

A prompt-gamma aktivációs analízis alkalmazása szilikát anyagú régészeti leletek és nyersanyagaik eredetének meghatározására

KASZTOVSZKY Zsolt

*HUN-REN Energiatudományi Kutatóközpont, Energia- és Környezetbiztonsági Intézet, Budapesti Neutron Centrum
Konkoly-Thege Miklós út 29-33., 1121 Budapest, Magyarország*

1. Bevezetés

Az örökségtudomány (angolul „heritage science”) célkitűzése, tárgyi emlékeink elemzése és megőrzése a jövő nemzedékek számára, napjainkban kiemelt helyen szerepel Európa és az egész világ tudományos feladatai között. Az örökségtudomány egy szűkebb területe az archeometria, azaz a régészeti leletek vizsgálata egzakt természettudományos módszerekkel. Az archeometria egyik fő kutatási iránya a provenienciainalízis, a leletek nyersanyageredetének felkutatása. A provenienciakutatás során a régészeti leletek és összehasonlító nyersanyagminták valamilyen fizikai, kémiai tulajdonságát mérjük. A vizsgált minták lehetnek szerves (fém, ill. érc, pigment, fosszilis) vagy szerves (csont, bőr, fa, papír, textil, növényi maradvány) eredetűek. A természettudományos vizsgálatok eredményei alapján a régész, muzeológus szakemberek a tárgyak nyersanyageredetére, készítési helyére (műhelyekre) vagy a korabeli kereskedelmi viszonyokra következtethetnek. A legtöbb esetben a vizsgálat tárgya pótolhatatlan, ezért a vizsgálati módszerek közül előnyben részesítjük a roncsolást nem okozó fizikai, kémiai módszereket.

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) a sugárzásos neutronbefogáson, az (n,γ) reakción alapuló nukleáris elemvizsgáló módszer¹. A magfizikai jelenséget már az 1930-as években felfedezték², az első elemvizsgáló kísérleteket azonban csak az 1960-as évek végén, az 1970-es évek elején végezték el Saclay-ben, Grenoble-ban, ill. a Massachusetts Institute of Technology-n³⁻⁶. A PGAA-módszer alkalmas egy ismeretlen minta elemösszetételének panorámaanalízis-szerű meghatározására.

Mivel a prompt-gamma aktivációs analízis során a vizsgálandó mintát egy, a neutronforrástól (kutatóreaktor, neutrongenerátor) elvezetett nyalábbá helyezzük, a vizsgált tárgy mérete kevésbé korlátozott, nagyobb tárgyakból sem szükséges mintát venni. A kivezetett nyalábok viszonylag kis (10^6 – 10^9 cm⁻²·s⁻¹) intenzitása következtében a mintákban nem történik sem makroszkopikusan, sem mikroszkopikusan észlelhető fizikai-kémiai változás, továbbá az indukált radioaktivitás is gyorsan lecseng⁷. A fenti tulajdonságok ki-

válóan alkalmassá teszik a PGAA-t értékes, egyedi minták, pótolhatatlan kulturális és természeti kincseink, például régészeti leletek vizsgálatára.

A budapesti PGAA-berendezésnél a lehetséges alkalmazások között az elsők között foglalkoztunk a régészeti leletek vizsgálatával⁸⁻⁹. 1997-től kezdődően, az akkori MTA Régészeti Intézetével, a Magyar Nemzeti Múzeummal és az ELTE Közvetlen-Geokémiai Tanszékével együttműködve feladatul tűztük ki annak a szisztematikus felderítését, hogy a különböző anyagfajtákból készült régészeti leletek esetében milyen régészeti releváns információk nyerhetők a PGAA-val mérhető összetételi adatokból. Az azóta is folyamatosan tartó munka eredményeként az egyes anyagfajtákra, kollégáimmal közösen, jelentős PGAA-adatbázisokat építettünk, amelyekre számos jelenlegi hazai és nemzetközi régészeti kutatás, projekt támaszkodik. 1997 és 2023 között munkatársaimmal több, mint 6100 archeometriai tárgyú PGAA elemzést végeztünk, ezek egy jelentős részéhez kapcsolódó kutatási eredményeket mutatom be, anyagfajtánként csoportosítva.

Jelen írásban összefoglalom a prompt-gamma aktivációs analízis alkalmazhatóságára vonatkozó eredményeket különböző szilikát anyagú régészeti leletek – pattintott és csiszolt kőeszközök, féldrágakövek, üvegek – nyersanyageredetének meghatározásában, ún. provenienciainalízisben.

Meg kell említeni, hogy az archeometria interdiszciplináris, komplex kérdéseket tárgyaló tudomány. A prompt-gamma aktivációs analízis nem tekinthető kizárólagos vizsgálati módszernek. A PGAA alkalmazását örökségtudományi kutatásokban esetenként más analitikai módszerek (NAA, kézi XRF, SEM-EDS, neutron-diffrakció, PIXE, IR- és Raman-spektroszkópia) bevonásával szükséges kiegészíteni, az adott mérési feladatnak megfelelően. Az örökségtudomány szempontjából hasznosítható következtetések a legtöbb esetben az egymást kiegészítő módszereket együttesen alkalmazva, a mérési adatokat geológusokkal, régészekkel közösen értelmezve nyerhetők. Az itt ismertetett eredmények szinte minden esetben fizikusokat, vegyészeket, régészeket, geológusokat összefogó kutató közösségek munkáját tükrözik.

2. Eredmények

A kísérletek során kihasználtuk, hogy a fenti anyagtípusokban a fő geokémiai alkotók – a Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe –, a mellék- és nyomelemek közül a H, B, Cl, Sm, Gd, valamint esetenként a S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Eu PGAA-val jól mérhetők, és jellemzőek a homogénnek tekinthető minták tömbi összetételére. Külön ki kell emelni a PGAA nagy érzékenységét H, B, és Cl mérésére, amelyek közül a B és Cl mérése egyedi lehetőséget nyújt obszidiánok karakterizálására.

Előzetes feltevésünk volt, hogy az egyes anyagtípusok nyersanyagának a geológiai lelőhelyek vagy a gyártó műhelyek szerinti összetételbeli szignifikáns különbségei PGAA-val kimutathatók. A PGAA-módszer alkalmazhatóságát az említett régészeti anyagtípusokra nemzetközi referenciaminták mérésével vizsgáltuk⁷. A kőeszközök vizsgálata során a régészeti leletek mért adatait nagyszámú geológiai nyersanyagminta mérési adataival hasonlítottuk össze. A régészeti üvegek típusainak azonosítására a mért összetételeket standard referenciaminták méréseivel és irodalmi adatokkal hasonlítottuk össze. Meghatároztuk az egyes anyagfajtákra jellemző, PGAA-val kimutatható elemeket, és kimutatási határokat számoltunk rájuk.

2.1. Pattintott kőeszközök vizsgálata

Az emberiség történetének legrégebben készült, dokumentálható (fennmaradt) eszközei, a különböző pattintott kőeszközök az őskorban (paleolitikumban) jelentek meg. Ezek a tárgyak jellemzően pengék, kaparók, nyílhegyek voltak. Az őskor modern régészetének egyik fő feladata a kőeszközök készítésére felhasznált kőzettípusok azonosítása, a lehetséges nyersanyaglelőhelyek behatárolása, ill. az elterjedési útvonalak lehetőség szerinti rekonstruálása¹⁰. A kőeszközök nyersanyagának eredetmeghatározására (provenienciavizsgálatra) az a körülmény ad elvi lehetőséget, hogy a kőzetek geokémiai összetétele meghatározott a keletkezéskor, és szerencsés esetben ujjlenyomat-szerűen jellemző egy-egy geológiai forrásra. Továbbá a kőeszközök őskori használatát követő „utóélete” (érintkezés a környezettel, a talajjal) nem befolyásolja számottevően az alkotó kőzetek eredeti tömbi összetételét.

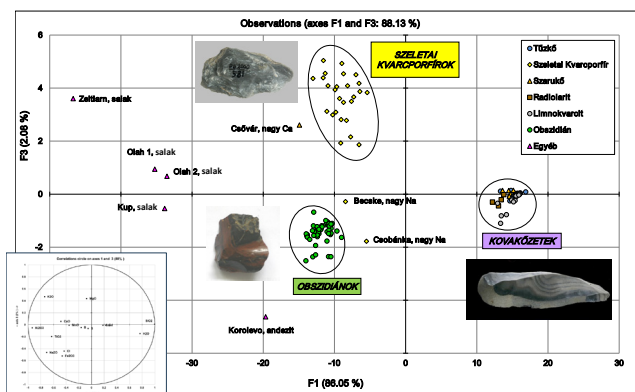
A Kárpát-medencében a pattintott kőeszközök készítésére leggyakrabban használt nyersanyagok az obszidián, az ún. szeletai kvarcporfir (mai nevén metariolit) és a különböző kovaközetek voltak. Összesen 165 mintából álló, a leggyakrabban előforduló pattintott kőeszköz nyersanyag típusokat reprezentáló sorozatot vizsgálva megállapítottuk, hogy a PGAA nagy megbízhatósággal alkalmas a fő nyersanyag-típusok elkülönítésére, elsősorban a minták SiO_2 -, TiO_2 -, Na_2O - és Fe_2O_3 -tartalma alapján. A fő típusok közül két nagy csoport jól elkülöníthető volt a SiO_2 -tartalmuk alapján. A kovaközetek (más szóval silexek) SiO_2 -tartalma $98,2 \pm 0,6$ m%, a kvarcporfir SiO_2 -tartalma $77,5 \pm 1,3$ m%, az obszidián változatok SiO_2 -tartalma $74,9 \pm 1,0$ m% volt. A kvarcporfir

és az obszidián TiO_2 -, Na_2O -, ill. Fe_2O_3 -tartalmuk alapján szignifikánsan különböztek egymástól (1. táblázat).

1. táblázat. PGAA-val mért jellemző főelem koncentrációk a legfontosabb nyersanyag kategóriákra. A $\pm$ értékek a standard deviációt mutatják. *A kimutatási határ közelében.

Nyersanyag típus	SiO_2 / m%	TiO_2 / m%	Na_2O / m%	Fe_2O_3 / m%
Kimutatási határ	0,6	0,001	0,02	0,06
Kovaközet (72 db)	$98,2 \pm 0,6$	$0,012 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,02^*$	$0,3 \pm 0,2^*$
Kvarcporfir (28 db)	$77,5 \pm 1,3$	$0,032 \pm 0,005$	$1,33 \pm 0,6$	$0,19 \pm 0,09$
Obszidián (51 db)	$74,9 \pm 1,0$	$0,094 \pm 0,04$	$3,9 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$

A PGAA olyan esetben is helyes azonosítást tesz lehetővé, amikor makroszkópos vizsgálatokkal (vizuális megfigyeléssel) nem lehetséges pl. a kvarcporfir és a kovaközetek, vagy az obszidián és a modern kohósalak megkülönböztetése (1. ábra)¹¹⁻¹².



1. ábra. A három fő pattintott kőeszköz nyersanyag típus elkülönítése PGAA-mérések alapján, 165 mintán végzett PCA segítségével.

Az obszidián az egyik legtöbbet vizsgált kőeszköz nyersanyagfajta. Keletkezésének geológiája és a világ fő obszidián lelőhelyei jól ismertek. Obszidián akkor keletkezhet, amikor a vulkáni tevékenység során feltörő riolitos láva hirtelen, pl. tengervíz hatására üvegszerűen megdermed¹³. Az üvegesedés során a magma eredeti kémiai összetétele a keletkezés helyére, körülményeire jellemzően megőrződik, és a kőzet utóélete során, régészeti léptékű korokon át gyakorlatilag nem változik. Ez a tény teszi lehetővé, hogy az obszidián összetételéből következtessünk az eredetére.

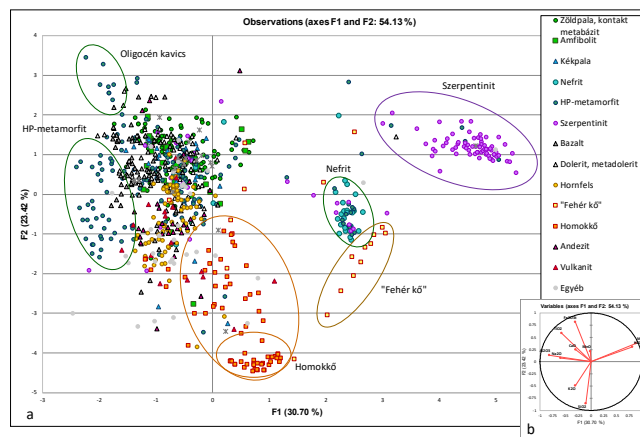
A fő európai obszidián nyersanyaglelőhelyekről (Kárpáti C1, C2E, C2T, C3; Lipari, Mélosz, Szardínia) származó geológiai referenciaminták mérésével megállapítottuk, hogy a PGAA-val kiválóan mérhető B és Cl mennyisége ujjlenyomat-szerűen jellemző az egyes lelőhelyekre. A B- és Cl-tartalom mérésével a fő nyersanyagforrásokból származó minták – az irodalomban eddig nem ismertett módon – roncsolásmentesen elkülöníthetők¹⁴⁻¹⁶. A bór mérését eddig nem alkalmazták, a klór mérését csak egyetlen tanulmányban említették obszidián leletek eredetének meghatározására. A bór és a klór mellett, a PGAA-val mért Ti mennyisége

alapján két ismert méloszi (Adamas és Demenegaki), valamint három eltérő szardíniai (Szardínia A, B, C) obszidiánforrás nyersanyagai egymástól megkülönböztethetők, ami a korábban alkalmazott módszerekkel (XRF, PIXE) nem volt lehetséges, vagy kevésbé volt megbízható¹⁴.

Különböző együttműködések keretében közel 500 obszidián geológiai és régészeti minta PGAA mérési adatait tartalmazó adatbázist hoztunk létre, amely felhasználásával sikeresen azonosítottuk a mai Magyarország, Horvátország, Bosznia-Hercegovina, Lengyelország, Szerbia és Románia területéről származó régészeti leletek nyersanyaglelőhelyeit. Mérésinkkel a térségben túlnyomó többségben C1 és C2 típusú kárpáti obszidián előfordulását igazoltuk, regionális vagy távolsági nyersanyagként. Megmutattuk, hogy Magyarország területén a C1 és C2 típusú nyersanyagból készült régészeti leletek egyaránt megtalálhatók, míg a távolabbi erdélyi, bánáti, havasalföldi (munténiai), ill. lengyelországi régészeti lelőhelyeken szinte kizárólag a jobb minőségű C1 típusú kárpáti obszidián fordul elő¹⁷⁻¹⁹. A boszniai-horvát térségben az egyes elterjedési területek természetes határvonala a Dinári-hegység. A dalmát tengerparton kizárólag Lipari eredetű obszidián, a kontinentális részen C1 típusú kárpáti obszidián található. A dalmáciai régészeti obszidiánok szardíniai és méloszi eredete kizárható volt²⁰.

2.2. Csiszolt kőeszközök vizsgálata

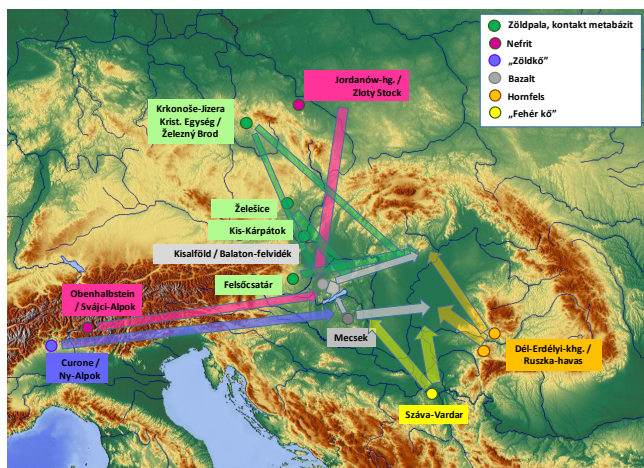
Európa területén nagyjából a Kr. e. 10–6. évezredben, az őskőkort (paleolitikumot) követő középső kőkorbán (mezolitikumban) jelentek meg, majd a Kr. e. 6000–4500 közötti újkőkorbán (neolitikumban) terjedtek el a csiszolt kőeszközök. A csiszolási technika megjelenésével lehetővé vált a finomszemcsés kőzetek megmunkálása, amelyek kemény, ellenálló, mégis rugalmas nyersanyagot kínáltak. A csiszolt kőeszközök archeometriai kutatásának egyik fő feladata szintén az előforduló nyersanyagok földrajzi eredetének meghatározása, vagyis a provenienciakutatás. A nyersanyaglelőhely és a régészeti előkerülés távolsága szerint megkülönböztetünk helyi nyersanyagokat (<30 km távolságból), közeli vagy másként regionális nyersanyagokat (30–200 km távolságból, valamint távolsági import nyersanyagokat (>200 km távolságból). Az utóbbiak általában rendkívül jó minőségű nyersanyagok, ezzel magyarázható, hogy nagy távolságra is eljutottak.



2.a-b. ábra. (a) 870 db csiszolt kőeszköz, szerszámkő és nyersanyagminta csoportosítása főkomponens analízis segítségével. (b) Az egyes kémiai összetevők járuléka a főkomponensekhez.

Mintegy 1300 csiszolt kőeszköz és nyersanyagminta PGAA-méréssel megmutattuk, hogy a fő-, mellék- és nyomelemek alapján a csiszolt kőeszközök fő kőzettípusai: a hornfels, az ultrabázisos kőzetek (nefrit, szerpentinit), valamint a bázisos-metabázisos kőzetek (bazalt–kékpala–zöldpala) jól elkülöníthetők egymástól, és a PGAA lehetőséget nyújt a provenienciakutatásra (2. ábra)⁹⁻²¹.

A PGAA-mérések a fő kárpát-medencei régészeti leleteknél előforduló nyersanyag típusok lelőhelyeinek azonosításához nyújtottak fontos adatokat (3. ábra): A zöldpala és kontakt metabázis minták lehetséges nyersanyagforrásaként az Észak-Csehországi Masszívum Krkonoše-Jizera kristályos egységet, Felsőcsatárt, Kis-Kárpátok, valamint a dél-csehországi Želešice térségét azonosítottuk. A Baradla barlang ásatásaiból előkerült amfibolit balták nyersanyagának eredete a szlovákiai Gömörikum-Veporikum²²⁻²³, a kékpala kőeszközök nyersanyagának eredete a szlovákiai Mellétei-egységhez köthető²⁴. A nefrit kőeszközök többségének a nyersanyaga az alsó-sziléziai Jordanów környékéről, kisebb számban feltételezhetően a Központi (Svájci)-Alpokból származik. Az ún. „zöldkő” (nagy nyomású metaofiolit) balták PGAA-mérései megerősítik a nyersanyag észak-itáliai (nyugat-alpi) eredetét²⁵⁻²⁶. A bazalt kőeszközök többségének a nyersanyaga TiO_2 -, Fe_2O_3 -, valamint Sm- és Gd-tartalmuk alapján Balaton-felvidéki, ill. nógrádi fiatal (neogén) bazaltnak bizonyult, de idősebb (alsó kréta) mecseki bazaltból készült eszközt is azonosítottunk. A hornfels kőeszközök SiO_2 - és CaO-tartalma alapján régen keresett nyersanyag forrásterületeket sikerült azonosítani Romániában, a Ruszka-havas délnyugati részén, valamint az Erdélyi-középhegység déli részén²⁷.



3. ábra. A Kárpát-medencében fellelt csiszolt kőszerszók fő nyersanyagfajtáinak valószínűsíthető forrásai. A következtetéseket nem kizárólag, de nagymértékben a PGAA-mérések alapján vontuk le.

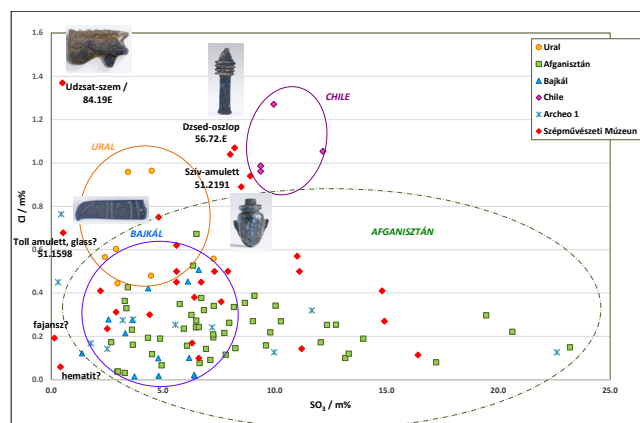
2.3. Földrágakövek: lápisz lazuli archeometriai vizsgálata

„Földrágakövek” nem teljesen egzakt módon a valódi drágaköveknél kevésbé értékes ásványokat, kőzeteket hívják. A földrágakövek bányászata és használata ékszerkészítésre szinte egyidős az emberiséggel. A teljesség igénye nélkül a leggyakoribb, ékszerként is használt földrágakövek: ametszt, hegyikristály, karneol, lápisz lazuli, ónix, achát, opál, turmalin, malachit, variszcit, türkiz, gránát, hematit. Ezek közül örökségtudományi kutatásokhoz kapcsolódóan legnagyobb számban lápisz lazuli régészeti leleteket és nyersanyag mintákat vizsgáltunk.

A lápisz lazuli az egyik legrégebben ismert és kedvelt nagyértékű földrágakő. Gyönyörű mélykék színe miatt a késő neolitikumtól napjainkig használják különféle ékszerek, berakásos díszítések készítésére. A legkorábbi felderített lápisz lazuli bányákat Afganisztán területén a Kr. e. 7. évezredben művelték²⁸. Az egyik legrégebbi ékszerkészítő műhelyt Pakisztán területén fedezték fel, és a Kr. e. 4. évezredre keltezik²⁹. Az ókori Egyiptomban amuletteket faragtak lápisz lazuliból.

A lápisz lazuli vagy lazúrkő a természetben előforduló mélykék metamorf kőzet, amely a lelőhelyétől függően a szodalitoporthoz tartozó Na, Ca, Si, Al, S és Cl-tartalmú ásványok – lazurit, haüyne, nozeán, szodalit –, valamint pirit (FeS_2), kalcit (CaCO_3) és kisebb arányban diopszid, wol-lasztonit és egyéb járulékos ásványok különböző arányú keverékéből áll³⁰. A lápisz lazuli szkarnosodott mészkövekben, dolomitokban, gránittal való érintkezés során, kontaktmetamorf folyamatok során keletkezik. Természetes körülmények között lápisz viszonylag kevés helyen található meg a Földön, mindössze 13 lápisz lazuli lelőhely ismert a világon.

Mintegy 80, Afganisztánból, az Urálból, Chiléből és a Bajkál-tó térségéből származó nyersanyagmintát vizsgáltunk. A PGAA-mérések eredményei szerint, elsősorban a mért Cl- és S-tartalom alapján, a Chiléből és az Urálból származó nyersanyagok elkülöníthetők egymástól, valamint az afganisztáni és bajkál nyersanyagoktól³¹⁻³². Közel 30 egyiptomi amulett és 10 egyéb régészeti lelet többségénél PGAA-mérésekkel igazoltuk az afganisztáni nyersanyageredet (4. ábra). Néhány régészeti lelet esetében PGAA-mérésekkel megmutattuk, hogy a tárgy nem lápisz lazuliból, hanem valamilyen hasonló megjelenésű anyagból, pl. „egyiptomi kékből” (azaz kalcium-réz-szilikáttól, $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$), egy-egy esetben egyiptomi fajanszból, ill. feltehetően üvegpasztából készült³³.



4. ábra. A Szépművészeti Múzeum amulettjeinek klór- és kéntartalma, összehasonlítva a geológiai referenciamintákkal. A műtárgyakat piros négyzettel jelöltük.

2.4. Üvegek archeometriai vizsgálata

Az üveg az emberiség történetében az egyik első mesterségesen előállított anyag. Az üvegyártásra utaló legkorábbi régészeti leletek tekintetében nem egységes a nemzetközi irodalom. Mégis jó közelítéssel mondhatjuk, hogy a legkorábbi régészeti üvegleletek a bronzkorból, a Kr. e. 3. évezredből származnak³⁴⁻³⁵. A Kr. e. 15–7. századból a Közel-Keleten (Egyiptomban, Szíriában, Mezopotámiában) már magas színvonalú, tudatos üvegyártás folyt³⁶, de a Kr. e. 10. században Kínában is megjelent az üvegyártás³⁷. Az üvegtárgyak készítésének első virágkora a Római Birodalom fennállása alatt volt.

A fő összetevők mennyisége szerint a régészeti-történelmi üvegek ún. alaptípusokba sorolhatók, amely alaptípusok egy-egy korszakra, ill. területre (készítési központra) jellemzőek (2. táblázat)³⁸. A római és az egyiptomi üvegek az ún. LMG, kis Mg-tartalmú, nagy Na- és Ca-tartalmú (0–1 m% MgO, 13–20 m% Na_2O , 5–10 m% CaO), más néven szóda-mész-homok („soda-lime-silica” – SLS) alapüveg-típusba, a mezopotámiai és szíriai üvegek a HMG (nagy Mg-tartalmú) típusba tartoznak. Nagy K-tartalmú (4–18 m% K_2O) az ún. LMHK bronzkori, valamint a középkori euró-

pai HKEG (2–14 m% K₂O) és HLEG (3–10 m% K₂O) üveg, míg az ún. „kevert alkáli” üveg változó arányban tartalmaz nátriumot és káliumot.

Eredményeink szerint a PGAA alkalmas a fő összetevők szerint az egyes régészeti üvegtípusok megkülönböztetésére, ezáltal közvetve műhely, ill. korszak azonosítására.

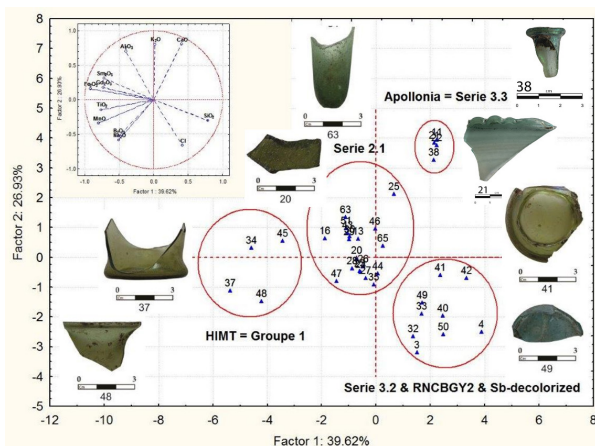
Összesen mintegy 600 régészeti üvegminta és nemzetközi referenciaminta mérésével megmutattuk, hogy a PGAA-val meghatározható fő-, mellék- és nyomelem-összetevők alapján az irodalomból ismert régészeti üvegtípusok jól azonosíthatók³⁹⁻⁴⁰. A Fekete-tenger partján fekvő késő antik Híria és Tomis lelőhelyek ásatásából származó valamenyi minta az ún. római alapüveg típusba (homok – mészkő – natúr szóda) tartozik. Átlagos Na₂O-tartalmuk 17,9±1,6

m%, CaO-tartalmuk 7,4±1,6 m%, és SiO₂-tartalmuk 66,8±2,3 m%. A minták MgO- és K₂O-tartalma 1,5 m% alatti volt.

A mért összetétel értékekből irodalmi adatok alapján megállapítottuk, hogy a leletek többségének elsődleges nyersanyaga egyiptomi eredetű. Három minta az ún. HIMT (High Iron Manganese Titan) csoportba tartozik, ~2,03 m% Fe₂O₃, ~1,97 m% MnO és ~0,55 m% TiO₂-tartalommal. Néhány lelet a levantei eredetű nyersanyagok jellegzetességeit mutatta, amelyek jellemzője a nagy (~11,2 m%) CaO-tartalom, ~14,6 m% Na₂O-, ~0,49 m% Fe₂O₃-, ~0,03 m% MnO- és ~0,09 m% TiO₂-tartalom (**5. ábra**)⁴¹⁻⁴². Néhány szintelen minta anyagában szintelenítőként Mn-t és Sb-t azonosítottunk, néhány színes üvegletről megállapítottuk, hogy színezőanyagként Fe₂O₃-t, CuO-t és CoO-t tartalmaz⁴³.

2. táblázat. A különböző régészeti üvegtípusok elnevezése és jellemző összetevői, irodalmi adatok alapján. Vastag betűvel a karakterizálásra alkalmas összetevők³⁸. A fent említett fő üvegalkotók mellett kis mennyiségben különböző fémeket (Mn, Fe, Cu, Co, Sb, As, Pb) adagoltak a nyersanyaghoz, amellyel képesek voltak az üveg alapszínét megváltoztatni, színezni vagy akár szinteleníteni a nyersanyagot.

Üvegtípus	Fő alkotók / m%					Megjegyzés	Az alkália forrása
	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Egyéb		
HMG	8–20	0–3	2–10	3–10		nagy Mg – Közel-Kelet (1500-800 BC)	növényi hamu
LMHK	0–8	4–18	0–1	0–4		kis Mg, nagy K – Európa, Bronzkor	növényi hamu
LMG (SLS)	13–20	0–1	0–1	5–10	0–1 Fe ₂ O ₃ ; 0–2 MnO	kis Mg – Közel-Kelet (800 BC után); Standard római üveg (AD 300-500)	szikso
HIMT	16–20	0–1	1–2	5–9	1–3 Fe₂O₃; 1–3 MnO; 1–3 TiO₂	nagy Fe-Mn-Ti – Mediterrán (AD 300-500)	szikso
LEG	10–15	0–1	0–1	8–12	1–3 Al₂O₃	Levantei típus – Közel-Kelet, Mediterrán (AD 500-800)	szikso
HSB	15–21	0–1	0–1	4–6	0–2 Sb₂O₃	nagy Sb – Közel-Kelet, Mediterrán (AD 100-300)	szikso
HKEG	0–14	2–14	0–5	6–20		nagy K – Középkor, Európa, ablaküveg	növényi hamu
HLEG	0–1	3–10	1–3	4–16	20–65 PbO	nagy Pb – Középkor, Európa	növényi hamu
HMEIG	10–18	1–3	3–7	6–12	0–1 MnO	nagy Mg – Korai Iszlám (AD 840-1000)	szikso / növényi hamu
HLIG	8–10	0–2	0–1	4–5	30–40 PbO	nagy Pb – Iszlám (AD 1000-1400)	szikso / növényi hamu
HLHB	2–7	0–4	0–1	0–3	15–40 PbO; 5–15 BaO	nagy Pb, nagy Ba – Kína (Han dinasztia, 206 BC- AD 221)	
HAG	2–12	4–16	1–2	2–6	2–4 Al₂O₃	nagy Al – India (AD 1. évezred)	növényi hamu
FDV	12–15	2–4/ 4–11	1–3	4–10		Velencei “cristallo” és németalföldi “façon de Venise” (16-17. sz.)	nátriumgazdag hamu



5. ábra. A vizsgált szintelen késő antik üvegek osztályozása a PGAA-val mért összetételük alapján. (Bugoi et al. 2022a)

A középkori és középkor utáni lengyelországi leletek vizsgálata során megállapítottuk, hogy CaO- ill. alkáliatartalmuk alapján a leletek az ún. *façon-de-Venice* típus 5 alcsoportjába voltak sorolhatók⁴⁴. Többségük káliumüveg, bár azonosítható közöttük két nátriumüveg is. Fontos megjegyezni, hogy a PGAA-módszer bórra vonatkozó nagy érzékenysége lehetőséget kínál az üvegek bóraxtartalmának meghatározására³⁹.

3. Kísérleti rész

A PGAA-elemzés során a neutronokat befogó atommagok által kibocsátott karakterisztikus ún. prompt- és későgamma-sugárzást detektáljuk. A detektált gammafotonok energiája kvalitatív információt ad a mintában jelenlévő elemekről, míg a gammasugárzás intenzitása, azaz a spektrumban azonosított csúcsok területe, az adott összetevők pontos mennyiségi (kvantitatív) meghatározását teszi lehetővé.

A neutronbefogásos magreakciók gyakorisága:

$$\frac{dN_p}{dt} = \int_V \int_{E_n=0}^{\infty} \frac{\mu(r)N_{Av}}{M} \sigma_\gamma(E_n) \Phi(E_n, \mathbf{r}) \varepsilon(E_\gamma, \mathbf{r}) dE_n d\mathbf{r} \quad (1)$$

ahol $\mu(r)$ a minta tömegeloszlása, $\Phi(E, r)$ a neutronnyaláb fluxusa, $\varepsilon(E, r)$ a detektor hatásfoka, $\sigma_\gamma = \sigma_0 I_\gamma \theta$ az ún. parciális gammakeltési hatáskeresztmetszet, ahol I_γ a γ -foton kibocsátásának a valószínűsége, θ az izotópgyakoriság¹. Mivel – a hélium kivételével – valamennyi kémiai elem atommagja bocsát ki prompt-gamma sugárzást, és a PGAA során a besugárzással egyidőben detektáljuk a prompt-gamma fotonokat, így elvileg minden kémiai elemet képesek vagyunk kimutatni. A gyakorlatban azonban az egyes elemek kimutathatósága széles határok között, több nagyságrenden keresztül változhat. Az egyes elemek kimutathatóságát elsősorban az atommagok neutronbefogási hatáskeresztmetszete szabja meg. Méréseink a budapesti PGAA-berendezéssel, $9,6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ termikus ekvivalens intenzitású neutronnyalábbal készültek.

Az ún. prompt- k_0 -módszer⁴⁵ alkalmazva, és bevezetve standardizáló mérésekből minden kémiai elem minden prompt-gamma vonalára kiszámítható a

$$k_{0,C}(X) = \frac{(\theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma / M)_X}{(\theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma / M)_C} \quad (2)$$

állandókat, két tetszőleges összetevő kémiai elem tömegének aránya:

$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{A_X}{A_Y} \cdot \frac{S_{\gamma,Y}}{S_{\gamma,X}} = \frac{A_X}{A_Y} \cdot \frac{k_{0,C}(Y)}{k_{0,C}(X)} \cdot \frac{\varepsilon_{\gamma,Y}}{\varepsilon_{\gamma,X}} \quad (3)$$

ahol X és Y két tetszőleges elemet, C az ún. komparátor elemet jelöli.

4. Összegzés

Összefoglalva, a PGAA-módszer vitathatatlan előnye, hogy a kivezetett neutronnyalábokkal szinte tetszőleges méretű tárgy „tömbi” összetételét meg lehet határozni mintavétel, valamint a tárgy károsítása, mikroszkopikus vagy makroszkopikus roncsolása nélkül. A nyert összetételi adatok örökségtudományban általában nyersanyageredet (proveniencia-) meghatározására, műhelyazonosításra, ill. hamisítványok kiszűrésére alkalmasak. Ugyanakkor a módszer hátránya, hogy elsősorban a geokémiai főelemek mennyiségi kimutatására alkalmas. Néhány kivételtől (H, B, Cl, Nd, Sm, Gd) eltekintve érzékenysége számos, az archeometriában fontos nyomelemnél nem éri el az NAA és LA-ICP-MS módszerek érzékenységét. A neutronok kutatóreaktorokban történő előállítása ezen felül költséges, a kísérleti berendezések helyhez kötöttek, ami megnehezítheti az értékes, de korlátozottan szállítható műtárgyak elemzését.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom a Budapesti Neutron Centrum valamennyi munkatársának, hogy biztosították a mérések technikai hátterét, ill. részt vettek a mérésekben. Köszönöm T. Biró Katalinnak, Szakmány Györgynek, Zöldföldi Juditnak, Jerzy Kunicki-Goldfingernek és Roxana Bugoinak az esetenként évtizedeken átívelő közös munkát, amely során új kérdések és javaslatok felvetésével folyamatosan ösztönözték az örökségtudományi kutatásokat a BNC-ben.

Hivatkozások

1. Révay, Zs.; Belgia, T. Principles of PGAA method, in: *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, (G.L. Molnár ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, **2004**, pp.1–30. https://doi.org/10.1007/978-0-387-23359-8_1
2. Lea, D. E. *Nature* **1934**, 133, 24 <https://doi.org/10.1038/133024a0>
3. Greenwood, R. C. *Trans. Am. Nucl. Soc.* **1967**, 10, 28-29.

4. Lombard, S.M.; Isenhour, T. L. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 1990-1994.
<https://doi.org/10.1021/ac60269a028>
5. Orphan, V. J.; Rasmussen, N. C.; Harper, T. L. Report DASA 2570 **1970** (GA 10278) (Gulf General Atomic)
6. Henkelmann, R.; Born, H. J. *J. Radioanal. Chem.* **1973**, *16*, 473-481.
<https://doi.org/10.1007/BF02514178>
7. Kasztovszky, Zs.; Maróti, B.; Szentmiklósi, L.; Gmélings, K. *J. Cult. Her.* **2022** *55* 356-368.
<https://doi.org/10.1016/j.culher.2022.04.011>
8. Kasztovszky, Zs.; Révay, Zs.; Belgia T.; Molnár G. L. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *244*, No.2 379-382.
<https://doi.org/10.1023/A:1006791710995>
9. Szakmány, Gy.; Kasztovszky Zs. *Eur. J. Mineral.* **2004**, *16*, No. 2. 285-295.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2004/0016-0285>
10. Biró, K. T.: Az ember megjelenése Magyarországon. In: *Magyar régészet az ezredfordulón 2003*, Főszerk.: Visy Zsolt, Nemzeti Kulturális Örökség Minisztériuma Műemléki Főosztálya, Budapest, pp. 77-78.
11. Kasztovszky, Zs.; Biró, K. T.; Markó, A.; Dobosi, V. *Archaeometry* **2008**, *50* 1 12-29.
<https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2007.00348.x>
12. Kasztovszky, Zs.; Biró, K. T.; Markó, A.; Dobosi, V. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278* 2 293-298.
<https://doi.org/10.1007/s10967-008-9505-4>
13. Taylor, R. E. (ed.): *Advances in Obsidian Glass Studies: Archaeological and Geochemical Perspectives*. Park Ridge: Noyes Press (1976)
14. Kasztovszky, Zs.; Maróti, B.; Harsányi, I.; Párkányi, D., Szilágyi, V. *Quatern. Int.* **2018** *468* 179-189.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.08.004>
15. Kasztovszky, Zs.; Lázár, K.; Kovács Kis, V.; Len, A.; Füzi, J.; Markó, A.; Biró, K. T. *Quatern. Int.* **2018** *467* 332-341.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2017.12.028>
16. Biró, K. T.; Markó, A.; Kasztovszky, Zs. *Praehistoria* **2005**, *6* 91-101.
17. Kasztovszky, Zs.; Biró, K. T.; Kis, Z. *J. Lithic Studies* **2014** *1.1*, 151-163.
<https://doi.org/10.2218/jls.v1i1.784>
18. Szeliga, M.; Kasztovszky, Zs.; Osipowicz, G.; Szilágyi, V. *Praehistorische Zeitschrift*, **2021**, *96*(1) 19-43.
<https://doi.org/10.1515/pz-2021-0014>
19. Kasztovszky, Zs.; Biró, K. T.; Nagy-Korodi, I.; Sztáncsuj, S. J.; Hágó, A.; Szilágyi, V.; Maróti, B.; Constantinescu, B.; Berecki, S.; Mirea, P. *Quatern. Int.* **2019**, *510* 76-87.
<https://doi.org/10.1016/j.quaint.2018.12.020>
20. Kasztovszky, Zs.; Szilágyi, V.; Biró, K. T.; Težak-Gregl, T.; Burić, M.; Šošić, R.; Szakmány, Gy. *Archeometriai Műhely* **2009** *VI/3.* 5-14.
21. Szakmány, Gy.; Kasztovszky, Zs.; Szilágyi, V.; Starnini, E.; Friedel, O.; Biró, K.T. *Eur. J. Mineral.* **2011** *23* 883-893.
<https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2148>
22. Kereskényi, E.; Szakmány, Gy.; Fehér, B.; Harsányi, I.; Szilágyi, V.; Kasztovszky, Zs.; Tóth, M. T.; *J. Arch. Sci:Rep.* **2020** *32* 102437.
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2020.102437>
23. Kereskényi, E.; Fehér, B.; Kristály, F.; Szilágyi, V.; Kasztovszky, Zs.; Szakmány, Gy. *Archeometriai Műhely* **2023**, *XXI.* 1-22.
<https://doi.org/10.55023/issn.1786-271X.2023-001>
24. Kereskényi, E.; Szakmány, Gy.; Fehér, B.; Kasztovszky, Zs.; Kristály, F.; Rózsa, P. *J. Arch. Sci:Rep.* **2018**, *17*, 581-596.
<https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2017.12.024>
25. Bendő, Zs.; Szakmány, Gy.; Kasztovszky, Zs.; Biró, K. T.; Oláh, I.; Oszás, A.; Harsányi, I.; Szilágyi, V. *Arch. Anthropol. Sci.* **2019**, *11* 1643-1667.
<https://doi.org/10.1007/s12520-018-0618-6>
26. Váczi, B.; Szakmány, Gy.; Starnini, E.; Kasztovszky, Zs.; Bendő, Zs.; Nebiacolombo, F. A.; Giustetto R; Compagnoni, R. *Eur. J. Mineral.* **2019** *31*: 5-6 905-917.
<https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2859>
27. Szakmány, Gy.; Józsa, S.; Bendő, Zs.; Kasztovszky, Zs.; Horváth, F. *Archeometriai Műhely* **2016**, *XIII/1.* 43-54.
28. Moorey, P. R. S. *Ancient Mesopotamian materials and industries: the archaeological evidence* (Clarendon press, Oxford) **1994**, 85-92.
29. Tosi, M.; Vidale, M. *Paléorient* **1990**, *16*, 2 89-99.
<https://doi.org/10.3406/paleo.1990.4535>
30. Re, A. *Il Nuovo Cimento* **2012**, *35* C, 5 201-210.
31. Zöldföldi, J.; Kasztovszky, Zs.; Mihály, J.; Richter, S. *Archeometriai Műhely* **2004**, *I/1.* 16-22.
32. Nöller, R.; Feldmann, I.; Kasztovszky, Zs.; Szőkefalvi-Nagy, Z.; Kovács, I. *J. Geol. Res. Eng.* **2019**, *7* 57-69.
33. Kasztovszky, Zs. *Magyar Tudomány* **2011**, *10* 1238-1246.
34. Goffar, Z. V. *Archaeological Chemistry: A Sourcebook on The Applications of Chemistry to Archaeology* (Chemical Analysis), Wiley, **1980**, pp. 136-167.
35. Schuler, F. *Archaeology* **1959**, *12*, 1 47-52.
<https://www.jstor.org/stable/41663640>
36. Sayre, E.V.; Smith, R.W. *Science* **1961**, *133*, 1824-1826.
<https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1824>
37. Henderson, J.; An, J.; Ma, H. *Archaeometry* **2018**, *60*, 1 88-104.
<https://doi.org/10.1111/arcem.12368>
38. Artioli, G. *Scientific Methods And Cultural Heritage*. Oxford University Press, ISBN 978-0-19-954826-2, **2010** pp. 278-305.
39. Kasztovszky, Zs.; Kunicki-Goldfinger, J.; Dzierżanowski, P.; Nawrołska, G.; Wawrzyniak, P. *Archeometriai Műhely* **2005**, *II/1.* 48-56.
40. Constantinescu, B.; Cristea-Stan, D.; Szőkefalvi-Nagy, Z.; Kovács, I.; Harsányi, I.; Kasztovszky, Zs. *Nucl. Instr. Meth. B* **2018**, *417* 105-109.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.017>
41. Bugoi, R.; Tarlea, A.; Szilágyi, V.; Harsányi, I.; Clante, L.; Kasztovszky, Zs. *Archaeometry* **2022**, *64* 744-758.
<https://doi.org/10.1111/arcem.12732>
42. Bugoi, R.; Talmačhi, G.; Szilágyi, V.; Harsányi, I.; Cristea-Stan, D.; Boțan, S.P.; Kasztovszky, Zs. *Nucl. Instr. Meth. B* **2022**, *511* 84-90.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.11.006>
43. Bugoi, R.; Tarlea, A.; Szilágyi, V.; Harsányi, I.; Clante, L.; Achim, I.; Kasztovszky, Zs. *MATERIALS* **2022**, *15*:2 Paper: 403-417.
<https://doi.org/10.3390/ma15020403>
44. Kasztovszky, Zs.; Kunicki-Goldfinger, J. *Archeometriai Műhely* **2008**, *V/3.* 51-57.
45. Révay, Zs. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 6851-6859.
<https://doi.org/10.1021/ac9011705>

Application of prompt-gamma activation analysis to determine the provenance of silicate archaeological finds and their raw materials

The main tasks in heritage science, or more specifically in archaeometry, are to analyze our tangible heritage and preserving their condition using modern scientific methods – if possible, in a non-destructive way. The prompt-gamma activation analytical (PGAA) facility, which was built at the Budapest Research Reactor as early as in 1996, provides a tool for such investigations. The main advantage of PGAA is that the composition of an object of any size can be determined with a guided neutron beam, without sampling or damaging the object. The method is primarily suitable for measuring the main geological elements and also some trace elements (H, B, Cl, Nd, Sm, Gd) with high

neutron absorption cross-section. Due to its favorable analytical properties, the idea of its applicability in archaeometry came first among the possible applications. The measured data are suitable for determining the origin of raw materials, so-called provenance, workshop identification, and also for filtering out counterfeits. In his paper, the author highlights a significant part of the research conducted at the Budapest Research Reactor over the past 25 years on the archaeometric applications of PGAA, dealing with archaeological finds made of silicate materials. The applicability of the method was examined by measuring international reference samples.