

VÁLASZ

Dr. Homonnay Zoltán, az MTA doktorának

„A prompt-gamma aktivációs analízis alkalmazása szilikát anyagú régészeti leletek és nyersanyagaik eredetének meghatározására” című,

az MTA doktora fokozat elnyerésére benyújtott értekezésem bírálatára

Az értekezéssel kapcsolatban feltett kérdések megválaszolása előtt szeretném megköszönni Dr. Homonnay Zoltánnak az értekezésem alapos áttanulmányozását, és a bírálat elkészítését. Köszönöm, és elfogadom a bírálónak a dolgozattal kapcsolatos kritikai megjegyzéseit. Ugyancsak szeretném megköszönni az opponensemnek az értekezésben szereplő eredmények elismerését.

A bírálatban megfogalmazott kérdésekre és megjegyzésekre azok sorrendjében válaszolok.

- **Észrevétel:** *„Az 1.2. fejezetben a Szerző különböző standardokat emleget (7.oldal), mint SRM 278, SRM1633a (a PGAA-ban), de ezek jelentése itt az olvasó számára még nem világos (később kiderül).”*

Válasz:

SRM jelentése „Standard Reference Material” – A National Institute of Standards and Technology (NIST) által kibocsátott referenciaminta-sorozat. SRM 278: „Obsidian Rock” (Ciear Lake, Newberry Crater, Oregon); SRM1633a: „Coal Fly Ash”.

- **Kérdés:** *„Az ezt követő két mondatban nem világos, hogy a felsorolt, PGAA-val vizsgált elemek, vagy a NAA-val vizsgált Na mutat nagy változékonyságot az említett geológiai lelőhelyről származó különböző minták esetén.”*

Válasz:

Vogt és munkatársai egy 1982-es cikkben írtak részletesen középamerikai obszidiánok eredetvizsgálatáról.

Vogt, J. R., Graham, C. C., Glascock, M. D., Cobean, R. H.: A study of mesoamerican obsidian sources using activation analysis, J Radioanal. Chem. Vol 69, No 1-2 (1982), pp. 271-289.

A PGAA mérések $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ fluxusú neutronnyalámban, 10^4 másodperces besugárzással történtek. PGAA-val mért elemek: H, B, K, Ca, Si, Ti, Fe, Sm, Gd. **A minták Na-tartalmát NAA-val határoztak meg.** Az NAA-val mért Na-ra vonatkozó megállapítás helyesen:

„The Na results are very similar for all samples, an observation also noted by Nelson (10,11). Thus, while Na is probably not useful for source differentiation, it does provide some internal quality control since significant differences in Na may indicate a weighing error, etc. The other elements show significant variations at least between certain sources.”

Tehát, az NAA-val mért Na-tartalom egy lelőhelyen belüli szignifikáns különbségei valamilyen bemérési hiba következményei lehetnek, ezért nem használhatók lelőhely-azonosításra. Ugyanakkor, a többi mért kémiai összetevő a lelőhelyek szerinti változékonyságot mutat.

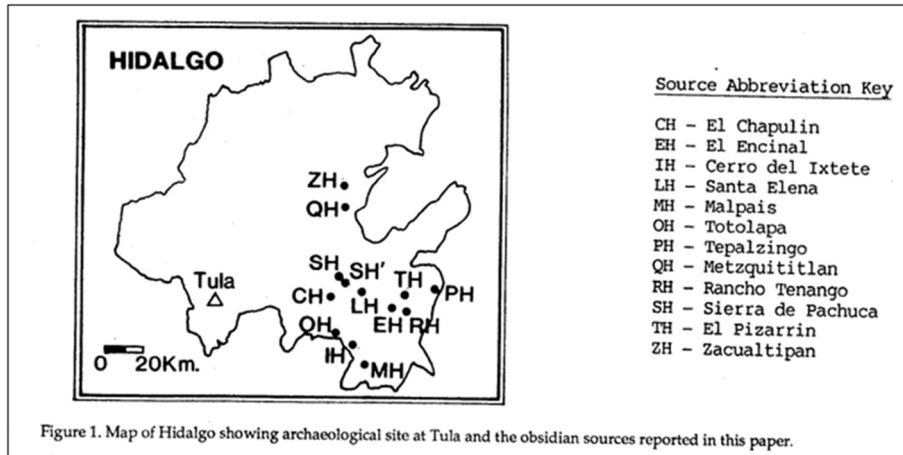
- **Megjegyzés:** „Szintén kihívás rájönni, hogy mit jelent „a Hidalgo” (minden bizonnyal Mexikó egyik szövetségi állama).”

Válasz:

Hidalgo Mexikó egyik szövetségi állama, az ország középső részén fekszik. Fővárosa Pachuca de Soto.



(forrás: Wikipedia https://en.wikipedia.org/wiki/Hidalgo_%28state%29)



Glascoock et al. 1988.

- **Megjegyzés:** „A 2.1. alapformula megadásánál (11. oldal) több figyelmetlenség tapasztalható. Nincs megadva minden jelölés jelentése (N_{Av} , M , valószínűleg az Avogadro-szám és a móltömeg), a formulában ϕ' és ε' , míg a szövegben csak ϕ és ε szerepel. A vessző nyilván nem az idő szerinti deriválásra utal. Nem mindenütt konzekvens a dőlt betűk (fizikai mennyiség) és a matematikai szimbólumok (álló betűk) használata sem.”

Válasz:

A 2.1. formula (Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams, (G.L. Molnár ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 2004, Chapter 1, 19. o.):

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

A képletben a felső ' azt jelzi, hogy a fluxus (Φ) és a detektor hatásfoka (ε) függ a helytől (\mathbf{r}), valamint a neutron- ill. gammaenergiától (E_n , E_γ) is. A ' jel valójában elhagyható. Az N_{Av} és M az Avogadro-számot és a móltömeget jelöli.

- **Megjegyzés:** „A 12. oldal 2.1 ábrán.... az alsó és felső energiaskála hogyan feleltethető meg a kék és a piros spektrumnak. A két energiaskálát és a bal és jobb oldali függőleges tengelyt is célszerű lett volna kódolni (színnel), hogy melyik melyik spektrumhoz tartozik.”

Válasz:

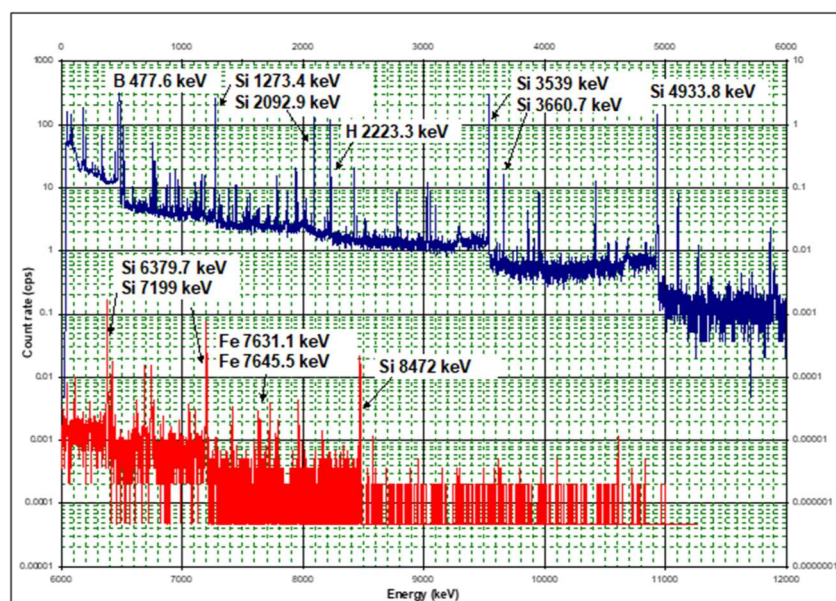
Az ábrán egy ún. szürke tűzkő minta 7200 s alatt felvett PGAA-spektruma látható. Egyetértek azzal, hogy az ábra megértését részletesebb magyarázattal, további színkódokkal lehetett volna segíteni.

Ezt a fajta spektrumábrázolást – Révay Zsolt tervezése alapján – a 2000-es évek elejétől használtuk, a spektrumfájlokat Origin programmal rajzoltuk ki. Az itt bemutatott spektrum többször szerepelt publikációkban, előadásokban, oktatási anyagban, pl.

Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Markó, A., Dobosi, V.: Prompt gamma activation analysis for non-destructive characterization of chipped stone tools and raw materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 278, No.2 (2008) 293–298

vagy

Kasztovszky, Zs., Stieghorst, C., Heather Chen-Mayer, H., Livingston, R. A., Lindstrom, R. M., Prompt-Gamma Activation Analysis and Its Application to Cultural Heritage, in *HANDBOOK OF CULTURAL HERITAGE ANALYSIS*, Eds. Sebastiano D’Amico, Valentina Venuti, Springer 2022, <https://doi.org/10.1007/978-3-030-60016-7> pp. 95-144.



A könnyebb ábrázolás végett a teljes, egybefüggő spektrumot két részre osztottuk, az első rész (kék színnel) kb. 50 keV-től 6000 keV-ig, a második rész (piros színnel) 6000 keV-től kb. 11000 keV-ig terjed. A színeknek nincs jelentősége, csupán szemléletesebbé teszi az ábrát. A vízszintes energiaskála lineáris, az ábra tetején a spektrum első részéhez tartozó energiatartomány, míg az ábra alján, a spektrum második részéhez tartozó energiatartomány skálája olvasható. A függőleges tengelyen a csúcsintenzitások olvashatók le, cps egységekben, logaritmus skálán. Az ábra bal oldalán a spektrum első részéhez tartozó intenzitástartomány, míg az ábra jobb oldalán, a spektrum második részéhez tartozó intenzitástartomány skálája olvasható.

Kérdés: „A 22. oldal alján szereplő állítás szerint: „Egy adott kémiai elemet akkor tekintünk a mintában jelenlévőnek, ha legalább az első három legintenzívebb prompt-gamma vonalát tudjuk azonosítani a Hypermet PC spektrum kiértékelő programmal, azaz az illesztett csúcs intenzitása meghaladja az alapvonal beütésszáma szórásának megközelítőleg a háromszorosát...” Nem világos, hogy az állítás a 3 csúcsterület összegére vonatkozik, vagy minden egyes csúcsra teljesülnie kell?”

Válasz:

A fenti kritériumnak a három legintenzívebb csúcsra külön-külön teljesülni kell egy adott elem elfogadásához.

- **Észrevétel:** „A 26. oldalon a Szerző az instrumentális neutronaktivációs analízist (INAA vagy NAA) a roncsolásos technikák közé sorolja. Meglátásom szerint a kémiai analízist illetően roncsolásnak a kémiai beavatkozást szoktuk tekinteni, az NAA nagyobb objektumok esetén mintavételt igényel, emiatt ugyan nem vizsgálhatók 1-2 cm-nél nagyobb tárgyak, de ez az összetétel szempontjából nem tekinthető roncsolásnak.”

Válasz:

Valóban, a vegyész és az örökségtudományi szakember (régész, muzeológus) mást ért roncsolásmentes (angolul non-destructive, non-invasive) vizsgálaton. Vegyész szemmel roncsolásosnak csupán a kémiai változást okozó beavatkozást tekintjük, míg örökségtudományi szempontból minden olyan beavatkozást, ami a műtárgy állapotát jól vagy alig láthatóan megváltoztatja. Így tekintve, a fizikai mintavétel is roncsolásnak számít. Az értekezésben, és

általában a munkánk során, a roncsolásmentesség kritériumát az utóbbi, szigorúbb formában használjuk.

- **Észrevétel:** „A Szerző a 2.4. fejezetben a PCA módszert ismerteti, ... ez az ismertetés a módszer fontosságához képest igen rövid. Nem világos (27. oldal), hogy az X mátrixon végzett lineáris transzformációt jelentő p mátrix, amivel való szorzás a korrelált paraméterekből korrelálatlan (inkább kevésbé korrelált) főkomponens paramétereket kreál, honnan származik. Javaslom, ennek a részletesebb kifejtését a védés alkalmával.”

Válasz:

Főkomponens-elemzést akkor alkalmazunk, ha egy több változóval (esetünkben kémiai összetevők koncentrációi) jellemzett mintahalmaz elemei között keresünk hasonlóságokat, ill. különbségeket, és az eredeti változók helyett kisebb számú, korrelálatlan változókat szeretnénk származtatni.

Legyen az N db objektum M korrelált (mért) változójából álló mátrix X . Az eredeti változókat lineáris transzformációnak vetjük alá, amely új, kevésbé korrelált, ill. korrelálatlan változókat eredményez. Az új változók a főkomponensek, amelyek az eredeti változók lineáris kombinációi, és úgy vannak sorba rendezve, hogy elől állnak azok, amelyek az eredeti változók együttes varianciájának (tehát az X mátrix összes elemére számított szórásnégyzetnek) a legnagyobb részéért felelősek.

$$T=XP$$

P a főkomponens-együttható (loading), **T** a főkomponens (score). Más szavakkal, az X mátrix vektorait leképeztük a T hipersíkba, tehát a mérési adatokat egy kisebb dimenziójú térben ábrázoljuk. Más néven **P** a vetítési mátrix. Az 1, ... N objektum $F1$ főkomponenseit az alábbiak szerint kapjuk:

$$t_{11} = x_{11} \cdot p_{11} + x_{12} \cdot p_{21} + \dots + x_{1M} \cdot p_{M1}$$

....

$$t_{N1} = x_{N1} \cdot p_{1N} + x_{N2} \cdot p_{2N} + \dots + x_{NM} \cdot p_{MN}$$

A főkomponenseket a maximum variancia kritérium alapján határozzuk meg, úgy, hogy a hozzájuk tartozó sajátérték nagysága alapján sorba rakjuk. Így, az F1, F2, F3, ... sorrendben a variancia legnagyobb részét leírja. A gyakorlatban az 1., 2. és 3. főkomponens segítségével már a variancia legnagyobb része leírható, általában ezeket szoktuk ábrázolni két- vagy háromdimenziós Descartes-féle koordinátarendszerben.

A főkomponens-elemzéskor a **P** mátrix a **C=X^TX** kovarianciamátrix sajátvektorainak, azaz a főkomponens-vektoroknak a mátrixa. Ahol a kovarianciamátrix:

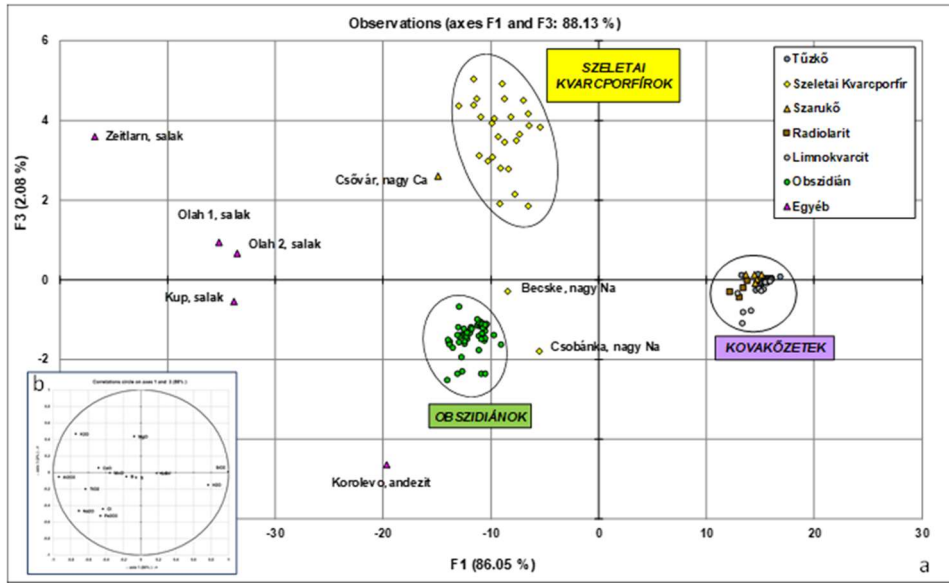
$$C = \begin{pmatrix} cov(x_1, x_1) & \cdots & cov(x_1, x_m) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ cov(x_1, x_M) & \cdots & cov(x_M, x_M) \end{pmatrix} \text{ és}$$

$$Cov(X, Y) = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{(n - 1)}$$

- **Kérdés:** „A 3.1. fejezetben ... a szerző főkomponens analízis eredményét szemlélteti kétdimenziós F1-F3, majd F1-F2 diagramokon, ahol F1, F2 és F3 a főkomponensek. De nem derül ki, hogy ezek mit jelentenek. Talán a főelem-összetevők valamilyen súlyozott átlagai (a lineáris transzformációból következően)? Mi az előbb hiányolt p mátrix ezekben az esetekben?”

Válasz:

A 3.1.a-b. ábrán az összes addig vizsgált pattintott kőeszköz típus összehasonlítására az XLSTAT program által számolt főkomponens-elemzés során az F1, F2, F3 főkomponensek az eredetileg mért változókból (kémiai összetevők) a P mátrixban szereplő együttthatókkal való súlyozással, lineáris kombinációval lettek számolva:



3.1.a-b. ábra. A három fő pattintott kőszköz nyersanyag típus elkülönítése PGAA-mérések alapján, 165 mintán végzett PCA segítségével. (Kasztovszky et al. 2008a, Biró, K. T. & Kasztovszky 2018)

A P mátrix:

Eigenvalues and eigenvectors (based on the covariance matrix) :

igenvalue	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Value	206.3963	27.3814	3.7022	1.5957	0.2170	0.1644	0.0873	0.0394	0.0313	0.0120	0.0029	0.0010	0.0006	0.0001	0.0000
% of variat	0.8613	0.1143	0.0154	0.0067	0.0009	0.0007	0.0004	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Cumulative	0.8613	0.9756	0.9910	0.9977	0.9986	0.9993	0.9996	0.9998	0.9999	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
Vectors :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
SiO2	0.8748	-0.1007	0.0461	-0.2639	0.2523	-0.1655	-0.1038	-0.0449	0.0453	0.2163	0.0057	0.0035	-0.0001	0.0036	0.0001
TiO2	-0.0057	0.0134	-0.0135	-0.0080	0.0604	0.0749	-0.0003	0.0080	0.0475	-0.0219	0.9760	0.0066	-0.0091	-0.1863	0.0000
Al2O3	-0.4087	-0.4043	-0.1746	-0.4710	0.5634	-0.0029	-0.0750	-0.0162	-0.1572	0.2617	-0.0224	0.1013	-0.0006	0.0095	0.0003
Fe2O3	-0.0399	0.0215	-0.3389	0.6716	0.4163	-0.3519	-0.2120	-0.0284	0.2599	0.1465	-0.0062	-0.0055	0.0033	0.0073	-0.0002
MnO	-0.0089	0.0372	-0.0011	-0.0462	0.0972	0.5558	0.2260	-0.0193	0.7434	0.2602	-0.0774	-0.0099	0.0022	0.0119	-0.0001
MgO	-0.0012	-0.0026	0.0513	0.0092	-0.0685	0.0208	-0.1998	0.9549	0.0101	0.1995	0.0006	0.0198	0.0044	0.0059	-0.0001
CaO	-0.1686	0.8413	0.1450	-0.2995	0.1705	-0.2429	-0.1048	-0.0539	0.0500	0.2205	-0.0012	0.0030	0.0000	0.0037	0.0001
Na2O	-0.0869	-0.1523	-0.4272	-0.3085	-0.5505	-0.4707	-0.0236	-0.0496	0.3585	0.1797	0.0494	-0.0261	0.0012	-0.0057	-0.0001
K2O	-0.1702	-0.3038	0.8024	0.0957	-0.0357	-0.3542	-0.0336	-0.0866	0.2394	0.1778	0.0371	-0.0019	0.0004	-0.0023	0.0000
H2O	0.0316	0.0336	-0.0462	0.1264	0.0540	-0.2154	0.8771	0.1298	-0.2099	0.3150	0.0295	0.0064	-0.0100	-0.0010	0.0010
S	-0.0013	0.0012	-0.0115	0.2124	-0.3024	0.2847	-0.2560	-0.2337	-0.3425	0.7368	0.0338	0.0260	-0.0036	0.0030	0.0007
Cl	-0.0014	-0.0025	-0.0106	-0.0044	-0.0098	-0.0153	0.0064	-0.0147	0.0298	-0.0202	-0.0154	0.9970	-0.0435	-0.0424	0.0012
B	-0.0002	0.0014	-0.0004	-0.0017	-0.0021	0.0062	0.0032	-0.0036	0.0040	-0.0151	0.1862	0.0442	-0.0008	0.9814	0.0026
Sm	0.0002	0.0001	-0.0001	-0.0001	-0.0003	-0.0003	0.0036	-0.0018	-0.0017	0.0005	0.0036	0.0189	0.4599	-0.0035	0.8877
Gd	0.0004	0.0003	-0.0001	-0.0003	-0.0006	-0.0005	0.0085	-0.0037	-0.0045	0.0027	0.0082	0.0393	0.8868	-0.0014	-0.4603

A kovariancia mátrix:

Covariance matrix :

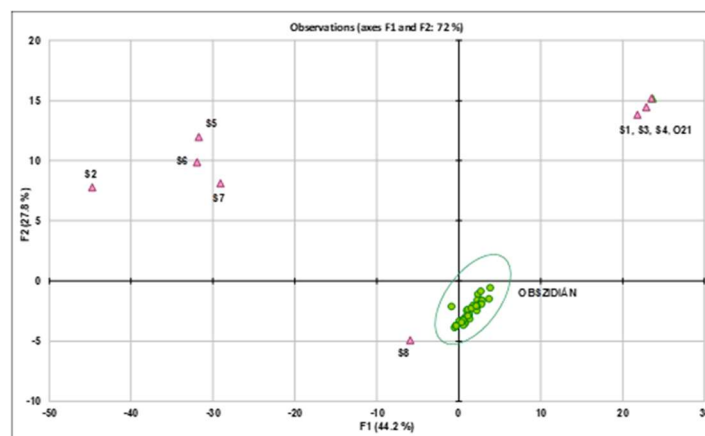
	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	H2O	S	Cl	B	Sm	Gd
SiO2	158.3782	-1.0656	-72.4744	-7.5734	-1.7049	-0.2033	-32.5997	-15.2377	-29.7796	5.5606	-0.3446	-0.2438	-0.0396	0.0272	0.0629
TiO2	-1.0656	0.0170	0.3552	0.0648	0.0337	-0.0026	0.5029	0.0595	0.0434	-0.0265	-0.0013	0.0010	0.0013	-0.0001	-0.0003
Al2O3	-72.4744	0.3552	39.4838	2.8954	0.3840	0.0810	5.0642	9.4593	17.1204	-3.1033	-0.0892	0.1530	0.0027	-0.0142	-0.0327
Fe2O3	-7.5734	0.0648	2.8954	1.5509	0.0263	-0.0507	1.4140	0.8133	0.3393	-0.0477	0.2130	0.0187	0.0006	-0.0014	-0.0032
MnO	-1.7049	0.0337	0.3840	0.0263	0.1331	-0.0048	1.1698	-0.0165	-0.0339	-0.0385	-0.0030	-0.0004	0.0025	-0.0001	-0.0003
MgO	-0.2033	-0.0026	0.0810	-0.0507	-0.0048	0.0513	0.0001	-0.0479	0.2140	-0.0283	0.0040	-0.0022	-0.0003	-0.0002	-0.0004
CaO	-32.5997	0.5029	5.0642	1.4140	1.1698	0.0001	25.4860	-0.5643	-0.6778	-0.4094	-0.0546	-0.0119	0.0390	-0.0024	-0.0057
Na2O	-15.2377	0.0595	9.4593	0.8133	-0.0165	-0.0479	-0.5643	3.1294	3.0394	-0.6907	-0.0556	0.0567	-0.0008	-0.0031	-0.0072
K2O	-29.7796	0.0434	17.1204	0.3393	-0.0339	0.2140	-0.6778	3.0394	10.9252	-1.5004	0.0195	0.0382	-0.0064	-0.0066	-0.0151
H2O	5.5606	-0.0265	-3.1033	-0.0477	-0.0385	-0.0283	-0.4094	-0.6907	-1.5004	0.3496	0.0082	-0.0098	-0.0004	0.0014	0.0032
S	-0.3446	-0.0013	-0.0892	0.2130	-0.0030	0.0040	-0.0546	-0.0556	0.0195	0.0082	0.1241	-0.0013	-0.0002	-0.0001	-0.0003
Cl	-0.2438	0.0010	0.1530	0.0187	-0.0004	-0.0022	-0.0119	0.0567	0.0382	-0.0098	-0.0013	0.0021	0.0000	0.0000	-0.0001
B	-0.0396	0.0013	0.0027	0.0006	0.0025	-0.0003	0.0390	-0.0008	-0.0064	-0.0004	-0.0002	0.0000	0.0003	0.0000	0.0000
Sm	0.0272	-0.0001	-0.0142	-0.0014	-0.0001	-0.0002	-0.0024	-0.0031	-0.0066	0.0014	-0.0001	0.0000	0.0000	0.0001	0.0002
Gd	0.0629	-0.0003	-0.0327	-0.0032	-0.0003	-0.0004	-0.0057	-0.0072	-0.0151	0.0032	-0.0003	-0.0001	0.0000	0.0002	0.0005

A vizsgált minták új (a főkomponensek szerinti) koordinátái:

Coordinates of observations on principal axes :																
		axis 1	axis 2	axis 3	axis 4	axis 5	axis 6	axis 7	axis 8	axis 9	axis 10	axis 11	axis 12	axis 13	axis 14	axis 15
BODROOKERE SZTÜR 1	FA01	15,8163	1,4469	-0,2225	-0,1853	-0,0437	0,0146	0,1624	-0,0290	-0,0438	0,0047	0,0074	0,0078	-0,0143	0,0001	0,0009
BODROOKERE SZTÜR 2	FA02	15,2485	1,4089	-0,0894	-0,2544	0,0737	0,0557	0,1324	-0,0289	-0,0972	0,0284	-0,0010	0,0110	-0,0142	0,0018	0,0009
ELEZTEROM 1	FA03	15,5696	1,4748	-0,0267	-0,1488	-0,0483	0,0023	0,2358	-0,0174	-0,0602	0,0239	0,0138	0,0064	-0,0151	-0,0007	0,0010
ELEZTEROM 2	FA04	15,5549	1,4519	-0,0245	-0,1535	-0,0508	0,0199	0,1784	-0,0255	-0,0491	-0,0001	0,0085	0,0011	-0,0142	-0,0001	0,0009
ELEZTEROM 3	FA05	15,5636	1,4543	-0,0304	-0,1254	-0,0491	0,0046	0,2878	-0,0075	-0,0794	0,0281	0,0103	0,0088	-0,0157	0,0000	0,0010
NADAP 1	FA06	15,4893	1,4480	-0,0538	-0,1526	0,0121	0,0127	0,1075	-0,0358	-0,0348	0,0083	0,0055	0,0237	-0,0144	0,0029	0,0009
NADAP 2	FA07	15,8516	1,4370	-0,0164	-0,1774	-0,0335	0,0206	0,1231	-0,0359	-0,0350	-0,0023	0,0065	0,0305	-0,0149	0,0008	0,0009
NADAP 3	FA08	15,5186	1,5083	-0,0235	-0,1458	-0,0572	0,0071	0,2205	-0,0199	-0,0580	0,0107	0,0079	0,0608	-0,0172	-0,0015	0,0010
JAZSLADÁNY 17.	FA09	15,7899	1,5752	0,0342	-0,3231	0,0309	0,0109	-0,1880	-0,0942	0,0473	-0,0167	-0,0039	0,0283	0,0717	-0,0009	0,0057
KUNIZSÉNYI MARTON	FA10	15,6264	1,4900	0,0201	-0,1897	-0,0084	0,0185	0,1448	-0,0330	-0,0479	0,0113	0,0048	0,0112	0,0349	0,0009	-0,0246
TIEZAPOLGAR	FA11	15,7032	1,4194	-0,0057	-0,1968	-0,0258	0,0019	0,1054	-0,0414	-0,0214	0,0137	0,0067	0,0038	0,0689	0,0008	-0,0029
KÁLLO 1	FA12	15,6440	1,4207	-0,0265	-0,1579	-0,0405	0,0023	0,2094	-0,0219	-0,0526	0,0235	0,0088	0,0081	0,0755	-0,0004	-0,0459
KÁLLO 2	FA13	15,4529	1,4597	-0,0411	-0,0970	-0,0971	-0,0146	0,3539	0,0024	-0,0794	0,0338	0,0137	0,0158	0,1327	-0,0013	0,0067
PEKŐBARLÁND 1	FA14	15,5500	1,4381	0,0164	-0,1225	-0,0538	-0,0051	0,2532	-0,0173	-0,0602	0,0298	0,0108	0,0009	0,0713	0,0005	0,0010
PEKŐBARLÁND 2	FA15	15,4241	1,6045	0,0288	-0,1910	-0,0853	0,0140	0,0392	-0,0524	-0,0041	-0,0289	0,0037	0,0080	0,1974	-0,0009	0,0180
PEKŐBARLÁND 3	FA16	15,5521	1,4753	0,0090	-0,1493	-0,0487	-0,0083	0,2114	-0,0239	-0,0479	0,0245	0,0092	0,0004	0,0770	0,0002	0,0036
KLUP-EGYES	FA17	16,1145	1,3704	0,0422	-0,3578	0,1012	0,0371	-0,2882	-0,1093	0,0605	-0,0188	-0,0064	-0,0035	0,0030	0,0007	-0,0080
MKOLA 2	FA18	15,7159	1,3124	-0,0034	-0,3442	0,1698	0,0595	-0,2836	-0,1038	0,0310	-0,0159	-0,0061	0,0010	-0,0098	-0,0005	0,0005
ZETI 1	FA19	14,8526	1,0786	-0,0949	-0,3868	0,2772	0,1047	-0,2713	-0,0931	-0,0047	-0,0024	-0,0012	-0,0096	-0,0013	0,0005	0,0005
BONEST 1	FRA01	15,5328	1,3512	-0,0493	-0,2226	0,0791	0,0492	0,1310	-0,0301	-0,0850	0,0280	-0,0007	0,0002	-0,0138	0,0016	0,0009
BU SÁO 2	FRA02	15,6154	1,3905	-0,0277	-0,1989	0,0501	0,0329	0,1303	-0,0324	-0,0665	0,0235	0,0020	0,0004	-0,0138	0,0012	0,0009
CALINESTI 8E	FRA03	15,5864	1,3971	-0,0386	-0,1795	-0,0119	0,0150	0,1957	-0,0229	-0,0623	0,0257	0,0274	-0,0003	-0,0146	-0,0031	0,0010
CALINESTI DM 6	FRA04	15,1823	1,3498	-0,0968	-0,1254	0,0269	0,0205	0,2371	-0,0102	-0,0884	0,0303	0,0106	-0,0009	-0,0146	0,0011	0,0010
OSBAUTI 1	FRA05	16,8721	1,2021	0,0842	-0,7193	0,3134	0,0943	-1,1731	-0,2647	0,2777	-0,1027	-0,0295	-0,0069	-0,0005	0,0002	-0,0003
BAPOW	FG01	16,0876	1,3871	0,0346	-0,3817	0,0690	0,0494	-0,3996	-0,1283	0,1006	-0,0572	-0,0223	-0,0004	-0,0084	0,0011	0,0004
SWIECIECHÓW	FG02	13,3199	3,1186	0,1112	-0,1870	-0,1056	-0,1298	0,1130	-0,0488	-0,0318	0,0198	-0,0020	-0,0046	-0,0131	-0,0015	0,0008
NAOYTEVEL	FG03	15,8791	1,4455	-0,0154	-0,4411	0,1407	0,0348	-0,4700	-0,1394	0,1013	-0,0337	-0,0124	-0,0053	-0,0074	-0,0008	0,0003
MAKÓW	FG04	14,8474	1,2083	-0,2523	-0,2238	0,2931	0,1227	-0,0505	-0,0419	-0,0933	0,0138	-0,0240	-0,0009	-0,0113	0,0041	0,0008
PRUT	FG05	15,8504	1,4035	-0,0490	-0,2530	0,0576	0,0291	-0,0955	-0,0716	0,0187	-0,0077	0,0013	-0,0046	-0,0112	-0,0006	0,0007
VOLHYNIA	FG06	15,4720	1,4799	-0,0198	-0,1138	-0,0747	0,0114	0,2647	-0,0106	-0,0689	0,0079	0,0119	-0,0032	-0,0149	-0,0015	0,0010
WIERZBICA	FG07	15,2900	1,3994	-0,0532	-0,1351	0,0048	0,0185	0,1921	-0,0206	-0,0656	0,0164	0,0095	-0,0005	-0,0142	0,0054	0,0009
BEBLO	FG08	15,8999	1,4799	-0,0054	-0,2453	-0,0294	0,0090	-0,0258	-0,0640	0,0156	-0,0127	0,0127	-0,0022	-0,0120	0,0044	0,0007
KRZEMIONKI	FG09	15,9333	1,3964	-0,0342	-0,2329	0,0348	0,0270	-0,0153	-0,0583	-0,0100	-0,0033	0,0001	0,0017	-0,0122	0,0079	0,0008
MARJÓVCE	FG10	15,7546	1,3393	-0,0046	-0,3343	0,0551	0,0461	-0,2095	-0,0936	0,0385	-0,0284	0,0015	-0,0014	-0,0102	0,0034	0,0008
KANYAMAZONKA 1	FG11	15,1803	1,5097	-0,0736	0,0939	-0,1288	-0,0069	0,3581	-0,0005	-0,0785	0,0383	0,0180	-0,0033	-0,0156	0,0021	0,0011
KANYAMAZONKA 2	FG12	15,4309	1,4339	-0,0138	-0,0625	-0,0594	-0,0029	0,2713	-0,0184	-0,0591	0,0298	0,0183	-0,0015	-0,0151	-0,0009	0,0010
BUGOYOVO-BUCHAK #1	FG13	15,5812	1,5251	-0,0137	-0,1559	-0,0284	0,0023	0,1099	-0,0415	-0,0300	0,0179	0,0082	-0,0042	-0,0133	-0,0002	0,0009
BUGOYOVO-BUCHAK #2	FG14	15,6109	1,4833	-0,0141	-0,1684	-0,0373	-0,0102	0,1415	-0,0353	-0,0249	0,0171	0,0103	-0,0049	-0,0138	-0,0010	0,0009
BUGOYOVO-BUCHAK #3	FG15	15,6123	1,4820	-0,0157	-0,1483	-0,0254	-0,0023	0,1948	-0,0248	-0,0496	0,0240	0,0098	-0,0040	-0,0142	-0,0004	0,0009
BUGOYOVO-BUCHAK #4	FG16	14,8502	1,6458	-0,1646	0,3519	-0,0821	0,0353	0,1206	-0,0429	-0,0389	0,0280	0,0050	-0,0044	-0,0130	-0,0002	0,0009
BUGOYOVO-BUCHAK #1	FG17	15,5020	1,4541	-0,0386	-0,0766	-0,0537	-0,0110	0,2956	-0,0097	-0,0690	0,0326	0,0112	-0,0044	-0,0151	0,0001	0,0010
BUGOYOVO-BUCHAK #2	FG18	15,6081	1,5603	0,0116	-0,1895	0,0081	0,0100	0,1006	-0,0423	-0,0411	0,0192	0,0045	-0,0034	-0,0133	-0,0002	0,0009
BUGOYOVO-BUCHAK #3	FG19	15,4587	1,6795	0,0134	-0,1632	0,0118	-0,0133	0,0801	-0,0451	-0,0227	0,0143	0,0043	-0,0041	-0,0130	-0,0019	0,0008
BUGOYOVO-BUCHAK TALBERG	FG20	15,7181	1,4941	0,0216	-0,2427	0,0038	-0,0025	-0,0335	-0,0673	0,0180	0,0020	0,0041	-0,0051	-0,0119	-0,0015	0,0007
BELAEVKA-ZELZNYHUTOR 1	FG21	15,4953	1,4114	-0,0576	-0,0880	-0,0959	-0,0267	0,3212	-0,0031	-0,0572	0,0327	0,0187	-0,0057	-0,0153	-0,0034	0,0010
BELAEVKA-ZELZNYHUTOR 2	FG22	15,5418	1,4146	-0,0580	-0,1109	-0,0759	0,0133	0,2236	-0,0157	-0,0504	-0,0016	0,0102	-0,0056	-0,0143	-0,0014	0,0009
BELAEVKA-ZELZNYHUTOR 3	FG23	15,5438	1,4371	-0,0287	-0,1029	-0,0534	-0,0153	0,2682	-0,0126	-0,0559	0,0297	0,0142	-0,0031	-0,0149	-0,0039	0,0010
TORUN 1	FG24	15,5692	1,4587	-0,0225	-0,1384	-0,0516	-0,0058	0,2642	-0,0132	-0,0688	0,0314	0,0085	-0,0018	-0,0150	0,0003	0,0010
TORUN 2	FG25	14,8016	2,4861	0,1408	-0,3384	-0,0175	-0,0593	-0,1658	-0,0982	0,0359	-0,0044	-0,0111	-0,0012	-0,0107	0,0005	0,0006
OVIDIOPOL	FG26	15,4310	1,4597	-0,0543	-0,0602	-0,0880	-0,0283	0,3455	0,0019	-0,0673	0,0353	0,0162	-0,0052	-0,0156	-0,0022	0,0010
ALBERTFALVA	HA01	13,8234	2,8502	0,1388	-0,3477	-0,1814	0,1453	-0,8981	0,7204	0,0797	-0,0549	-0,0271	0,0096	-0,0020	0,0017	0,0000
CSEPEL	HA02	14,4883	2,5622	0,1374	-0,6281	0,1300	0,0095	-0,7635	-0,1980	0,1492	-0,0733	-0,0287	-0,0064	-0,0044	-0,0007	0,0000

.....

A 3.2. ábrán az obszidiánok más, hasonlóan látszó anyagoktól való elkülönítésére végzett főkomponens-elemzéssorán az F1 és F2 főkomponensek az eredetileg mért változókból (kémiai összetevőkből) az alábbi együtthatókkal való súlyozással, lineáris kombinációval lettek számolva:



3.2. ábra. Obszidiánok elkülönítése makroszkóposan obszidiánnak látszó, de más anyagú (limnokvarcit, kova, radiolarit, modern kohósalak) mintáktól PGAA-mérések alapján, 65 mintán végzett PCA segítségével. (Kasztovszky, Zs. & Biró, K. T. 2004).

P mátrix (loading):

Eigenvalues and eigenvectors (based on the covariance matrix) :												
igenvalue	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Value	158.9240	33.5331	1.8418	0.4483	0.3000	0.1957	0.1290	0.0884	0.0387	0.0108	0.0022	0.0009
% of varial	0.8129	0.1715	0.0094	0.0023	0.0015	0.0010	0.0007	0.0005	0.0002	0.0001	0.0000	0.0000
Cumulative	0.8129	0.9844	0.9938	0.9961	0.9976	0.9986	0.9993	0.9997	0.9999	1.0000	1.0000	1.0000
Vectors :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
H2O%	0.0144	0.0283	0.0467	0.0753	-0.0011	0.0054	-0.1164	-0.1403	-0.0313	0.9726	-0.1027	-0.0202
Na2O%	0.0190	-0.2376	-0.1155	0.1350	-0.0138	0.7955	-0.0300	0.1946	0.4857	0.0342	-0.0217	-0.0478
Al2O3%	-0.1558	-0.5434	-0.2828	-0.0419	-0.0044	-0.2581	0.6373	0.3163	0.0098	0.1558	-0.0313	0.0229
SiO2%	0.8024	0.3350	0.1011	-0.0243	-0.0499	-0.0422	0.3996	0.1833	0.1796	0.0553	-0.0060	0.0141
K2O%	-0.0214	-0.2487	0.3650	-0.5297	-0.4438	-0.0724	0.0697	-0.3978	0.3903	0.0019	0.0606	0.0503
CaO%	-0.5667	0.6561	0.0761	-0.0555	-0.1310	0.0664	0.3723	0.1705	0.2139	0.0631	-0.0231	0.0050
TiO2%	-0.0134	0.0122	-0.0268	0.0813	0.0560	0.0155	-0.0022	0.0165	0.0284	0.0978	0.8454	0.5135
MnO%	-0.0317	0.0437	-0.1325	-0.0820	0.7192	-0.2662	-0.0200	-0.2501	0.5653	-0.0102	-0.0327	-0.0337
Fe2O3%	-0.0266	-0.0584	0.0626	0.7633	-0.3614	-0.3452	-0.0560	-0.1077	0.3718	-0.0725	-0.0316	-0.0186
Cl%	0.0004	-0.0057	0.0171	0.0258	0.0308	0.0466	-0.0043	-0.0340	-0.0041	-0.0452	-0.5163	0.8521
Sm	-0.0558	-0.1243	0.5457	0.3037	0.3097	0.2605	0.4605	-0.3840	-0.2494	-0.0538	0.0187	-0.0521
Gd	-0.0686	-0.1482	0.6596	-0.0339	0.1882	-0.1697	-0.2462	0.6312	0.1092	0.0416	-0.0111	0.0092

A kovariancia mátrix

Covariance matrix :												
	H2O%	Na2O%	Al2O3%	SiO2%	K2O%	CaO%	TiO2%	MnO%	Fe2O3%	Cl%	Sm	Gd
H2O%	0.0800	-0.1889	-0.9092	2.1507	-0.2678	-0.6745	-0.0180	-0.0430	-0.0844	-0.0019	-0.1903	-0.2458
Na2O%	-0.1889	2.1201	3.8810	-0.2753	1.7985	-6.9397	-0.1237	-0.4585	0.3709	0.0508	0.7510	0.8186
Al2O3%	-0.9092	3.8810	13.9807	-25.9840	4.8799	2.0703	0.1219	0.0636	1.6869	0.0798	3.3689	4.0626
SiO2%	2.1507	-0.2753	-25.9840	106.1339	-5.4402	-64.8542	-1.5770	-3.5858	-4.0439	-0.0093	-8.3991	-10.2953
K2O%	-0.2678	1.7985	4.8799	-5.4402	2.5986	-3.4645	-0.1010	-0.4010	0.5002	0.0475	1.4898	1.8754
CaO%	-0.6745	-6.9397	2.0703	-64.8542	-3.4645	65.5106	1.4658	3.7682	1.1131	-0.1618	2.3606	3.0009
TiO2%	-0.0180	-0.1237	0.1219	-1.5770	-0.1010	1.4658	0.0407	0.1003	0.0506	-0.0031	0.0570	0.0555
MnO%	-0.0430	-0.4585	0.0636	-3.5858	-0.4010	3.7682	0.1003	0.4461	-0.0439	-0.0106	0.0095	0.0074
Fe2O3%	-0.0844	0.3709	1.6869	-4.0439	0.5002	1.1131	0.0506	-0.0439	0.5648	0.0140	0.5919	0.6335
Cl%	-0.0019	0.0508	0.0798	-0.0093	0.0475	-0.1618	-0.0031	-0.0106	0.0140	0.0041	0.0468	0.0424
Sm	-0.1903	0.7510	3.3689	-8.3991	1.4898	2.3606	0.0570	0.0095	0.5919	0.0468	1.6868	1.8558
Gd	-0.2458	0.8186	4.0626	-10.2953	1.8754	3.0009	0.0555	0.0074	0.6335	0.0424	1.8558	2.3465

A régi és az új változók közötti korrelációt az alábbi mátrix adja meg.

Correlations between initial variables and principal factors :												
	factor 1	factor 2	factor 3	factor 4	factor 5	factor 6	factor 7	factor 8	factor 9	factor 10	factor 11	factor 12
H2O%	0.6407	0.5793	0.2242	0.1784	-0.0020	0.0084	-0.1478	-0.1475	-0.0218	0.3570	-0.0171	-0.0022
Na2O%	0.1642	-0.9451	-0.1077	0.0621	-0.0052	0.2417	-0.0074	0.0397	0.0656	0.0024	-0.0007	-0.0010
Al2O3%	-0.5253	-0.8415	-0.1026	-0.0075	-0.0006	-0.0305	0.0612	0.0251	0.0005	0.0043	-0.0004	0.0002
SiO2%	0.9819	0.1883	0.0133	-0.0016	-0.0027	-0.0018	0.0139	0.0053	0.0034	0.0006	0.0000	0.0000
K2O%	-0.1672	-0.8934	0.3073	-0.2200	-0.1508	-0.0199	0.0155	-0.0734	0.0476	0.0001	0.0018	0.0010
CaO%	-0.8826	0.4694	0.0128	-0.0046	-0.0089	0.0036	0.0165	0.0063	0.0052	0.0008	-0.0001	0.0000
TiO2%	-0.8365	0.3491	-0.1805	0.2698	0.1519	0.0340	-0.0040	0.0243	0.0277	0.0503	0.1972	0.0782
MnO%	-0.5984	0.3788	-0.2693	-0.0822	0.5897	-0.1763	-0.0107	-0.1113	0.1665	-0.0016	-0.0023	-0.0016
Fe2O3%	-0.4469	-0.4499	0.1130	0.6800	-0.2633	-0.2031	-0.0268	-0.0426	0.0973	-0.0100	-0.0020	-0.0008
Cl%	0.0825	-0.5153	0.3646	0.2712	0.2651	0.3240	-0.0244	-0.1586	-0.0125	-0.0737	-0.3816	0.4110
Sm	-0.5412	-0.5542	0.5702	0.1566	0.1306	0.0887	0.1273	-0.0879	-0.0378	-0.0043	0.0007	-0.0012
Gd	-0.5647	-0.5603	0.5843	-0.0148	0.0673	-0.0490	-0.0577	0.1225	0.0140	0.0028	-0.0003	0.0002

- **Kérdés:** „Mi dönti el, hogy szükséges-e a főkomponens-analízis, vagy elég egyes kémiai összetevőket vizsgálni?”

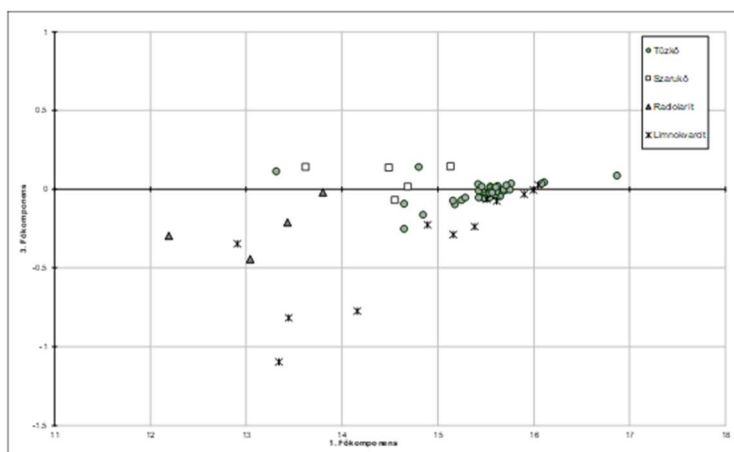
Válasz:

Kutatási módszerünk – különösen a kutatások kezdetén – az volt, hogy egy-egy anyagtípusnál a PGAA-val jól mérhető összetevőkből (elsősorban a főelemek, valamint a mellék- és nyomelemek közül B, Cl, V, Cr, Sm, Gd) geokémiai háttérismeretek, irodalmi adatok alapján kétváltozós diagramokat alkottunk, és megnéztük, hogy a diagramok közül melyek különítik el az előzetesen feltételezett nyersanyagcsoportokat. A kétváltozós diagramok eredményeinek megerősítésére, esetleges további csoportok megkülönböztetésére alkalmaztuk a főkomponens-elemzést.

- **Kérdés:** „A 3.4. ábrán hogyan keletkezett itt az F1 és F3 főkomponens a mérhető összetevőkből?”

Válasz:

A 3.4 ábra alapja ugyanaz a PCA számítás, mint a 3.1 ábra esetében, az összes pattintott kőeszköz nyersanyag összehasonlításánál, csupán a kovaközetek csoportjának a részletét nagyítottam ki.



3.4. ábra. Különböző, nagy szilíciumtartalmú kőzetminták elkülönítése a PGAA-val mérhető összetevők alapján. (Biró, K. T. & Kasztovszky 2018).

- **Kérdés:** „A 3.9. ábrán SiO_2 -re vonatkoztatott B- ill. Cl-koncentráció szerepel a diagramban. Miért éppen ezek?”

Válasz:

Az első, nagyobb mintaszámot tartalmazó obszidián mérési sorozat adatelemzésekor azt tapasztaltam, hogy a bór-, klór- és titántartalom, továbbá az alkáliatartalom – mindegyik említett elem (B, Cl, Ti, Na, K) jól mérhető PGAA-val – nagy megbízhatósággal elkülöníti a főbb obszidiántípusokat. A fenti összetevők közül a bór és a klór bizonyult a PGAA-val legjobban mérhető, ugyanakkor a legszignifikánsabb markernek.

Korábban a bór- és klórtartalom adatokat nem alkalmazták obszidián nyersanyag-lelőhelyek azonosítására, valószínűleg azért, mert ezek az elemek más analitikai módszerekkel nem, vagy csak pontatlanul mérhetők. Csupán egyetlen ilyen publikációt találtunk:

Martin, F. F., Rotolo, S. G., Nazzari, M., Carapezza, M. L., Chlorine as a Discriminant Element to Establish the Provenance of Central Mediterranean Obsidians, *Open Archaeology* 5 (2020) 454-476.

Lásd még:

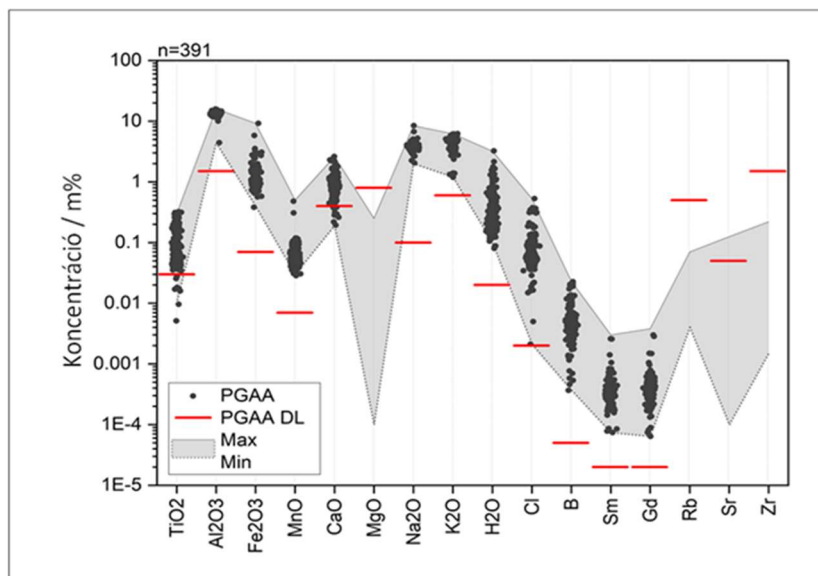
Kasztovszky Zs., T. Biró K.: A kárpáti obszidiánok osztályozása prompt gamma aktivációs analízis segítségével: geológiai és régészeti mintákra vonatkozó első eredmények (in Hungarian), *Archeometriai Műhely*, I.1. (2004) 9-15.

Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Markó, A., Dobosi, V.: Cold neutron prompt gamma activation analysis – a non-destructive method for characterisation of high silica content chipped stone tools and raw materials, *Archaeometry*, 50, 1 (2008) 12-29.

- **Kérdés:** „A 3.4. ábrán az egyes elemkoncentrációkat jelölő fekete pontok miért szórnak kissé vízszintes irányban? Csak a mérések számának (itt 391) érzékeltetése végett? A szürke sáv tól-ig határokat jelöl. Ezek a határok a nemzetközi referenciamintákon valaha végzett PGAA mérésekre vonatkoznak? A Ti-t hogy sikerült kimutatási határ alatt mérni? Hosszabb (akár 10 órás) mérési időt alkalmaztak?”

Válasz:

Az említett ábrákat a Kasztovszky et al. 2022 cikkben közzétettük. Az egyes elemekhez tartozó pontok **csak a láthatóság érdekében „szórnak” vízszintes irányban.** A **maximum-minimum határok a saját mérési adatokra, ill. az általunk obszidiánokban PGAA-val nem mérhető Mg, Rb, Sr, Zr esetén irodalmi adatokra támaszkodnak.** Az ábrán **jelzett kimutatási határok tipikus, 1 órás mérésre vonatkoznak.** Ha egy mérési pont az ábrán a tipikus kimutatási határ alatt van, azt hosszabb, általában több órás méréssel valósítottuk meg, így a szokásosnál kisebb kimutatási határt értünk el a mérés során.



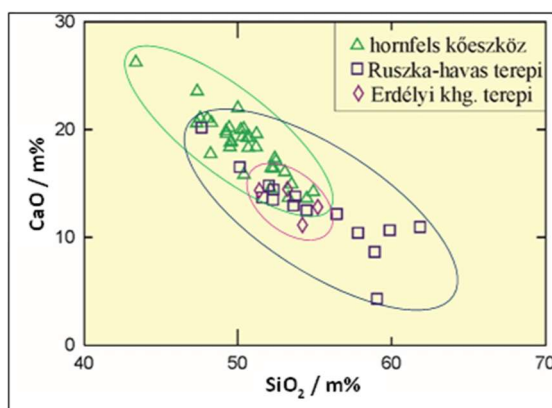
- **Kérdés:** „A 61. oldalon olvasható szöveg szerint: „A terepen gyűjtött geológiai referenciaminták közül makroszkópos és mikroszkópos megfigyelések, valamint mágneses szuszceptibilitás mérések alapján választottuk ki a reprezentatív, további vizsgálatra szánt mintákat (Bradák et al. 2009).” Hogyan értendő mindez? Pontosan hogyan dönthető el ezen megfigyelések és mérések alapján, hogy egy minta reprezentatív-e? Nem lett volna célszerű több minta homogenizált keverékét tekinteni a statisztikusan legjobb referenciának?”

Válasz:

Az archeometriai kutatásoknál, a terepi mintavételezés során azokat a kőzetmintákat választjuk ki, amelyek makroszkópos tulajdonságaik (pl. színük, szöveti jellegük stb.), valamint mechanikai tulajdonságaik (keménységük, törésük) alapján legjobban hasonlítanak a régészeti leletek kőanyagához, tehát a régészeti korokban feltételezhetően az ezekhez hasonló kőzetváltozatokat választották ki kőeszköz nyersanyagaként.

Egy-egy forrásterületen belül a kissé eltérő geokémiai tulajdonságú geológiai minták konkrét lelőhelyei között néhány km, vagy akár több 10 km távolság is lehet. Az eltérő lelőhelyekről származó minták homogenizált keverékének mérésével pont az egyes minták összetételbeli változékonyságára vonatkozó információt veszítünk el. A valós helyzetet jobban írja le, ha a kőbalták összetételét az egyedi geológiai minták összetételéhez hasonlítjuk.

Jó példa erre az értekezés 4.23. ábrája, ahol jól látszik a két feltételezett nyersanyag-lelőhelyről származó minták összetételbeli változékonysága. Az egyes mintákat nem helyettesíthetjük egy átlagértékkel, mert az információvesztést okozna.



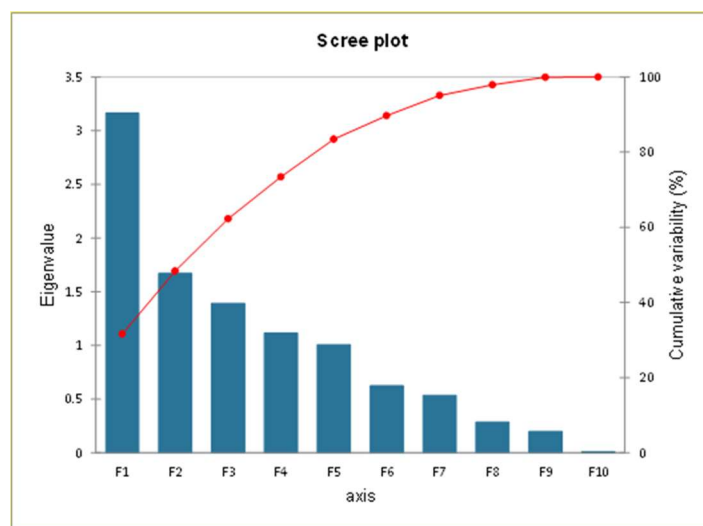
4.23. ábra. Hornfels kőeszközök és terepi minták összevetése szilícium- és kalciumtartalmuk alapján (Szakmány et al. 2016).

- **Kérdés:** „A 4.6. ábra..... Fennmarad a kérdés, hogy hogyan dől el, hogy ez a legjobb súlyozás, és éppen ezek a főösszetevők számítanak.”

Válasz:

A főkomponens-analízis során pl. az *XLSTAT* program kiszámolja, hogy az egyes főkomponensek a változók variabilitásának hány százalékát képesek megmagyarázni. A leghatékonyabb ábrázoláshoz azokat a főkomponenseket (általában F1 és F2 vagy F1 és F3) célszerű választani, amelyekre a kumulatív variabilitás maximális. Az ábrázoláshoz leginkább megfelelő főkomponensek kiválasztásához az ún. „hegyomlás-ábra” (*Scree plot*) nyújt segítséget.

	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10
Eigenvalue	3.163	1.671	1.391	1.115	1.007	0.625	0.534	0.286	0.198	0.010
Variability (%)	31.632	16.714	13.907	11.148	10.069	6.245	5.340	2.857	1.984	0.103
Cumulative %	31.632	48.346	62.253	73.401	83.470	89.715	95.056	97.913	99.897	100.000



- **Kérdés:** „A 4.4.4. fejezetben a 4.16. ábrán a szerző kőbalták egyértelmű besorolásáról ír három kivétellel. De két adat az S-típust definiáló vonal alá esik, azokat hogyan sikerült értelmezni?”

Válasz:




Zhang és munkatársai szerint a két típus közötti lényeges geokémiai eltérés mutatkozik a $Mg^{2+}/(Mg^{2+}+Fe^{2+(3+)})$ molarányban, amely **D-típusú** nefritek esetében **0,930-1** között van, míg **S-típusú** nefritek esetében **0,860-0,930 közé esik** (Zhang et al 2011). A fenti határértékek kijelölése valószínűleg önkényesen történt, mivel a kínai geológiai minták értékei közül egy sem esik a 0,920 és 0,950 közötti tartományba, ezért ebben a tartományban máshol is kijelölhető volna a határ.

Saját eredményeink szerint **a két típus között azonban nincs éles geokémiai határvonal:** a roncsolásmentes módszerek hibahatárai miatt a határvonalhoz közeli értékekkel rendelkező leletek egyedi mérlegelést – és más vizsgálatok eredményével való összevetést – igényelnek. A nefritek pontos csoportbeosztásához mindenképpen a relik-, illetve akcesszórius ásványok részletes ismerete szükséges, a PGAA önmagában nem minden esetben alkalmas a nefritek osztályozására.

- **Megjegyzés:** „A 4.4.6. fejezet véleményem szerint elhagyható lett volna.”

Válasz:

Az értekezés 4. fejezetét úgy kívántam összeállítani, hogy abban bemutassam a mai Magyarország területén leggyakrabban előforduló, legfontosabb csiszolt kőeszköz nyersanyag típusokat – beleértve a szerpentinitet is –, annak ellenére, hogy az egyes kőzettípusok analitikai feldolgozottsága jelenleg is különböző szinten áll.

Kőzet típus	Előfordulás	Néhány jellegzetes kőbalt / Irodalom
1. Kontakt metabázit, zöldpala-amfibolit	Krkonoše-Jizera Kristályos Egység (Železný Brod, Želešice); Kis-Kárpátok - Csehország; Felsőcsatár - Magyarország; Gömörikum-Veporikum - Szlovákia; Száva-Vardar zóna (?) - Szerbia; Máramarosi Kristályos öv (?) - Erdélyi khg. (?) Déli Kárpátok (?) - Románia	 Szakmány & Kasztovszky 2004; Szakmány et al. 2011; Kereskényi et al. 2020.
2. Kékpala	Mellétei-egység: Ságó (Ságov) völgy, Szádelői (Zašle) völgy, Ajfalacska (Hačava), Pieniny szirt öv (Rudník) - Szlovákia	 Hovorka et 2000; Kereskényi et al. 2018.
3. Nefrit	Jordanów - Lengyelország; Központi (Svájc) Alpok (Oberhalbstein és környéke) - Svájc, Ausztria	 Péterdi et al. 2014.

4.1. táblázat. A Kárpát-medencében előforduló fő kőeszköz nyersanyag típusok, lelőhelyek, jellegzetes baltaalakok, és néhány vonatkozó irodalom (Szakmány Gy. 2009 alapján, kiegészítve)

4. Nagynyomású metamorfit / Nagynyomású metaofiolit (Na-piroxenit, eklogit, jadeitit)	Rivanazzano (É-Appenninek nyugati lába); Monviso (Nyugati Alpok) - Olaszország	 Szakmány et al. 2013; Bendő et al. 2014, Váczy et al. 2017; Bendő et al. 2019; Váczy et al. 2019.
5. Szerpentinít	Alsó-Sziléria - Lengyelország; Möll-völgy; K-Alpok-Penninikum; D-Szlovákia; Vardar-öv; Ny-Alpok	 Péterdi et al. 2014
6. Bazalt / Dolerit-metadolerit, metagabbró / Alkáli bazalt, alkáli dolerit, alkáli mikrogabbró, tefrit, fonolit	Kisalföld, Balatonfelvidék, Karacs-Medves, Szarvaskő - Magyarország; Maros-völgy - Románia, Vardar-öv (?) - Szerbia, Keleti Alpok (?) - Ausztria/ Mecsék-Somlyó-Szathmárhely - Magyarország	 Füri et al. 2004; Péterdi et al. 2011; Szakmány et al. 2011.
7. Mész-szilikát szaruszirt (hornfels)	DK-Kárpátok (Ruszkahavasok), Erdélyi khg - Románia.	 Szakmány et al. 2016.
8. „Fehér-kő” (magnezites kovakő típus, finomszemcsés mészkő, diatomit, agyagos (kaolinites) agyagkő)	Száva-Vardar zóna - Szerbia	 Szakmány et al. 2009; Starnini et al. 2015

4.1. táblázat (folyt.). A Kárpát-medencében előforduló fő kőeszköz nyersanyag típusok, lelőhelyek, jellegzetes baltaalakok, és néhány vonatkozó irodalom (Szakmány Gy. 2009 alapján, kiegészítve)

- **Megjegyzés:** „A 88. oldalon az IR analízissel kapcsolatos közlés, miszerint „A közeli infravörös színek hullámhossztartománya 900–2600 nm közötti, felbontása 4 cm^{-1} .” nem szerencsés a hullámhosszban megadott tartomány felbontását hullámszámban megadni.”

Válasz:

Egyetértek, valóban célszerű azonos mértékegységeket használni.

Helyesen: „A közeli infravörös színek hullámszámtartománya $3850\text{--}11000 \text{ cm}^{-1}$ ($900\text{--}2600 \text{ nm}$ hullámhossz) közötti, felbontása 4 cm^{-1} .”

- **Megjegyzés:** „Vegyész számára zavaró a 112. oldalon lévő megfogalmazás a nyomelemről, mint Rb_2O és SrO . Itt felesleges használni az összetételeknél alkalmazott oxid konvenciót.”

Válasz:

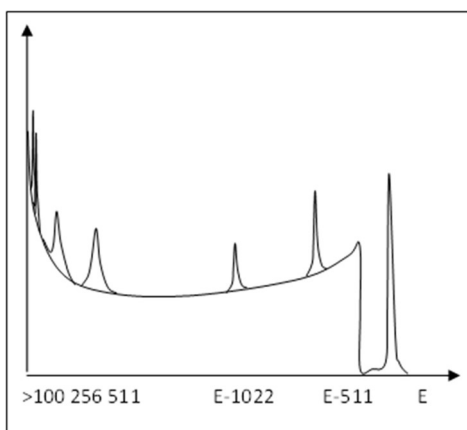
Egyetértek az észrevétellel, azonban meg szeretném jegyezni, hogy az üvegek archeometriájáról szóló szakirodalom többségében, többek között az értekezésben is ismertetett Corning referenciaminták esetében is, mind a főösszetevőket, mind a nyomelemeket oxidos formában szokták megadni.

Lásd pl. Adlington, L. W.: The Corning Archaeological Reference Glasses: New Values for “Old” Compositions. Papers from the Institute of Archaeology, 27(1): Art. 2, (2017) 1–8, DOI: <https://doi.org/10.5334/pia-515>

- **Kérdés:** „Különösen fontosnak tartom a 6.4. ábrán illusztrált problémát a bór csúcsával kapcsolatban. Kérdésem, hogy ilyen esetek mennyire sűrűn fordultak elő az értekezésben tárgyalt vizsgálatok esetén, illetve az alkalmazott kiértékelő program hogyan kezeli ezeket a problémákat? Mi minősül vonalterületnek, hogyan van figyelembe véve egy esetleges Compton-él hatása? Hogyan írják le ilyen esetekben az alapvonalat?”

Válasz:

Egy PGAA-spektrum általánosságban – a **Fotoeffektus**, **Compton-szórás**, ill. **Párhelyezés** következtében az alábbi komponensekből tevődik össze:



Ahol

E fotocsúcs (a foton teljes energiáját átadja).

E–256 Compton-él és Compton-hát (a Compton-foton kiszökik, Compton-elektron eloszlását követi)

E–511 egyszeres szökési csúcs (Párkeltéskor egy annihilációs foton kiszökik)

E–1022 kétszeres szökési csúcs (Párkeltéskor mindkét annihilációs foton kiszökik)

511 keV **annihilációs csúcs** (Párkeltés egyik annihilációs fotonja)

viasszaszórás csúcs (külső Compton-szórás Compton-fotonja)

<100 **Röntgen-csúcsok** (Det. fluoreszcens gerjesztése)

1. Normál csúcsalakok illesztése

A hetvenes évek közepén PHILLIPS és MARLOW javasoltak egy félempirikus csúcsalak-függvényt, amelyet, vagy annak módosított alakját ma is több γ -spektrometriai program használ, köztük az általunk is használt HYPERMET-PC és HYPERLAB; programok. A függvény értéke a régió j -edik csatornájában a következő:

$$p(j) = \Gamma \cdot \left[e^{-\left(\frac{j-x_0}{\delta}\right)^2} + \frac{1}{2} A \cdot e^{\left(\frac{j-x_0}{\beta}\right)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{2\beta} + \frac{j-x_0}{\delta}\right) + \frac{1}{2} R \cdot e^{\left(\frac{x_0-j}{\rho}\right)} \cdot \operatorname{erfc}\left(\frac{\delta}{2\rho} - \frac{j-x_0}{\delta}\right) \right] \quad (\text{F1})$$

ahol az

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

az ún. komplementer hibafüggvény.

Az (F1) csúcsalak első tagja egy Gauss-görbe, amely a töltéskeltés statisztikus ingadozását és az elektronikus zaj hatását képviseli. Paraméterei az x_0 pozíció, a Γ amplitúdó és a δ szélesség, amely a szokásos σ szórásparaméter $\sqrt{2}$ -szerese.

A második tag, a **bal oldali lecsengés** (*Left Skew*), a töltésösszeggyűjtés tökéletlenségére vezethető vissza. A detektor az esetek egy részében kisebb energiájú fotont észlel a ténylegesnél, amely exponenciális energia-eloszlást eredményez. Valóságos körülmények között ennek a fenti Gauss-görbével konvolválta eredményét tapasztaljuk, amely egy EMG (*Exponentially Modified Gaussian*) függvény. Az A egy normalizációs amplitúdó, β pedig a lecsengés meredeksége; mindkettő energiafüggő mennyiség.

Nagy számlálási sebesség esetén csúcstorzulás léphet fel a jeltorlódás (pile-up) miatt. Ezt vesszük figyelembe a harmadik, **jobb oldali lecsengési** (*Right Skew*) taggal, amely szintén

EMG függvény, R és ρ paraméterekkel. Használatának indokoltsága az elektronika minőségétől és a mérési körülményektől függ. A HYPERMET-PC program ezt a komponenszt nem tartalmazza. A csúcsalakfüggvény tehát egy Gauss-görbe és egy vagy két EMG függvény összege, a csúcs területe pedig komponensek területének összege:

$$N_p = \Gamma \cdot \left[\delta \cdot \sqrt{\pi} + A \cdot \beta \cdot e^{\left(\frac{\delta^2}{4\beta^2}\right)} + R \cdot \rho \cdot e^{\left(\frac{\delta^2}{4\rho^2}\right)} \right]$$

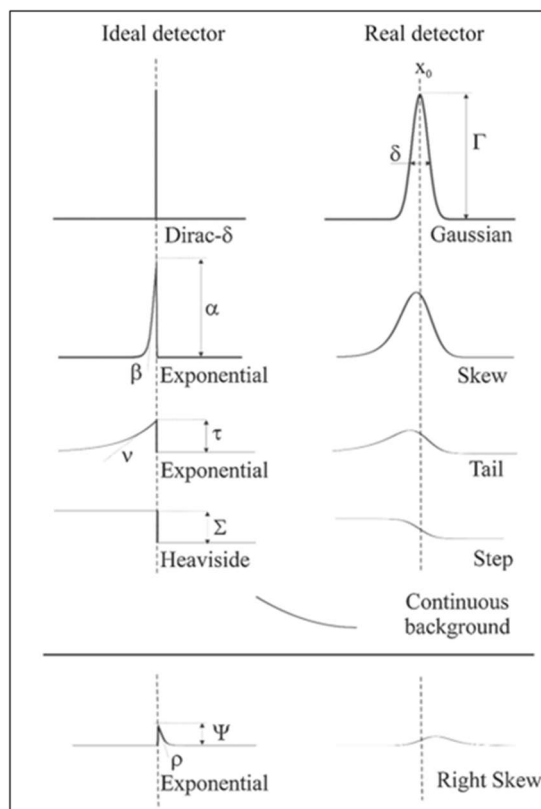
A modellfüggvény további tagokat tartalmaz a csúcs alatti **háttér** leírására. Ide tartozik az S magasságú **lépcsőfüggvény** (*Step*), amely egy **erfc** függvény (a Heaviside-függvény és egy Gauss-görbe konvolúciója). Ezt a háttérkomponenszt a kollimátorban vagy a detektor holtrétegében kis szögben Compton-szóródott, eredetileg E_0 energiájú γ -fotonok okozzák.

A háttérfüggvény második tagja az ún. **Tail**, szintén egy EMG függvény, amely detektorfelületi hatásokra vezethető vissza. E függvény amplitúdója (T) általában tizedes százada a csúcsmagasságnak, akárcsak a lecsengés meredeksége (ν) a csúcsok szélességének. Elsősorban kis energiájú, intenzív csúcsok esetén jelentkeznek.

$$b(j) = \Gamma \left[S \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{j-x_0}{\delta} \right) \right] + \Gamma \left[T e^{\frac{j-x_0}{\nu}} \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left(\frac{j-x_0}{\delta} + \frac{\delta}{2\nu} \right) \right]$$

Egy adott régió folytonos háttérét egy legfeljebb másodfokú polinommal közelítjük:

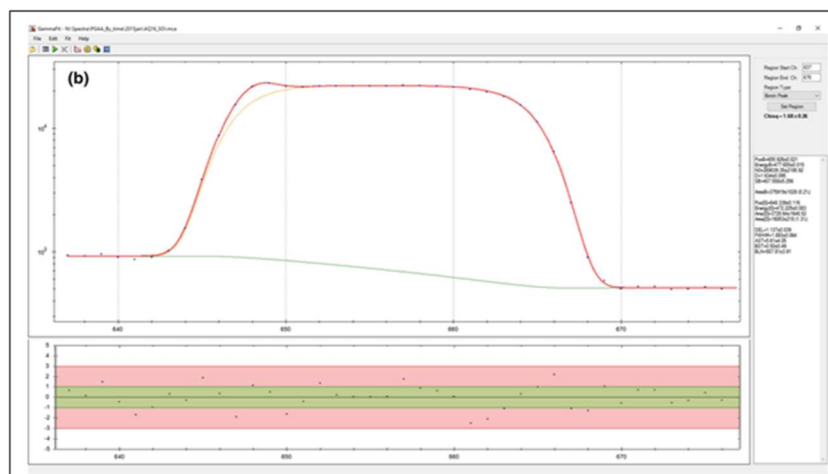
$$l(j) = a_0 + a_1 j + a_2 j^2$$



Szentmiklósi et al. J Radioanal Nucl Chem (2018) 315:663–670

2. A bórcsúcs illesztése

A ^{10}B csúcs neutronbefogása, az $^{10}\text{B}(n,\alpha\gamma)^7\text{Li}^*$ magreakció során a 477,6 keV-es prompt-gamma foton mellett egy α -részecske is keletkezik, ennek következtében a bór prompt-gamma vonala Doppler-kiszéledést szenved a spektrumban.



Szentmiklósi et al. J Radioanal Nucl Chem (2018) 315:663–670

A kiszélesedett bórcsúcs, ill. az esetlegesen még „ráülő” további csúcsok nem illeszthetők le a fentebb tárgyalt csúcsalakokkal. Helyette egy ún. sűrűségfüggvényt használunk:

$$DoG(E_j, E_0, N_0, D) = \frac{c \cdot N_0}{2 \cdot E_0 \cdot v_0} \cdot \frac{\lambda}{\lambda - D} \cdot \left[1 - \left(\frac{c \cdot |E_j - E_0|}{E_0 \cdot v_0} \right)^{\frac{\lambda - D}{D}} \right] \cdot W(E_j, E_0, \Delta E_{max})$$

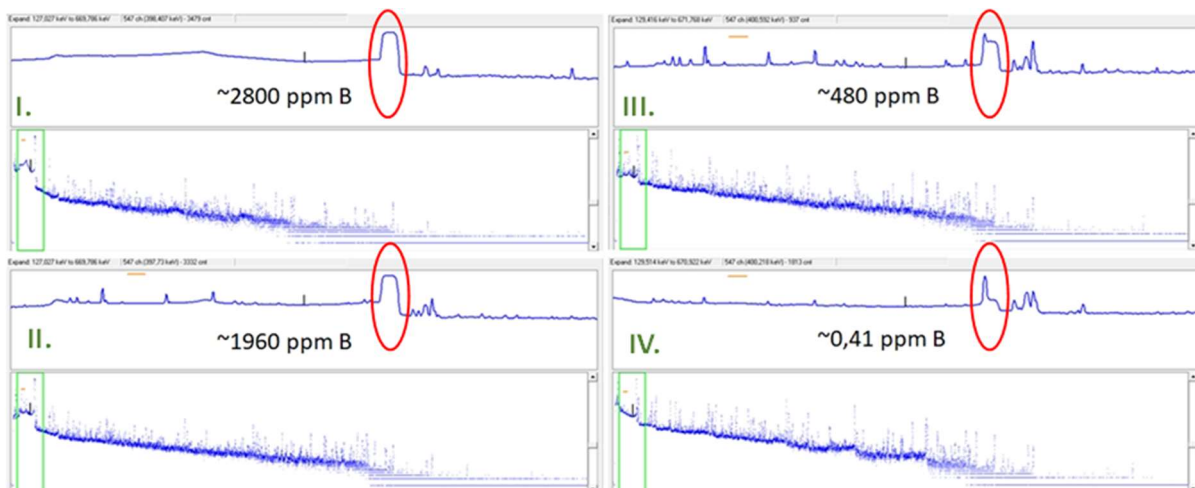
A bórcsúcs illesztését külön szoftverrel, az ún. *Peakfit* programmal végezzük. Nagy (~2000-2500 ppm, vagy az fölötti) bórtartalom esetén a PGAA-spektrum bórcsúcsnál kisebb energiás tartományában a nagy bórcsúcsból származó Compton-hát elnyomja a spektrum kisenergiás prompt-gamma vonalait. Ilyenkor a spektrum 476 keV alatti tartománya elemazonosításra nem használható. Ilyen magas bórtartalmú régészeti mintát eddig csak néhány alkalommal elemeztünk PGAA-val.

I. eset: ~3000-5500 ppm B – 1 db CZ 4001 standard referenciaminta, a Cseh Metrológiai Intézet által kibocsátott (2004, Jerzy Kunicki), 3 db modern muranói üveg (2016, Daniela Stan)

II. eset: ~1900 ppm B – 1 db bizánci üveg (2017, Bogdan Constantinescu)

III. eset: ~5-1300 ppm B – valamennyi obszidián, szinte valamennyi csiszolt kőeszköz, az üvegek többsége.

IV. eset ~0,5 ppm B – néhány csiszolt kőeszköz nyersanyag



6.4. ábra. Üvegek PGAA-spektrumában detektált bórcsúcs (477,6 keV) és a kisenergiás tartomány alakjának változása különböző bórkoncentrációk esetén. (Kasztovszky et al. 2005) – **kiegészítve**

Felhasznált irodalom:

Révay, Zs., Belgya, T., Ember, P. P., Molnár G. L.: Recent Developments In Hypermet-PC, J. Radioanal. Nucl. Chem. 248 (2001) 401-405.

Szentmiklósi, L., Gméling, K., Révay, Zs., Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450–490 keV region of PGAA spectra, J. Radioanal. Nucl. Chem. 271 (2) (2007) 447–453, doi:10.1007/s10967-007-0229-7.

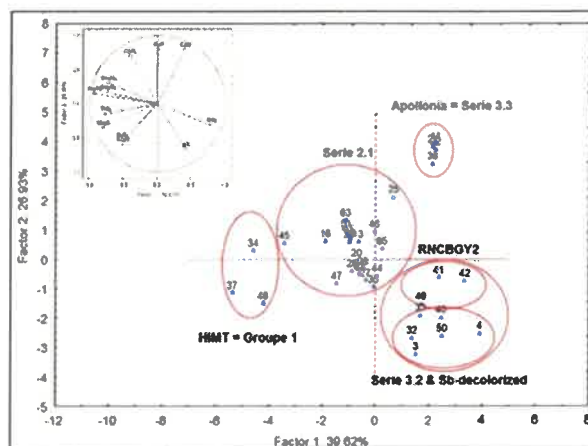
Szentmiklósi L. & Kasztovszky Zs.: PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALITIKAI GYAKORLAT Az ELTE vegyész- és mérnök-fizikus szakos hallgatói számára, MTA Energiatudományi Kutatóközpont 2012.

Szentmiklósi, L., Fitting special peak shapes of prompt gamma spectra, J. Radioanal. Nucl. Chem. 315 (3) (2018) 663–670, doi:10.1007/s10967-017-5589-z.

- **Kérdés:** „A 6.9. ábra főkomponens-analízisnek tűnik. Itt a Factor1 és Factor2 a korábban F1 és F2 jelzéseknek felel meg a beékelte ábra szerint? E beékelte ábrán mit jelentenek a százalékok?”

Válasz:

Igen, a Factor1 és Factor2 a korábban F1 és F2 jelzéseknek, vagyis a főkomponenseknek felelnek meg. A százalékvértékek, hasonlóan a többi PCA ábrához, azt mutatják, hogy az egyes főkomponensek külön-külön a változók varianciáját milyen százalékban képesek megmagyarázni, esetünkben 39,62%, valamint 26,93%. A két százalékvérték összege $39,62\%+26,93\%=66,55\%$ megmutatja, hogy az F1 és F2 főkomponens összesen milyen százalékban képes megmagyarázni a változók varianciáját, azaz mennyire „eredményes” a főkomponens elemzés. Minél közelebb van az érték a 100%-hoz, annál eredményesebb.



6.9. ábra. A vizsgált színtelen késő római üvegek osztályozása a PGAA-val mért összetételük alapján. (Bugoi et al. 2022a)

Az ábrát Roxana Bugoi-jal közös cikkünkben publikáltuk:

Bugoi, R., Tarlea, A., Szilágyi, V., Harsányi, I., Cliante, L., & Kasztovszky, Zs: Chemical analyses on late antique glass finds from Histria, Romania, *Archaeometry*, 2022; 64: 744–758.

<http://doi.org/10.1111/arc.12732>

- **Megjegyzés:** „...sok helyen talán túlzott terjedelemben vannak tárgyalva olyan információk, amik a PGAA módszer hasznosíthatóságát közvetlenül nem érintik. Pl. az értekezés 87. oldalán található alábbi felsorolás [a világon előforduló lápisz lazuli lelőhelyekről].”

Válasz:

Az értekezésben az egyes anyagcsoportok tárgyalásánál igyekeztem olyan háttérinformációkat is leírni, amelyek tisztán analitikai szempontból valóban kevésbé lényegesek, viszont egy örökségtudománnyal foglalkozó szakember számára fontosak lehetnek.

Budapest, 2024. július 5.


Kasztovszky Zsolt
tudományos főmunkatárs