

A Fe(II)/Fe(III) ARÁNY MEGHATÁROZÁSA EPR SPEKTROSKÓPIAI ÚTON MAROSVÉCSI (BRÂNCOVENEȘTI), MIKHÁZI (CĂLUGĂRENI) ÉS FELSŐRÉPAI (VĂTAVA) RÓMAI KORI VASSALAKOKBAN

EPR SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE Fe(II)/Fe(III) RATIO IN ROMAN SLAGS FROM BRÂNCOVENEȘTI (MAROSVÉCS), CĂLUGĂRENI (MIKHÁZA) AND VĂTAVA (FELSŐRÉPA), ROMANIA

Bitay Enikő¹, Kacsó Irén², Toloman Dana², Pánczél Szilamér³, Veress Erzsébet⁴

¹*Sapientia Hungarian University of Transylvania, Faculty of Technical and Human Sciences, OP 9 CP 4, 540485, Tîrgu Mureș, Romania, Tel.+40-751-016063, ebitay@ms.sapientia.ro*

²*National Institute for Research and Development of Isotopic and Molecular Technologies INCDTIM, OP 5 CP 700, 400293, Cluj, Romania, Tel.+40-745-645670, iren.kacso@gmail.com*

³*Mureș County Museum,.8 Mărăști str., 540328, Tîrgu Mureș, Romania, Tel +40-721-487661, pszilamer@yahoo.com*

⁴*Transylvanian Museum Society, OP 1 CP 191, 400750, Cluj, Romania, Tel. +40-743-119275, veresserzsebet@gmail.com*

Abstract

The Fe(II)/Fe(III) ratio constitutes a significant parameter of the archaeological iron slags. It facilitates the samples classification in smelting and/or smithing slags and characterizes the redox conditions during the iron smelting and processing. After a short outline of the investigated samples our paper presents the preliminary results obtained regarding the Fe(II)/Fe(III) ratio of the selected slag samples obtained by the EPR spectroscopic method proposed.

Keywords: *Archaeometric iron slags, EPR spectroscopy, Fe(II)/Fe(III) ratio*

Összefoglalás

A Fe(II)/Fe(III) arány a régészeti vassalalakok egyik fontos jellemzője. Ismerete megkönnyíti a leletek bucavasgyártáshoz (kohósalak) vagy feldolgozáshoz (kovácssalak) kapcsolását. A vizsgált vassalalakok rövid jellemzése után a dolgozat ismerteti a javasolt EPR spektroszkópiai módszerrel a Fe(II)/Fe(III) arányra nyert előzetes eredményeinket

Kulcsszavak: *Régészeti vassalalakok, EPR spektroszkópia, Fe(II)/Fe(III) arány*

1. Bevezető

A vassalakok közös jellemzője nagy vastartalmuk, elsősorban Fe(II)-ként, wüstitbe (FeO) és fayalitba kötve (Fe_2SiO_4). A Fe(II) egy része azonban a salak kihülése és az eltemetődés ideje alatt kisebb-nagyobb mértékben visszaoxidálódik Fe(III)-ra (hematit, Fe_2O_3 , magnetit, Fe_3O_4). Kisebb mennyiségben szinte minden salakban előfordulnak vasszemcsék is (Fe^0).

Az egyes vassalak típusok esetében a teljes vastartalomra vetített Fe(II)/Fe(III) arány jellemző módon eltérő (eltérő a Fe^0 mennyiség is, de a jelen dolgozatban erre nem térünk ki). A FeO/ Fe_2O_3 arány ismerete megkönnyíti a salakleletek tipizálását, kohósításhoz (bucasalak: folyósalak, kemencesalak, esetleg ezek átmenete) vagy feldolgozáshoz (bucaizzító kemencében az előkovácsoláskor keletkezett salak vagy kovácssalak) való társítását.

A jól átolvadt *folyósalak* sötét, sima felületű, üvegesen csillogó, nagy sűrűségű, kisebb gázbuborék zárványokkal, a részleges (re)oxidálódás következtében (barnás részek!) Fe_2O_3 tartalma elérheti a 10 %-ot. A *kemencesalak* világosabb barnás-vörös, sok kisebb-nagyobb gázbuborékkal, sűrűsége kisebb. FeO tartalma nagyrészt fayalitként lekött, Fe_2O_3 tartalma az folyósalakénál nagyobb, köszönhetően a lassú kihülés során bekövetkező nagyobb mértékű oxidációnak, és a benne maradt vasszemcsék természetes rozsdásodásának. A kovács-tűzhelyen újraizzított buca tömörítésekor kipréselt, illetve a kovácsoláskor lepattant *kovácssalakok* Fe_2O_3 tartalma a velük együtt letört vasszilánkok rozsdásodása miatt akár 30-40 % is lehet [1].

A FeO/ Fe_2O_3 arány meghatározásához szükséges a vassalak minták Fe(II) és Fe(III) tartalmának ismerete. A Fe^{2+} és Fe^{3+} külön-külön meghatározására a vassalakok

ásványi összetételéhez hasonló szilikát alapú geológiai minták esetében előbb mérik a könnyebben oldható Fe^{2+} tartalmat (titrimetriás módszerrel, vagy színes komplexként spektrofotometriásan), majd savas vagy lúgos oxidációs feltárás és oldatba vitel után Fe^{3+} -ként a teljes vasat (Fe_{tot}), végül ezek ismeretében kiszámítják a kezdeti Fe^{3+} tartalmat. A Fe_{tot} meghatározása lehetséges a körülményes mintaelőkészítést kiküszöbölő mérési módszerekkel is (XRF spektroszkópia, lézerablációs ICP-OES spektroszkópia PGAA), ezek azonban a nagyműszerek árából következően drágábbak, a megfelelő analitikai pontossághoz pedig költséges standardok használatát feltételezik

A dolgozatban javasolt EPR (Elektron Paramágneses Rezonancia) spektroszkópiai eljárás esetében az analitikai műszer szintén viszonylag nehezebben hozzáférhető, és a mérések csupán relatív, félkvantitatív Fe^{2+} és Fe^{3+} értékekhez juttatnak. A módszer azonban nem igényli drága standardok, költséges vagy veszélyes vegyszerek használatát, a mintaelőkészítés egyszerű, az eredmények pedig megfelelnek a velük szemben támasztott elvárásoknak.

2. Kísérleti rész

2.1. A javasolt módszer

Mágneses tér jelenlétében az elektronok $E = g\beta H m_s$ járulékos energiára tesznek szert ($m_s = \pm 1/2$ az elektronspin vetülete a H mágneses tér irányára, a spin tériránnyal parallel vagy antiparallel orientációjának megfelelően, β a Bohr magneton, g az elektron g -faktora). A párnélküli elektronok járulékos energiája a két orientációnak megfelelően $E_1 = 1/2 g\beta H$ és $E_2 = -1/2 g\beta H$; $\Delta E = g\beta H$. A szokásos 3400 G (340 mT) mágneses tér esetén $\Delta E = 6.32 \times 10^{-24}$ J (a hőmozgás átlagos energiája 300 K hőmérsékleten mintegy három nagyságrenddel nagyobb). *Elektronparamágneses rezonancia* lép fel, ha a rendszer

A Fe(II)/Fe(III) arány meghatározása EPR spektroszkópiai úton marosvécsi (Brâncovenesti), mikházi (Călugăreni) és felsőrépai (Vătava) római kori vassalakokban

olyan elektromágneses térbe kerülve, amelynél teljesül a $h\nu = g\beta H$ feltétel (ν a spektrométerben alkalmazott frekvencia), a két energiaállapot közötti értéknek megfelelő energiát ad le vagy vesz fel.

Az EPR-spektroszkópia alkalmas a legtöbb átmeneti- és ritkaföldfém vegyület vizsgálatára. A spektrumjelek alatti terület nagysága, illetve a jelek intenzitása analitikai (félkvantitatív) információval szolgál a vizsgált mintában levő EPR aktív speciésekről.

Az általunk javasolt analitikai módszer: a porított mintáknak elkészítettük a Fe^{3+} mennyiségeket jellemző EPR spektrumát, majd a Fe^{2+} levegőn hevítéssel való feloxidálása után megismételtük az EPR spektrumok felvételét. A FeO/Fe_2O_3 arányt a spektrumjelek intenzitását összehasonlítva számítottuk ki.

2.2. A minták vizsgálata

EPR spektroszkópiai vizsgálatra a három lelőhelyen begyűjtött salakok közül az előzetes XRF és FTIR analízis után [2] és az optikai mikroszkópos eredmények alapján a hat legnagyobb mértékben különböző mintát választottuk ki.

Az egyes salakdarabok mikroszkópos vizsgálatára Dino-Lite Edge AM4115T típusú digitális mikroszkópot és DinoCapture 2.0 képfeldolgozó programot használtunk. A vizsgálatokat a minták friss töretén végeztük, a törésfelületeket a vizsgálat előtt nem csiszoltuk le.

Az EPR spektrumok felvétele Bruker ELEXSYS E500 típusú spektrométerrel történt, az X-frekvenciatartományban (9.46 GHz), szobahőmérsékleten. A mérésekhez $0.063 \mu m$ részecskeátmérőnél finomabbra porított mintákat használtunk. A vizsgálatot minden minta esetében kétszer végeztük el: minden előkezelés nélkül, illetve hat órás, $300^\circ C$ hőmérsékleten történő hőkezelés után. A levegő jelenlétében végzett hőkezelés hőmérséklete és időtartama

elegendő volt ahhoz, hogy a minták teljes Fe^{2+} tartalma oxidálódjon.

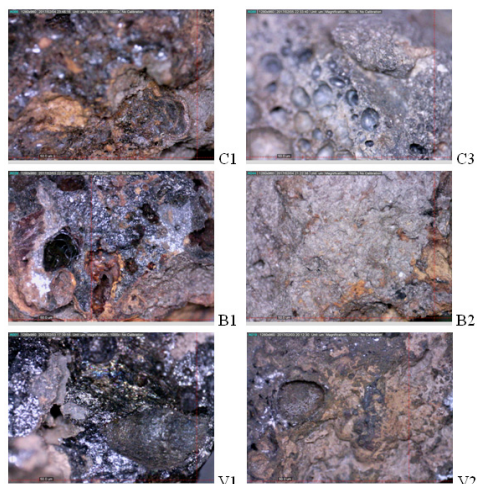
2.3. Eredmények

Az EPR spektroszkópiai módszerrel vizsgált salakok röntgenfluoreszcencia analízissel meghatározott elemi összetételét az **1. táblázat** tartalmazza.

1. táblázat. A salakminták makro- és mikroelemi összetétele (tömbi XRF mérések). [2]

	Salakminták					
	Marosvécs		B4	Mikháza		Felsőrépa
	B1	B2		C1	C3	V
Fe	276220	342819	116424	338675	66315	398613
Ca	10754	43412	16608	21297	38532	2487
Ti	2329	—	5327	—	5765	3255
Mn	1563	640	4230	1132	1245	1360
Co	910	1515	79	1117	92	2143
Ba	722	654	792	355	432	257
Sr	135	277	122	124	196	17
Pb	921	406	—	442	—	527
Zr	122	33	243	56	185	100
Mo	90	194	—	211	—	293
Bi	38	120	—	119	—	176
Rb	70	65	69	50	73	86
Zn	62	—	62	62	68	—
Cu	—	—	—	—	37	—
Br	—	35	—	22	—	46
As	—	—	22	—	—	—
Au	—	28	—	62	—	44

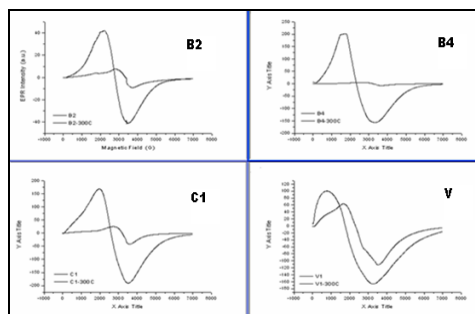
A B1, B2, C1, C3 és V mintára jellemző mikrofelveleteket az **1. ábra** mutata be.



1. ábra. A vassalak töretek mikroszkópos képe (polarizáció nélkül., nagyítás: 500x)

A mikrofelvételekről leolvasható ásványtani adatok kiértékelése folyamatban van, az eredményeket pedig szükségesnek látjuk az egyelőre részlegesen rendelkezésre álló RDX adatokkal összevetni, ezért a jelen dolgozat erre nem tér ki. A minták különbözőzése azonban így is megállapítható. A jól kristályosodott B1 és B2 mintákban könnyen azonosítható a fayalit és a wüstit fázis, jól fejlett magnetit kristályok is láthatók. A C1 és C3 mintára jellemző a fémszemcse jelenlét. A V minták egyaránt tartalmaznak fémkiválást és kevésbé jól kristályosodott magnetitet.

A B2, B4, C1 és V mintákon felvett EPR spektrumokat a 2. ábrán tettük közzé.



2. ábra. Hőkezelés nélküli és hőkezelt salámmintákon felvett EPR spektrumok.

A spektrumadatokból kinyert eredményeket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

2. táblázat. Az EPR spektrum-intenzitásokból számolt Fe^{2+}/Fe^{3+} arányok

Minta	$10^8 \cdot I_{Fe(III)}$	$10^8 \cdot I_{Fe(tot)}$	$10^8 \cdot I_{Fe(II)}$ $I_{Fe(tot)} - I_{Fe(III)}$	Fe^{II} / Fe^{III}
B1	3.30	4.13	0.83	0.252
B2	0.23	1.05	0.82	3.565
B4	0.13	4.92	4.79	36.846
C1	0.61	5.60	4.98	8.164
C3	0.75	1.79	1.04	1.387
V1	2.52	3.88	1.36	0.539

A szakirodalomban az EPR spektroszkópia gyakorlatilag nem ismert szervesetlen analitikai módszerként:

szervesetlen anyagok esetében elsősorban az EPR-aktív átmenetifém ionok koordinációs szimmetriájának vizsgálatára használják. A vas oxidációs állapotára vonatkozóan is csak néhány, főleg vastartalmú agyagok kerámiák, üvegek jellemzésével kapcsolatos adatot találtunk. [3-7]

A 2. táblázat adatainak alapján azonban megállapítható, hogy a javasolt módszer alkalmasnak bizonyult a mintákra jellemző Fe^{2+}/Fe^{3+} arány mennyiségi meghatározására.

3. Következtetések

A dolgozatban bemutatott eljárás új, kényelmesebb, a régészeti mintákból kevesebb anyagot igénylő lehetőséget teremt a vassalakkal kapcsolatos egyes technológiai kérdések tisztázására.

Szakirodalmi hivatkozások

- [1] Török B.: *Archeometallurgia*. Miskolci Egyetem, 2013, 118.
- [2] Bitay E., és mások: *Vassalak leletek a római limes erdélyi, Maros megyei szakaszáról (Marosvécs, Mikháza, Felsőrépa)*. FTIR és XRF spektroszkópiai jellemzés, *Műszaki Tudományos Közlemények*, 5, A XXI. FMTÜ, EME, Kolozsvár, 2016, 105-108.
- [3] Murphy, D.M.: *EPR spectroscopy of polycrystalline oxide systems*. In *Metal Oxide Catalysis*. WILEY-VCH, 2009, 1-50
- [4] Ionescu, C., és mások: *Insights into the EPR characteristics of heated carbonate-rich illitic clay*. *Applied Clay Science*, 97, 2014, 138-145.
- [5] Nunes, K.P., és mások: *Study of the Firing Temperature of Marajoara Archaeological Ceramics by EPR Associated to INAA Data*. *Journal of Environmental Science and Engineering*, A, 1(9A), 2012. 1108.
- [6] Bortolussi, C., és mások: *Luminescence and EPR properties of prehistoric ceramics from Al-Khiday excavation site, Sudan*. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 13(3), 2013, 81-92.
- [7] Dunaeva, E.S., és mások: *ESR spectroscopy of FeIII ions in sodium silicate glasses*. *Russian Chemical Bulletin*, 63(1), 2014, 60-63.