika amfore 22 (lokalitet: Šćedro; datacija: 1.st.pr.n.e.) identične su po vanjskom izgledu, mikrofiziografskim značajkama, mineralnom sastavu (ne uzimajući u obzir sekundarne minerale), udjelima amorfne anorganske komponente i udjelima (a vjerojatno i vrsti) amorfne organske komponente. Temperatura pečenja obje keramike niža je od 800°C. Nameće se zaključak da su ove dvije amfore proizvedene od iste sirovine u istoj keramičkoj radionici. Organska tvar (smola?) vjerojatno je predstavljala impregnaciju unutrašnjih stijenki amfora.

Keramike amfora 13a i 13b (lokalitet: Saplun) bitno su različite. Dok je temperatura pečenja keramike 13a bila niža od 800°C (prisutan ilit, odsutan piroksen), jake i dobro definirane linije piroksena na difrakcijskoj slici praha keramike 13b ukazuju na temperaturu pečenja vjerojatno višu od 900°C. Razlikuju se po vanjskom izgledu i po mineralnom sastavu i keramike amfora 17a i 17b s lokaliteta Vela Svitnja. Keramika 17a sadrži između ostalih minerala piroksen, dosta kvarca, kalijski feldspat i kalcit. Keramika 17b između ostalih minerala sadrži piroksen ali i melilit. Ne sadrži kalijski feldspat i kalcit a udio kvarca vrlo je malen. Ove razlike ukazuju na razlike u mineralnom sastavu sirovina za keramiku. Piroksen i melilit u keramici nastali su prilikom pečenja kao produkti reakcija u čvrstom stanju između kalcita i silikata.

Neki uzorci keramike (13a, 17a i 22) sadrže i kalcit. Kalcit vjerojatno se nalazio u keramici i prije nego što je ona dospjela u more.

Svi uzorci keramike sadrže amorfnu anorgansku tvar, topivu u razr. HCl. Ova amorfna tvar sadrži Si, Al, Ca, Mg i Na a sadrži i komponentu koju uzorak otpušta prilikom zagrijavanja.

S vanjske strane stijenki amfora nalaze se inkrustacije marinskih bentičkih zajednica (anelidi, briozoe, crvene vapnenačke alge) izgrađene od Mg-kalcita, aragonita i vrlo malo kvarca. U uzorcima keramike Mg-kalcit djelomično ispunjava šupljine ili je fino disperzan u keramici. Mg-kalcit sadrži ≈ 14 mol.% $MgCO_3$. Isti udio $MgCO_3$ u Mg-kalcitu utvrđen je i u vapnenačkim algama s raznih lokaliteta u Jadranu (POPOVIĆ, usmeno priopćenje).

Osim Mg-kalcita uzorci keramike sadrže i druge sekundarne minerale koji su nastali za vrijeme ležanja keramike na morskom dnu. To su aragonit (uzorci 13a i 17b), analcim (uzorci 13b i 17b) i gips (uzorci 17a i 22).

Aragonit se nalazi u obliku vrlo sitnih igličastih kristalića u pukotinama keramika. Osim Ca, aragonit sadrži i malo Mg i znatan udio Sr. Udjeli Mn, Zn, Ni, Co i Pb u aragonitu, koji su također određeni, praktički su zanemarivi.

ZAHVALA

Zahvaljujemo se Republičkom Zavodu za zaštitu spomenika kulture, Zagreb, na ustupljenim uzorcima keramike. Zahvaljujemo se dr. IVANU GUŠIĆU na odredbi bentičkih zajednica u koricama uzoraka keramike amfora. Zahvaljujemo se također i ing. SLOBODANU MIKI za načinjene analize primjenom atomske apsorpcije.

5. LITERATURA

- CRNKOVIĆ, B., SLOVENEK, D. & SOKAČ, A. (1991): The ceramics from the antique city of Salona near Split (Yugoslavia). - Arheološki radovi i rasprave, Zagreb (u tisku).
- GOLDSMITH, J.R. & GRAF, D.L. (1958): Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. - Am. Mineral., 43, 84 - 101, Washington.
- Neobjavljeni radovi (Unpublished studies)
- CAMBI, N. (1977): Vela Svitnja. U: Izvještaji o zaštitnim arheološkim istraživanjima. Arhiv Republičkog Zavoda za zaštitu spomenika kulture, Zagreb.
- ORLIĆ, M. i JURIŠIĆ, M. (1983): Šćedro. U: Izvještaji o zaštitnim arheološkim istraživanjima. Arhiv Republičkog Zavoda za zaštitu spomenika kulture, Zagreb.
- RADIĆ, I. (1988): Saplun. U: Izvještaji o zaštitnim arheološkim istraživanjima. Arhiv Republičkog Zavoda za zaštitu spomenika kulture, Zagreb.

MINERALOGICAL CHARACTERISTICS OF AMPHORAS FROM THE MIDDLE ADRIATIC

D. Slovenac, I. Sondi and B. Crnković

Mineralogical analysis was performed on five ceramic samples taken from amphoras found near antique ships sunk in the Middle Adriatic. The samples were received from the Republički Zavod za zaštitu spomenika kulture (The Republic Department for protection of cultural monuments), Zagreb. An archaeological study of the samples was done in this Institution. The samples were as follows:

SAMPLE No.	LOCALITY	AGE	SUPPOSED ORIGIN
13a, 13b	Islet Saprun near the Lastotovo island, depth 36 to 40 m.	the end of the 2nd century BC	Southern Italy
17a, 17b	Vela Svitnja Bay, isladnd of Vis, depth 30 to 35 m.	the end of the 2nd/the beginning of the 1st century BC	Southern Italy
22	Veliki Porat Bay, islet Šćedro, near the Hvar island, depth 30 m.	the 1st century BC	Southern Italy

The following analytical methods were performed: optical microscopy, X-ray powder diffraction, thermal analyses (DTA, TG, DTG), classical chemical analysis, atomic absorption spectroscopy.

The mineral were denoted as follows:

A - analcime	I - illite
Ar - aragonite	K - potassium feldspar
C - calcite	M - melilite
C' - Mg-calcite	P - plagioclase
D - pyroxene (diopside?)	Q - quartz
G - gypsum	X - unidentified mineral
H - hematite	

On the outer sides of the amphora walls there are

incrustations of marine benthonic communities (annelids, bryozoans, coralline calcareous algae) composed of Mg-calcite, aragonite and small fractions of quartz (Plate I, Figs. 1, 2, 4, 6; Plate II, Fig. 1). However, Mg-calcite partially also fills cavities in the ceramics (Plate II, Fig. 2) or it is finely dispersed in the ceramics. Mg-calcite contains approximately 14 molar % of $MgCO_3$.

Beside Mg-calcite, the ceramic samples also contain other secondary minerals, formed in the sea water. These are aragonite (samples 13a, 17a; Plate I, Figs. 3 and 5; Plate II, Fig. 4), analcime (samples 13b, 17b) and gypsum (samples 17a, 22). The chemical composition of aragonite in the sample 17b is given in Table 2, and on the basis of these data the following formula of aragonite can be supposed:

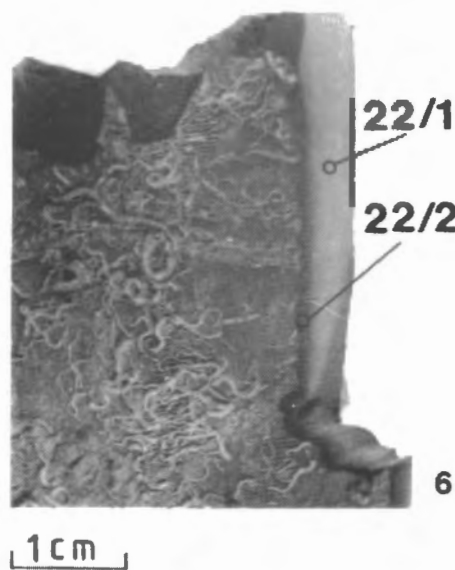
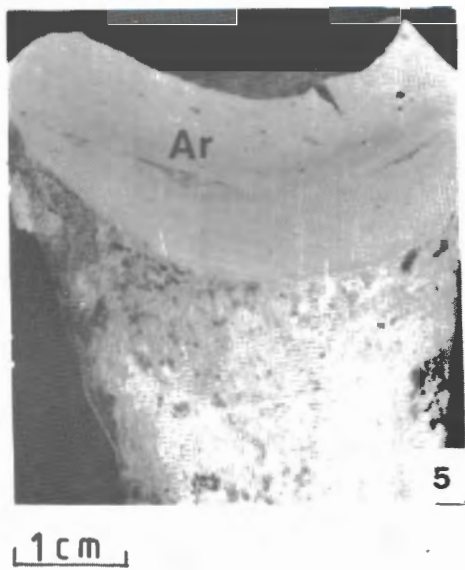
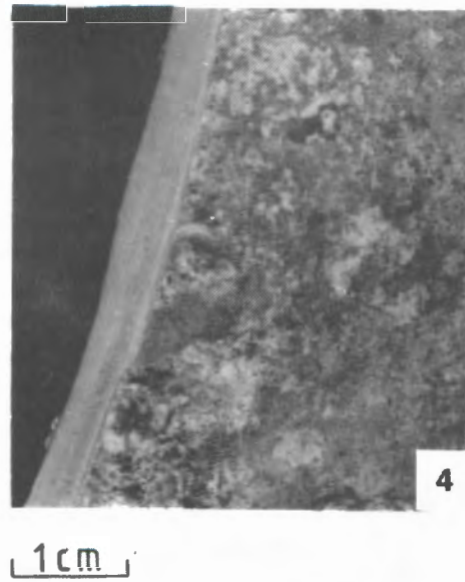
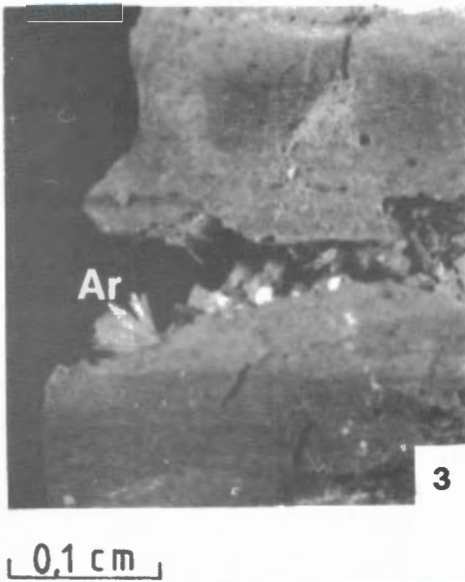
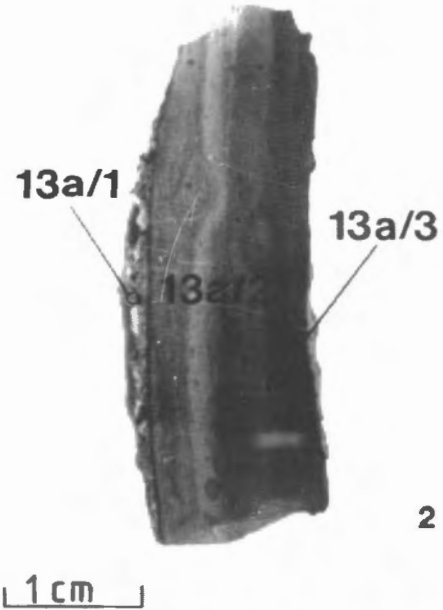


The results of the performed analyses show that there are essential differences between the amphora ceramic samples found at the same locality. On the other hand, it has been found that the amphora ceramic samples, found at two different localities and of different age, are practically identical.

The amphora ceramics NO. 13a (locality: Saprun; age: the end of the 2nd century BC) and the amphora ceramics NO. 22 (locality: Šćedro; age: the 1st century BC) are identical by appearance and they have the same microscopic characteristics, mineralogical composition (taking no notice of secondary minerals) and the fractions of inorganic and organic amorphous components. Both samples contain dehydroxylated illite, and do not contain crystalline products, such as pyroxene or melilite, which otherwise can be formed during baking of the ceramics (Figs. 1, 2a, 3c). This fact proves that the baking temperature was smaller than 800°C. In the inner sides of the amphora walls there is a dark-gray layer about 2 mm thick (Plate I, Figs. 1,

TABLA - PLATE I

- Dio tijela amfore (uzorak 13a).
A piece of the amphora body (sample 13a).
- Poprečni presjek stijenske tijela amfore (uzorak 13a).
Transversal cross-section of the amphora body (sample 13a).
- Kristali aragonita (Ar) u pukotini keramike (uzorak 13a).
Aragonite crystals (Ar) in the crack of ceramics (sample 13a).
- Dio tijela amfore (uzorak 13b).
A piece of the amphora body (sample 13b).
- Šiljak amfore (uzorak 17b). Na prelomu vide se pukotine ispunjene aragonitom (Ar).
The bottom sharp end of the amphora (sample 17b). Cracks filled with aragonite can be seen in the fracture.
- Dio tijela amfore (uzorak 22).
A piece of the amphora body (sample 22).



2, 6). This dark-grey layer contains, in both ceramic samples, a small fraction of organic substance (Figs. 2b-c). The inner sides of the amphora walls were most probably impregnated by that organic substance. One may come to a conclusion that both amphoras were produced in the same ceramic workshop.

The ceramics of amphoras 13a and 13b (locality: Sapljun) are quite different. While the baking temperature of the ceramics 13a was lower than 800°C, the baking temperature of the ceramics 13b was probably higher than 900°C. The latter statement is supported by strong and well defined diffraction lines of pyroxene in the diffraction pattern of the sample 13b (Fig. 3a). The ceramic samples 17a and 17 b (locality: Vela Svitnja) also differ from each other, in appearance and in mineralogi-

cal composition. The ceramics 17a contains, beside other minerals, pyroxene, a fraction of quartz, potassium feldspar and calcite. The ceramics 17b contains, beside other minerals, pyroxene and also melilite. It does not contain potassium feldspar and calcite, while the fraction of quartz is small. Such differences point out that the different raw materials were used in the amphora production.

Some ceramic samples (13a, 17a, 22) contain also calcite. It was probably present in the raw material used in the amphora production.

All the ceramic samples contain an amorphous inorganic substance, soluble in diluted HCl (pH≈3). This substance contains Si, Al, Ca, Mg and Na, as well as a component released from the sample when (it is) heated.

TABLA - PLATE II

1. Kontakt vapnenačkog mikrita i keramike amfore (uzorak 13a); N+.
Contact of calcareous micrite and ceramics (sample 13a); N+.
2. Šupljine u keramici djelomično ispunjene Mg-kalcitom (uzorak 13b); N+.
Cavities in the ceramics partially filled with Mg-calcite (sample 13b); N+.
3. Piroksen u matriksu keramike (uzorak 13b); N+.
Pyroxene in the matrix of ceramics (sample 13b); N+.
4. Aragonit u pukotini keramike (uzorak 17b); N+.
Aragonite in the crack of ceramics (sample 17b); N+.
5. Zrna kvarca, plagioklasa i piroksena u matriksu keramike (uzorak 17b); N+.
Grains of quartz, plagioclase and pyroxene in the matrix of ceramics (sample 17b); N+.
6. Zrna kvarca i feldspata u matriksu keramike (uzorak 22); N+.
Grains of quartz and feldspar in the matrix of ceramics (sample 22); N+.