

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

MTA doktori értekezés

Kasztovszky Zsolt

Energiatudományi Kutatóközpont



2023

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
1.1. Célkitűzések	6
1.2. A prompt-gamma aktivációs analízis örökségtudományi alkalmazásai más laboratóriumokban	7
2. Az alkalmazott fő kísérleti módszer, a prompt-gamma aktivációs analízis leírása.....	11
2.1. A budapesti prompt-gamma aktivációs analitikai berendezés.....	16
2.2. A PGAA-módszer validálása néhány, az örökségtudományban gyakran előforduló anyagfajtára	21
2.3. Az archeometriában leggyakrabban alkalmazott egyéb analitikai módszerek áttekintése	25
2.4. Főkomponens Analízis (PCA): Az archeometriában leggyakrabban alkalmazott sokváltozós statisztikai módszer	27
3. Pattintott kőszeközök nyersanyageredetének vizsgálata prompt-gamma aktivációs analízis segítségével	29
3.1. A fő pattintott kőszeköz nyersanyag típusok elkülönítése.....	31
3.2. Obszidiánok provenienciavizsgálata prompt-gamma aktivációs analízissel, röntgenfluoreszcencia analízissel és neutronaktivációs analízissel	35
3.2.1. A PGAA alkalmazhatósága obszidiánok provenienciavizsgálatára	36
3.2.2. Obszidián régészeti leletek provenienciavizsgálatának eredményei	41
4. Csiszolt kőszeközök archeometriai vizsgálata	51
4.1. A csiszolt kőszeközök fő nyersanyag típusainak osztályozása	51
4.2. A PGAA-módszer validálása csiszolt kőszeközök nyersanyagának vizsgálatára	56
4.3. Csiszolt kőszeközök fő nyersanyag típusainak elkülönítése PGAA-mérések segítségével.	60
4.4. Csiszolt kőszeközök provenienciakutatásának eredményei közzétípusok szerint	67
4.4.1. Kontakt metabázit-zöldpala	67
4.4.2. Amfibolit	70
4.4.3. Kékpala.....	71
4.4.4. Nefrit.....	74
4.4.5. Nagynyomású metamorfit, metaofiolit / jadeitit, eklogit (zöldkő)	75
4.4.6. Szerpentinit	79
4.4.7. Bazalt és szubvulkáni, telér változatai	79
4.4.8. Mész-szilikát szaruszirt (hornfels).....	81
4.4.9. „Fehér kő”.....	82
4.5. A csiszolt kőszeközök provenienciakutatásának eredményeinek összegzése	82
5. Féldrágakövek: lápisz lazuli archeometriai vizsgálata	86
5.1. Különböző geológiai eredetű lápisz lazuli és egyéb hasonló nyersanyagok elkülönítése PGAA segítségével.....	89
5.2. Lápisz lazuliból készült szíriai, római és egyiptomi régészeti leletek nyersanyag eredetének vizsgálata	91
5.2.1. Különleges anyagú egyiptomi amulettek.....	99
6. Üvegek archeometriai vizsgálata.....	104
6.1. A PGAA módszer validálása régészeti üvegek mérésére	108
6.2. Mükénéi, késő római és bizánci régészeti üvegek PGAA-vizsgálata.....	114
6.3. Középkori és középkor utáni régészeti üvegek PGAA-vizsgálata	120
7. Összegzés	125
Irodalomjegyzék.....	127
Köszönetnyilvánítás	146

I. fejezet

1. Bevezetés

Az örökségtudomány (angolul „*heritage science*”) célkitűzése, a 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 proveniencianalízis, a leletek nyersanyag eredetének felkutatása. A provenienciakutatás során a régészeti leletek és összehasonlító nyersanyagminták valamilyen fizikai, kémiai tulajdonságát mérjük. A vizsgált minták lehetnek szervetlen (ásvány, kőzet, kerámia, üveg, fém, ill. érc, pigment, fosszília) vagy szerves (csont, bőr, fa, papír, textil, növényi maradvány) eredetűek. A természettudományos vizsgálatok eredményei alapján a régész, muzeológus szakemberek a tárgyak nyersanyag eredetére, készítési helyére (műhelyekre) vagy a korabeli kereskedelmi viszonyokra következtethetnek (Liritzis et al. 2020). A legtöbb esetben a vizsgálat tárgya pótolhatatlan, ezért a vizsgálati módszerek közül előnyt élveznek a roncsolást nem okozó fizikai, kémiai módszerek.

A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) a sugárzásos neutronbefogáson, az (n,γ) reakción alapuló nukleáris elemvizsgáló módszer (Révay et al. 2004). A magfizikai jelenséget már az 1930-as években felfedezték (Lea 1934), 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-n (Greenwood 1967; Lombard et al. 1968; Comare et al. 1969; Orohan et al. 1970; Henkelmann & Born 1973). 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 nyaládba helyezük, 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 lecseng (Kasztovszky et al. 2022a). A fenti tulajdonságok kiválóan alkalmassá teszik a PGAA-t értékes, egyedi minták, pótolhatatlan kulturális és természeti kincseink, például régészeti leletek vizsgálatára.

A Budapesti Kutatóreaktornál az 1990-es évek első felében kezdődött a vízszintes neutronvezetők építése. A 1. számú neutronvezető végén az akkori MTA Izotópkutató Intézet Magfizikai Osztályának munkatársai 1995–96-ban alakították ki a prompt-gamma aktivációs (PGAA) mérőhelyet, Molnár Gábor vezetésével (Molnár et al. 1997). A módszer standardizálását, a prompt k_0 -módszer kidolgozását, a PGAA-könyvtár adatainak mérését Révay Zsolt végezte el, lehetővé téve a kvantitatív elemzést (Révay, Zs. 2009a, 2009b). A berendezés jelenlegi állapotát Szentmiklósi László és munkatársai írták le (Szentmiklósi et al. 2010). Az első hazai PGAA-mérések 1996 őszén kezdődtek. Ekkor a budapesti volt az egyetlen működő PGAA-berendezés Európában. Európán kívül az 1990-es években a japán JAERI (Yonezawa, C. 1993) és az Egyesült Államok Maryland állambeli NIST (Paul & Lindstrom 2000) PGAA-laborjaiban folytak számottevő alkalmazott kutatások.

A PGAA geológiai, ill. régészeti alkalmazásai céljából – a Budapesti Neutron Centrum mellett – a Missouri University Research Reactor (MURR), a NIST, a japán JAERI, valamint a németországi FRMII-ben (Kudejova et al. 2008) zajlottak kutatások. A kezdeti archeometriai tárgyú kísérleteket az említett laborok egyikében sem követték szisztematikus vizsgálatok, az archeometria vagy örökségtudomány nem vált a PGAA-módszer fő alkalmazási területévé. Ennek oka feltehetően az a tény, hogy a 10^6 – 10^9 $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ intenzitású neutronnyalábokkal végzett PGAA nem alkalmas több száz mintából álló sokaság gyors elemzésére, így a gyors, ugyanakkor néha kevésbé pontos, esetenként roncsolásos mérési módszer (pl. hordozható XRF- vagy INAA-technika) sokszor előnyösebb a teljesen roncsolásmentes PGAA-val szemben.

A budapesti PGAA-berendezésnél a lehetséges alkalmazások között az elsők között foglalkoztunk a régészeti leletek vizsgálatával (Kasztovszky et al. 2000, Szakmány & Kasztovszky 2004). 1997-ben, az akkori MTA Régészeti Intézetével, a Magyar Nemzeti Múzeummal és az ELTE Kőzetan-Geokémiai Tanszékével együttműködve feladatul tűztük ki annak a szisztematikus felderítését, hogy a különböző anyagtípusokból 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 eddig több, mint **6100** archeometriai tárgyú PGAA elemzést végeztünk, ezek egy jelentős részéhez kapcsolódó saját kutatási eredményeimet mutatom be, anyagfajtánként csoportosítva.

Az elmúlt mintegy 25 évben a budapesti PGAA-laboratórium, ezen belül az itt folyó archeometriai kutatások mind a hazai, mind a nemzetközi tudományos életben elismertségre tettek szert. Hasonló, a prompt-gamma aktivációs analízist az örökségtudományban szisztematikusan, hosszú távon alkalmazó laboratórium – tudomásunk szerint – nincs több a világon, kutatásaink egyedülállóak.

A részvételemmel kezdeményezett hazai együttműködések nyomán a 2000-es évek elejétől részt veszünk nemzetközi együttműködésekben, többek között az Európai Közösség keretprogramjaiban, a külföldi kutatók számára hozzáférést biztosító, ún. „access-programokban” (NMI3, CHARISMA, IPERION CH, IPERION HS), és a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség programjaiban. Napjainkban a budapesti PGAA-laboratórium mind hazai, mind nemzetközi szinten elismert örökségtudományi műhely, Magyarország elkötelezett az E-RIHS (European Research Infrastructure for Heritage Science) kutatási hálózatban való részvétel iránt.

Meg kell említeni, hogy az archeometria interdiszciplináris, komplex kérdéseket tárgyaló jellege miatt a prompt-gamma aktivációs analízis nem tekinthető kizárólagos vizsgálati módszernek. A PGAA alkalmazhatóságát örökségtudományi kutatásokban esetenként más analitikai módszerek (NAA, kézi XRF, SEM-EDS, neutron-diffrakció, PIXE, IR- és Raman-spektroszkópia) bevonásával szélesítettem. Az örökségtudomány szempontjából hasznosítható következtetések a legtöbb esetben a PGAA-módszert más vizsgálatokkal együttesen alkalmazva, a mérési adatokat geológusokkal, régészekkel közösen értelmezve nyerhetők. Az értekezésben ismertett eredmények szinte minden esetben fizikusokat, vegyészeket, régészeket, geológusokat stb. összefogó kutató közösségek munkáját tükrözik. Az archeometriai kutatások során mindig szem előtt kell tartani, hogy egy analitikai módszer roncsolásmentes volta az örökségtudományi szakember számára legtöbbször nagyobb jelentőségű, mint egyéb jellemzői, pl. kimutatási határai, gyorsasága vagy a költsége.

1.1. Célkitűzések

Az értekezésben ismertetett kutatómunkám fő célkitűzése volt a prompt-gamma aktivációs analízis alkalmazhatóságának vizsgálata különböző szilikát anyagú régészeti leletek – pattintott és csiszolt kőeszközök, féldrágakövek, üvegek – nyersanyag eredetének meghatározásában, ún. provenienciaelemzésben.

A kísérletek során kihasználtam, hogy a fenti anyag típusokban 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 mérhető, 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 feltevés volt, hogy az egyes anyag típusok nyersanyagának a geológiai lelőhelyek vagy a gyártó műhelyek szerinti összetételbeli szignifikáns különbségei PGAA-val kimutathatók. A PGAA-módszer alkalmazhatóságát az említett régészeti anyag típusokra nemzetközi referenciaminták mérésével vizsgáltam (Kasztovszky et al. 2022a). A kőeszközök vizsgálata során a régészeti leletek mért adatait nagyszámú geológiai nyersanyagminta mérési adataival hasonlítottam össze. A régészeti üvegek típusainak azonosítására a mért összetételeket standard referenciaminták mérésével és irodalmi adatokkal hasonlítottam össze. Meghatároztam az egyes anyagfajtákra jellemző, PGAA-val kimutatható elemeket, valamint kimutatási határokat számoltam rájuk. Megállapítottam, hogy az egyes anyagfajták esetén a PGAA-mérések milyen csoportosításra adnak lehetőséget. A régészeti kerámiák, valamint a fémek vizsgálatára nem térek ki az értekezésben.

A proveniencia meghatározásának elvi alapja az ún. *proveniencia posztulátum*, amely feltételezi, hogy a természetben fellelhető különböző nyersanyagforrások anyagai jellemezhetők egy vagy több mérhető (fizikai-kémiai) tulajdonsággal, amely tulajdonságok alapján a nyersanyagforrások közötti különbségek szignifikánsan nagyobbak, mint a forráson belüli különbségek (Weigand et al. 1977). A provenienciaanalízis sikere nagymértékben azon múlik, hogy egy adott nyersanyagfajta kémiai összetétele mennyire egyedi módon jellemző egy adott lelőhelyre.

A geológiai minták (nyersanyagok) „forrásának” azonosítása azonban nem egyértelmű (Glascock, M. D. 2015). Geológiai értelemben egy kőzettípus „forrása” az adott kőzet földrajzi megjelenését jelenti. Geokémiai értelemben a különböző kémiai összetétellel jellemezhető csoportok különböző forrásoknak tekinthetők. A nyersanyagforrások geológiai szempontból

sokfélék lehetnek. Az elsődleges lelőhelyek kiterjedése néhányszor 10 m^2 és néhány 1000 km^2 között változhat. Egy forráson belül a geokémiai jellegzetességek („ujjlenyomatok”) lehetnek nagyon homogének (pl. az obszidiánok esetében) vagy akár nagyon heterogének is (márványok). A természetes geológiai folyamatok (pl. hegységek kiemelkedése) következtében azonos összetételű elsődleges források akár több 10 km távolságra is kerülhetnek egymástól, ugyanakkor azonos kémiai összetételt mutathatnak. Folyóvizek hordalékaként az elsődleges források anyagai az eredeti lelőhelytől több száz kilométerre másodlagos forrásként jelenhetnek meg (Schackley 1995). A nyersanyagok összetételét befolyásoló geológiai-geokémiai folyamatokon túlmenően a régészeti leletek provenienciavizsgálatát tovább nehezíti a nyersanyag összetételének változása a műtárgy készítése, használata, valamint a használatot követő „utóélete” során. Kőeszközök esetében ez utóbbi hatások általában elhanyagolhatóak.

1.2. A prompt-gamma aktivációs analízis örökségtudományi alkalmazásai más laboratóriumokban

Annak ellenére, hogy a PGAA egyedülálló módon az értékes tárgyak roncsolása, ill. mintavétel nélküli, ugyanakkor nagy behatolási képességű elemzésének lehetőségét kínálja, a 2000-es évek előtt csak néhány cikk született a módszer örökségtudományi (archeometriai) alkalmazásairól. Ezek a szórványosan megjelent cikkek a Missouri University Research Reactor (MURR) (Glascock, M. D. 1981, Vogt et al. 1982, Glascock et al. 1984, 1988), részben a Maryland állambeli NIST (Anderson, D. L. 1995) és a japán JAERI (Oura et al. 1999) PGAA-laboratóriumainak munkásságához köthetők, amelyeket a budapesti PGAA-laboratórium 1997-ben kezdődő archeometriai kutatásainál irodalmi példának tekintettem. A 2007 óta a németországi Garchingban működő FRMII kutatóreaktor PGAA-laboratóriumában részben a budapesti eredmények hatására indultak meg az archeometriai kutatások.

M. D. Glascock és munkatársai elsőként 1980-as évek elején alkalmazták a PGAA-t közép-amerikai régészeti obszidián leletek eredetének meghatározására (Glascock, M. D. 1981, Vogt et al. 1982, Glascock et al. 1988). 26 mexikói geológiai lelőhelyről származó 800 obszidián minta összetételét határozták meg NAA- és PGAA-módszerrel, SRM 278 és SRM 1633a standardokat alkalmazva. A PGAA mérések $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ fluxusú neutronnyalábban, 10^4 másodperces besugárzással történtek. A kimutatott elemek: H, B, K, Ca, Si, Ti, Fe, Sm, Gd. A minták Na-tartalmát NAA-val határozták meg. Megállapították, hogy egy geológiai lelőhelyen belül is túl nagy változékonyságot mutat, így nem alkalmas a lelőhely azonosítására. Későbbi cikkükben (Glascock et al. 1988) statisztikai módszereket (faktoranalízis, dendrogram)

alkalmazták a minták közötti kémiai hasonlóság kimutatására. Munkájuk részben sikeres volt, a Hidalgo különböző részeiből származó mintákat azonban nem tudták ilyen módon elkülöníteni egymástól. Glascock és munkatársai a későbbiekben nem folytatták a régészeti obszidiánok szisztematikus vizsgálatát PGAA-val. Előnyben részesítették az NAA módszert a PGAA-val szemben, mivel a kisebb intenzitású kivezetett neutronnyalábok alkalmazása nem tette lehetővé ujjlenyomatszerű, diszkriminációra alkalmas nyomelemek nagy pontosságú mennyiségi meghatározását, valamint több száz mintából álló mintasorozatok mérését PGAA-val.

Egy másik kutatásban Glascock és munkatársai ókori görög, római és iráni bronz pénzérmeket és más rézötvözeteket vizsgáltak a MURR PGAA laboratóriumában (Glascock et al. 1984). A tárgyak Zn:Cu, Sn:Cu és Pb:Cu elemarányait határozták meg, ismert összetételű NBS 37e és NBS 124c referencia minták segítségével.

Oura és munkatársai (Oura et al. 1999) mintegy 90 db, japán gyűjtők tulajdonában lévő, az ókori Kínából származó bronztükrök összetételét vizsgálta a JAERI JRR-3M reaktornál. A vizsgált tükrök 5 különböző időszakból, Kr. e. 206-tól Kr. u. 1279-ig, származtak, továbbá volt köztük néhány jelenkori hamisítvány is. A PGAA-méréseken kívül ún. in-beam NAA-mérést (a cikkben Neutron Beam Activation Analysis – NBAA) is végeztek a tárgyakon, azaz kivezetett nyalábban felaktiválták a mintát, majd mérték a decay-spektrumot. Monostandard módszerrel meghatározták a Sn:Cu, Au:Cu, As:Cu és Sb:Cu arányokat. PGAA-méréseknél a tipikus besugárzási idő 3000 s volt. Sugárvédelmi szempontból fontos adat, hogy a minták indukált aktivitását 36 nappal a besugárzást követően <1 Bq-nek találták.

A régészeti leletek egy nagy csoportja a különböző kerámiatárgyak, a kerámiák nyersanyagának eredete fontos régészeti kérdés. A régészeti kerámiákkal kapcsolatban előtanulmányoknak tekinthető Anderson és munkatársai (Anderson et al 1995) kísérletei, amelyben 21 különböző összetételű játékgyurmát vizsgáltak a NIST PGAA-berendezésén. A besugárzás $2,5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ intenzitású termikus neutronnyalábbal 4–18 óráig tartott, az alkalmazott detektor 27%-os HPGe félvezető detektor NaI(Tl) szcintillátorral. A mintákban SRM 1633, SRM 2710, SRM 2711 standardok segítségével, monostandard módszerrel mennyiségileg határozták meg a következő összetevőket: Al, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Gd, Hf, K, Mn, Na, Pb, Si, Sm, Sr, Ti, Zn és Zr.

Sueki és munkatársai 28 db, a 18. századi Tokióból származó kerámiatöredék összetételét vizsgálta a JAERI JRR-3M reaktor termikus nyalábján működő PGAA-berendezésén. A Mn, K, Na, Ti, Fe, Al, Ca, B, Sm, Gd, Cd összetevők Si-hoz viszonyított arányát határozták meg

monostandard módszerrel. A $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, valamint a B/Si arányokat az alkáliák ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)/ SiO_2 függvényében ábrázolva, a két különböző lelőhelyről (Hizen és Seto Mino) származó kerámiatöredékek elkülönültek. Megmutatták továbbá, hogy kiterjedt kerámiaminták esetén az összetétel független a besugárzás helyétől, így nagyobb tárgyból nem szükséges mintát venni.

Az egyesült államokbeli NIST-ben 1998 óta, kezdetben $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ fluxusú termikus neutronnyalábon (Mackey et al. 2004), majd $7 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ termikus ekvivalens intenzitású hidegneutron-nyalábbal (Lindstrom et al. 1993) folynak rendszeres, rutinszerű PGAA-mérések. A nagyobb tárgyak kis részleteinek vizsgálatára kapillárisal fókuszált neutronnyalábot alkalmaznak. A NIST NG7 neutronvezetőjénél polikapillárisal fókuszált neutronnyaláb alkalmazhatóságát tesztelték festmények vizsgálatára. 1 mm-es keresztmetszetű nyalábbal elemezték papírra festett kobaltkék és kadmiumvörös festékfoltokat, ill. kobaltkék réteggel átfestett 2,5 mm, 1,0 mm és 0,1 mm széles kadmiumvörös sávokat (Swider & Walters 2004). Ugyanebben a munkában egy 17. századi katedrális festett üvegablakának összetételét mérték, hogy megkülönböztessék a festetlen üveg összetételét (Na, Ca, K, Mg) a festék anyagától (Fe, Cu, Co).

Egy másik tanulmányban a nagy érzékenységgel mérhető hidrogén mennyisége alapján határozták meg különböző műemlékek építőanyagainak a nedvességtartalmát. A washingtoni Smithsonian Institution gyűjteményéből származó homokkő, dolomit, mészkő, márvány, gránit és téglá tesztmintasorozaton a PGAA-val mérték a kapillárisan felszívott víz mennyiségének a változását. (Livingstone et al. 2014).

Hung és munkatársai a Smithsonian Institutionból származó ősi kínai nefrit kőeszközök nyersanyagerejét vizsgálták PGAA-val. A tárgyak összetételét korábban elektronmikroszondával (EPMA) határozták meg. A PGAA-val mért elemek az Al, B, Ca, Cl, Cr, Fe, Gd, H, K, Mg, Mn, Na, Ni, Si, Sm, Sr, Ti és Zn voltak. A Sc és Co mennyiségét a késő-gamma sugárzás mérésével határozták meg. A PGAA-val meghatározott elemek közül a Ca, Si és H a kőzetalkotó aktinolit amfibol fő összetevői, mennyiségük nem jellemző a nyersanyagra. A korábbi EPMA-mérések alapján a proveniencia azonosítására alkalmazhatónak találták a Fe, Mn, Ni, Cr és Zn, valamint a kristályszerkezetben a kalciumot helyettesítő B és Sr elemeket. A kezdeti eredmények alapján a szerzők a PGAA-t előzetesen alkalmasnak találták a nefrit nyersanyagok eredetének meghatározására (Hung et al 2007).

A németországi Technical University of Munich (TUM) által üzemeltetett garchingi Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) kutatóreaktornál, a NL4b

hidegneutron-vezetőjén 2006-2007-ben építették meg a PGAA berendezést (Kudějová et al. 2005). A mintapozícióban a termikus ekvivalens neutronfluxus $\sim 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, a nyaláb maximális mérete $20 \times 30 \text{ mm}^2$. Kapilláris fókuszálással elérhető $\sim 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ termikus ekvivalens fluxus $11 \times 16 \text{ mm}^2$ nyalábkeresztmetszetben.

Az FRMII PGAA-laboratóriumában az örökségtudomány kisebb súllyal szerepel az alkalmazások között, mint a budapesti PGAA berendezésnél (Kasztovszky et al. 2022b). Wagner és munkatársai – a korábbi budapesti kísérletekhez hasonlóan (Watkinson et al. 2014) – a vas klórtartalmán keresztül a minták korrózióját, ill. a korróziós réteg eltávolításának hatékonyságát vizsgálták kelta régészeti tárgyakon (Wagner et al. 2016). Maróti Boglárka (Maróti et al. 2018) és S. Söllradl (Söllradl, S. 2014, Révay et al. 2015) PhD-kutatásaiban a budapesti és a garchingi PGAA-laboratóriumokban is végzett kísérleteik eredményeként kidolgozták a PGAA, in-beam NAA és kézi XRF mérési módszerek optimális kombinációját régészeti bronztárgyakban lévő As, Zn, Sn, Sb és Pb mennyiségi meghatározásához.

Costa és munkatársai 70 római kori amfora ill. mészke építőanyag nyersanyagának eredetét vizsgálták (Stieghorst et al. 2016). A PGAA-val mért összetételi adatok elemzésére sokváltozós statisztikai módszereket, elsősorban főkomponens elemzést (PCA) alkalmaztak.

Kluge és munkatársai kombinált PGAA- és neutrontomográfia módszerekkel vizsgált Bajorországból származó kelta csörgöket (Kluge et al. 2018). A $\sim 3 \text{ cm}$ átmérőjű csörgők egyik fele agyagból és rézből, a másik fele vasból készült. Az elemösszetétel és tomográfiai vizsgálatok megmutatták, hogy a két rész két teljesen különböző technikával készült.

A PGAA-módszer legújabb továbbfejlesztése az ún. időfelbontásos (time-resolved) PGAA (T-PGAA). Romanelli és munkatársai az angliai ISIS spallációs neutronforrásánál üzemelő VESUVIO mérőhelyen Time-Of-Flight mérési elrendezésben valósítottak meg PGAA-spektroszkópiai mérést (Romanelli et al. 2021). A TOF-technika alkalmazása lehetővé tette a PGAA-spektrumban egymással átfedő vonalak jobb felbontását. Ily módon jelentősen növelték a klór kimutathatóságát a firenzei Szent János-keresztelőkápolna kapujának bronz domborművén. A fenti mérések hozzájárultak a bronz korróziós mechanizmusának megértéséhez, így segítették a restaurátorok munkáját.

II. fejezet

2. Az alkalmazott fő kísérleti módszer, a prompt-gamma aktivációs analízis leírása

A disszertáció témáját képező kísérletek többségét a budapesti prompt-gamma aktivációs analitikai (PGAA) berendezésen végeztük. Néhány esetben összehasonlító méréseket végeztünk hordozható XRF készülékkel, ill. hagyományos neutronaktivációval kapott adatokat hasonlítottuk össze a PGAA-mérések adataival. A következő részben ismertetem a prompt-gamma aktivációs analízis elvét, főbb jellemzőit, továbbá a budapesti mérőrendszernek a bemutatott mérések szempontjából lényeges tulajdonságait.

A PGAA-módszer az 1980-as években terjedt el szélesebb körben, amikor a nagyfelbontású gammaspektroszkópiát lehetővé tevő HPGe detektorok, valamint a kutatóreaktoroknál megépített, szupertükröket alkalmazó, nagyintenzitású neutronnyalábot közvetítő neutronvezetők általánossá váltak (Hanna et al. 1981, Lindstrom et al. 1987, Rossbach, M. 1991).

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:

$$\frac{dN_P}{dt} = \int_V \int_{E_n=0}^{\infty} \frac{\mu(\mathbf{r})N_{Av}}{M} \sigma_\gamma(E_n) \Phi'(E_n, \mathbf{r}) \varepsilon'(E_\gamma, \mathbf{r}) dE_n d\mathbf{r} \quad (2.1),$$

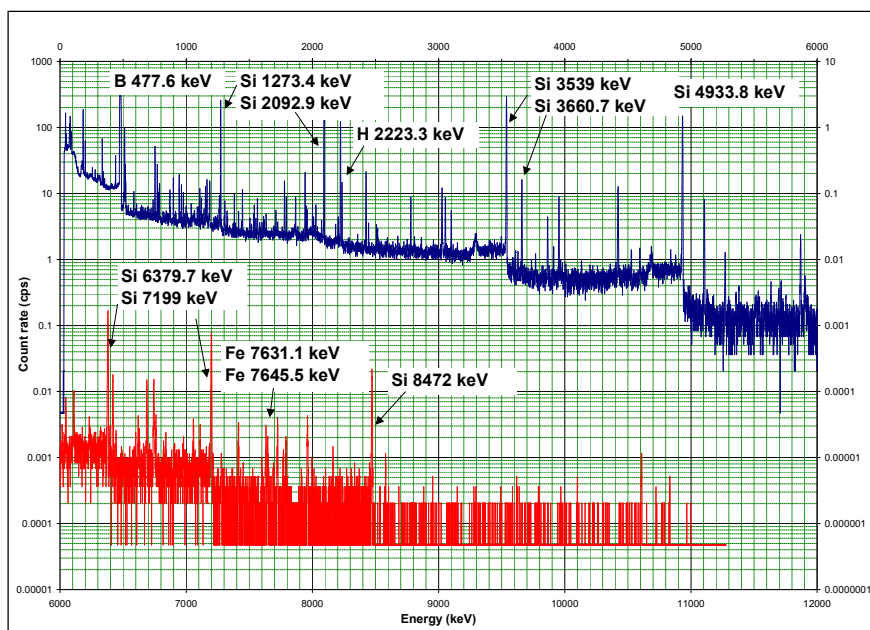
ahol $\mu(\mathbf{r})$ a minta tömegeloszlása, $\Phi(E, \mathbf{r})$ a neutronnyaláb fluxusa, $\varepsilon(E, \mathbf{r})$ a detektor hatásfoka, $\sigma_\gamma = \sigma_0 I_\gamma \theta$ az ún. parciális gammakeltési hatáskeresztmetszet, ahol I_γ a γ -foton kibocsátásának a valószínűsége, θ az izotópgyakoriság. Különböző izotópok keverékére: $\sigma = \sum_i \theta_i \sigma_i$. (Révay & Belgya 2004.)

A mérés megvalósítása során a mérőberendezést nagy intenzitású kivezetett termikus- vagy hidegneutron-nyalábra telepítik. A neutronforrás lehet kutatóreaktor vagy spallációs neutronforrás. Habár a PGAA-módszernek ugyanaz a magreakció a fizikai alapja, mint a hagyományos neutronaktivációnak (NAA-nak), van néhány lényeges különbség a két módszer között. Mivel a PGAA során a mintát kivezetett nyalábban sugározzák be – szemben az NAA-val, amikor a kis méretű mintát a reaktor aktív zónájába juttatják besugárzás céljából –, ezért a

PGAA méréskor szinte semmilyen korlát nincs a vizsgálandó tárgy méretére vonatkozólag, így nagyobb tárgyakból sem szükséges mintát venni a vizsgálatához. Ez utóbbi tulajdonság különösen fontos, ha értékes tárgyak, pl. régészeti leletek elemzését tervezzük.

Másrészt, 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.

A mérés során az egyes kémiai elemek azonosítása a kibocsátott gammafotonok energiájának pontos meghatározásán alapszik (Coceva et al. 1996). A 2.1. ábrán egy szürke tüzkő minta jellegzetes prompt-gamma spektruma látható. A mérés a budapesti PGAA-berendezéssel, $9,6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ termikus ekvivalens intenzitású neutronnal készült.



2.1. ábra. Egy tipikus szürke tüzkő minta PGAA spektruma, a budapesti PGAA berendezésen mérve. (Kasztovszky et al. 2022.)

Egy tipikus prompt-gamma spektrum néhányszor 10 keV és 11 MeV közötti energiatarományt fog át. Mivel a legtöbb spektrum több száz csúcsot tartalmaz, az elemazonosításhoz elengedhetetlen az egymáshoz közeli, átlapoló csúcsok szétválasztása a kiértékelés során. A mért prompt- és késő-gamma spektrum kiértékelésére, a spektrumban megjelenő csúcsok illesztésére 2022-ig az MTA Izotópkutató Intézet munkatársai által 1995-98-ban kifejlesztett Hypermet-PC programot használtuk (Philips & Marlow 1976, Révay et al.

2001a, Révay et al. 2005), majd áttértünk a Windows-alapú Hyperlab program használatára. Az egyes kémiai elemek által kibocsátott legerősebb prompt-gamma fotonok fő adatait (energia, relatív intenzitás, parciális gammakeltési hatáskeresztmetszet) Révay Zsolt és munkatársai standardizáló mérések során meghatározták, majd ún. PGAA-könyvtárba rendezték (Révay et al. 2001b).

Bevezetve a Φ_0 termikus ekvivalens neutronfluxus fogalmát, valamint vékony és homogén mintát feltételezve, a spektrumban mért, adott kémiai elemre jellemző csúcsterület:

$$A_E = m \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \Theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma \cdot \Phi_0 \cdot \varepsilon(E_\gamma) \cdot t \quad (2.2)$$

egyenlet, ahol A_E egy adott elemhez tartozó, a spektrumban azonosított csúcs területe, m az adott elem tömege, N_A az Avogadro-szám, M az adott elem móltömege. Θ az adott elem adott izotópjának izotópgyakorisága, σ_0 a neutronbefogási hatáskeresztmetszet, I_γ egy adott magreakció gammahozama, Φ_0 a neutronnyaláb termikus ekvivalens fluxusa, $\varepsilon(E_\gamma)$ a HPGe detektor hatásfoka E_γ energián – amelyek az adott mérőrendszerre jellemző paraméterek. A HPGe detektor hatásfokának energiafüggését radioaktív sugárforrások, és inaktív mintán (n, γ) reakció segítségével, kalibráló mérésekkel rendszeresen ellenőrizzük (Molnár et al. 2002). A (2.2) egyenlet a következőképpen is írható:

$$A_E = m \cdot S \cdot t \quad (2.3)$$

A fentiekből következik, hogy adott mérési elrendezés (nyalábintenzitás, detektorok) esetén az egyes kémiai elemekre vonatkozó S érzékenységek, ill. a velük fordítottan arányos D_L kimutatási határok első közelítésben az atommagok neutronbefogási hatáskeresztmetszetétől függenek. Minél nagyobb a neutronbefogási hatáskeresztmetszet, annál nagyobb a módszer adott elemre vonatkozó érzékenysége (ill. annál kisebb az adott elem kimutatási határa). Ismert, hogy lassúneutronok (termikus- és hidegneutronok) esetén a neutronbefogási hatáskeresztmetszet fordítottan arányos a neutronok kinetikus energiájának a négyzetgyökével (ez az ún. $1/v$ törvény), így a PGAA-ra alkalmazott neutronjaink energiáját csökkentve – azaz a termikus neutronokat egy ún. hidegneutron-forrással (HNF) lehűtve – a módszer érzékenysége egy nagyságrenddel növelhető. A budapesti PGAA-berendezés érzékenysége a HNF 2000. évi üzembe helyezését követően mintegy 20-szorosára javult, ami az alkalmazott mérések szempontjából a következő új lehetőségeket teremtette meg: 1. Ugyanazon minta összetételének meghatározása rövidebb idő alatt; 2. Kisebb minták elemzésének lehetősége változatlan idő alatt; 3. Nagyobb mérési pontosság elérése változatlan idő alatt.

A PGAA-val mérhető kémiai elemekre jellemző érzékenységek a 2.2. ábrán láthatók, az egyes érzékenységi tartományok más-más színnel jelölve. A legnagyobb neutronbefogási hatáskeresztmetszettel rendelkező elemek, mint a B, Cd, Hg, Nd, Sm, Gd és Eu esetében 1–10 ppm, vagy akár 1 ppm alatti kis koncentráció értékek kimutathatók. A többi kémiai elem kimutatási határa 10^{-3} és 10^{-1} m% között változik. A C, N, O, F, Sn, Pb és Bi a legrosszabbul mérhető elemek (Yonezawa, C. 1993). Ha a PGAA módszer alkalmazhatóságát vizsgáljuk az örökségtudományban, akkor meg kell jegyeznünk, hogy a nem szerves régészeti leletek jelentős része természetes eredetű nyersanyagokból készült köeszköz, kerámia, ásványi festék vagy üveg, amelyek összetétele hasonló az ásványokéhoz, kőzetekéhez, továbbá a fémek is földkérgi (érces) eredetűek. Ily módon, az általunk vizsgált örökségtudományi minták majdnem mindig tartalmaznak bórt és ritkaföldfémeket, amelyek mennyisége szerencsés esetben ujjlenyomat-szerűen jellemző a nyersanyag eredetére (Szakmány & Kasztovszky 2004). Fontos még megjegyezni, hogy a hidrogént és klórt igen jól tudjuk mérni PGAA-val, néhányszor 10 ppm mennyiségben kimutathatók. A H és Cl információt nyújthat egy műtárgy anyagának a korrózió és a környezeti hatások következtében bekövetkező állapotromlásáról (Kasztovszky et al. 2022).

Element		Detection Limit [ppm]	
stable isotope	atomic weight	0.3-1	1-10
□ - capture	□ - scattering	10-100	>1000
		no data	
H	1.00794		
He	4.002602		
Li	6.941		
Be	9.0122		
B	10.811		
C	12.011		
N	14.00744		
O	15.9994		
F	18.998403		
Ne	20.1797		
Na	22.98976928		
Mg	24.304		
Al	26.9815386		
Si	28.0855836		
P	30.973761998		
S	32.065		
Cl	35.453		
Ar	39.948		
K	39.0983		
Ca	40.078		
Sc	44.955912		
Ti	47.88		
V	50.9415		
Cr	51.9961		
Mn	54.938045		
Fe	55.845		
Co	58.933195		
Ni	58.6934		
Cu	63.546		
Zn	65.38		
Ga	69.723		
Ge	72.630		
As	74.9216		
Se	78.96		
Br	79.904		
Kr	83.80		
Rb	85.4678		
Sr	87.62		
Y	88.905848		
Zr	91.224		
Nb	92.90638		
Mo	95.94		
Tc	-		
Ru	101.07		
Rh	102.9055		
Pd	106.42		
Ag	107.8682		
Cd	112.411		
In	114.818		
Sn	118.710		
Sb	121.757		
Te	127.6		
I	126.90547		
Xe	131.29		
Cs	132.90545196		
Ba	137.327		
La	138.90547		
Hf	178.49		
Ta	180.94788		
W	183.84		
Re	186.207		
Os	190.23		
Ir	192.222		
Pt	195.084		
Au	196.966569		
Hg	200.59		
Tl	204.3833		
Pb	207.2		
Bi	208.980389		
(Po)	-		
(At)	-		
(Rn)	-		
(Fr)	-		
(Ra)	-		
(Ac)	-		
104	105	106	
Ce	140.127		
Pr	140.90765		
Nd	144.242		
(Pm)	-		
Sm	150.357		
Eu	151.964		
Gd	157.254		
Tb	158.92534		
Dy	162.50014		
Ho	164.930329		
Er	167.25931		
Tm	168.93047		
Yb	173.054478		
Lu	174.96706		
Th	232.0377		
(Pa)	-		
U	238.02891		
(Np)	-		
(Pu)	-		
(Am)	-		
(Cm)	-		
(Bk)	-		
(Cf)	-		
(Es)	-		
(Fm)	-		
(Md)	-		
(No)	-		
(Lr)	-		

2.2. ábra. A kémiai elemek kimutathatósága a budapesti PGAA-berendezésen, közelítő kimutatási határok. Piros: 0,3–1 ppm, sárga: 1–10 ppm, zöld: 10–100 ppm, kék: 100–1000 ppm, szürke: >1000 ppm. (Révay Zs. nyomán, Kasztovszky et al. 2022a)

A (2.2) egyenlet alapján egy adott elem mennyisége a mintában közvetlenül kiszámítható a PGAA spektrumban mért csúcsterületekből. Az ún. prompt- k_0 -módszert (komparátor módszer, Révay, Zs. 2009a) alkalmazva azonban standardizáló méréséből minden kémiai elem minden prompt-gamma vonalára kiszámítható a

$$k_{0,C}(X) = \frac{(\theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma / M)_X}{(\theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma / M)_C} \quad (2.4)$$

állandó, amely állandókat felhasználva, két tetszőleges összetevő kémiai elem tömegének aránya:

$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{A_X}{A_Y} \cdot \frac{S_{\gamma,Y}}{S_{\gamma,X}} = \frac{A_X}{A_Y} \cdot \frac{k_{0,C}(Y)}{k_{0,C}(X)} \cdot \frac{\varepsilon_{\gamma,Y}}{\varepsilon_{\gamma,X}} \quad (2.5)$$

ahol X és Y két tetszőleges elemet, C az ún. komparátor elemet jelöli. A legtöbb PGAA-laboratóriumban a hidrogént vagy a klórt használják komparátorként. A k_0 -faktorokat meghatározzák minden kémiai elem valamennyi (a gyakorlatban az első 25 legerősebb, vagy a min. 1% relatív intenzitású) vonalára, és ún. PGAA-könyvtárakba rendezik. A komparátor módszer alkalmazásával elkerülhető az (2.2) egyenletben szereplő számos paraméter direkt mérése, így az abszolút kalibrációt nem szükséges elvégezni minden egyes ismeretlen minta méréséhez.

Ha feltesszük, hogy a k_0 -módszert alkalmazó mérés során valamennyi fő összetevőt detektálunk, azaz $\frac{\sum m_i}{m} = 1$, akkor az egyes összetevők koncentrációja kiszámítható a tömegarányokból, és kifejezhető *atom%*, *tömeg%*, *súly%* vagy *ppm* egységekben.

Mivel a legtöbb geológiai mintában a fő geokémiai összetevőket hagyományosan oxidos formában adják meg, ugyanakkor az oxigén egyike a periódusos rendszer PGAA-val legrosszabbul mérhető elemeinek, az oxidok mennyiségét az egyes elemek oxidációs számai alapján számíthatjuk ki az elemi koncentrációkból. Változó vegyértékű elemek esetén szabadon megválaszthatjuk az oxidációs számot (pl. a teljes vastartalmat konvenció szerint Fe_2O_3 formában adjuk meg). A fenti, k_0 -módszeren alapuló koncentrációsámítást, valamint a főösszetevők oxidjai koncentrációjának kiszámítását a budapesti PGAA-laborban a ProSpeRo programmal végezzük (Révay, Zs. 2009a).

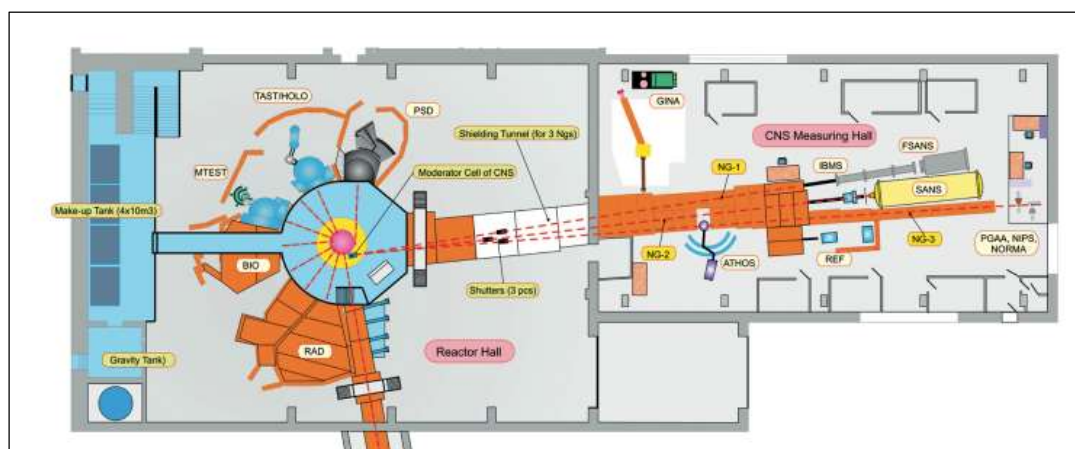
A világon mintegy 20 kutatóintézet működik, ahol elvi lehetőség van PGAA-mérésekre, de közülük csak néhányban tartozik a mindennapi kutatások eszköztárába a prompt-gamma aktivációs analízis. A napjainkban rutinszerű PGAA-méréseket végző laboratóriumok az Egyesült Államokban (NIST – Maryland, ill. Texas), a németországi Garchingban (FRMII), ill. Budapesten (Budapest Neutron Centre – BNC) találhatóak. Ezek közül a Budapesti Neutron Centrum PGAA-laboratóriuma az egyetlen, ahol már több mint 20 éve az örökségtudomány

jelenti a PGAA és más nukleáris analitikai, valamint képalkotó módszerek fő alkalmazási területét.

2.1. A budapesti prompt-gamma aktivációs analitikai berendezés

A Budapesti Kutatóreaktort 1959-ben építették a volt Központi Fizikai Kutatóintézet (KFKI) csillebérci telephelyén. A vízhűtéses, könnyűvíz moderátoros tank-típusú (VVR) reaktort eredetileg 2 MW névleges teljesítményre tervezték. Az 1980-as évek közepén kezdődött átfogó korszerűsítést követően, az 1993-as újrainduláskor a maximális névleges teljesítménye elérte a 10 MW-ot. Ugyanekkor külső neutronvezetőket építettek a reaktorhoz, amelyek több kísérleti berendezéshez szolgáltattak neutronnyalábot.

A „Hidegneutron-forrás” Csarnokban (HNF Csarnok) három vízszintes neutronvezető juttatja el a neutronokat a reaktor aktív zónájától a kísérleti berendezésekig (2.3. ábra). A neutronvezetők üreges, üvegből készült hasábokból állnak. A hasábok külső felszíne többszörös Ni-réteggel, ún. „szupertükörrel” van bevonva, amelynek célja a neutronvezetőben haladó neutronok visszaverése a felszínről, így biztosítva a minimális intenzitásvesztést a neutronvezetők mentén.



2.3. ábra. A Budapesti Neutron Centrum (BNC) Reaktorcsarnokának és Hidegneutron-forrás Csarnokának alaprajza. (Baranyai et al. 2019. Gajdos Ferenc rajza)

A HNF Csarnokban található a neutronreflektometriás (GINA, REF), a háromtengelyű neutronsórásos (ATHOS), az in-beam Mössbauer spektroszkópiái (IBMS), a kisszögű neutronsórásos (SANS, FSANS) berendezések – amelyek szerkezetvizsgálatra alkalmasak –, valamint a prompt-gamma aktivációs analitikai (PGAA) (Szentmiklósi et al. 2010), NIPS-NORMA (a.m. Neutron-Induced Prompt Gamma-ray Spectroscopy & Neutron Optics and Radiography for Material Analysis) berendezések, amelyek elemösszetétel meghatározására,

ill. képalkotásra is alkalmasak. A „ANCIENT CHARM” EU-s projekt keretében, 2006-2008-ban (Kasztovszky et al. 2008b) fejlesztett NIPS-NORMA-berendezés – a világon egyedülállóként – alkalmas nagyobb méretű tárgyakról 2D- és 3D-képet alkotni és a képalkotás eredményét kombinálni az ugyanazon nyalábbal végzett elemanalízissel (Kis et al. 2015). A NIPS-NORMA-berendezést Belgya Tamás és munkatársai fejlesztették ki. Az értekezésben tárgyalt neutronos mérések túlnyomó többségét a budapesti PGAA- és NIPS-NORMA-berendezéseken végeztük el.

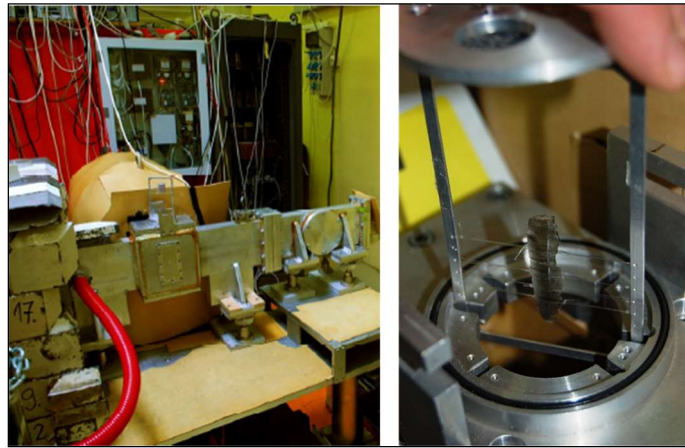
A neutronvezetők megépítését követően az első budapesti PGAA méréseket 1996-ban végeztük Molnár Gábor és Belgya Tamás vezetésével (Molnár et al. 1997). Az ezt követő években Révay Zsolt vezetésével zajlottak a PGAA-módszer standardizálását, az ún. prompt- k_0 módszer kidolgozását, valamint a mérések spektrális háttérének a csökkentését, a jel/zaj viszony javítását célzó kísérletek (Molnár et al. 1998).

2000-ben üzembe helyezték az ún. hidegneutron-forrást (HNF), ami közvetlenül a reaktor falához épített $\sim 0,5 \text{ dm}^3$ térfogatú, cseppfolyós hidrogénnel töltött tartály. A HNF feladata, hogy a rajta áthaladó neutronokat 16K hőmérsékletre hűtse. A hidegneutronok alkalmazása a termikus ekvivalens fluxus – ezáltal a PGAA érzékenységének – mintegy hússzoros növekedését eredményezte. Az alábbiakban röviden ismertetem a budapesti PGAA-berendezést (Szentmiklósi et al. 2010, Révay et al. 2004).

Az 1. sz. neutronvezetőt a PGAA- és NIPS-NORMA-mérőhelyet megelőzően kollimátorokkal két részre osztjuk. A felső nyaláb a PGAA-berendezés, az alsó a NIPS-NORMA-berendezés méréseit szolgálja ki. A PGAA-berendezésnél, a minta pozíciójában a termikus ekvivalens fluxus $7,75 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A NIPS-NORMA-berendezésnél, a minta pozíciójában a termikus ekvivalens fluxus $2,7 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A főnyalábot egy sűrített levegővel működtetett nyalábzárral lehet kinyitni, ill. elzárni, majd a következő lépcsőben a két mérőrendszerhez tartozó osztott nyalábok egymástól függetlenül, külön-külön is nyithatók-zárhatóak. A besugárzásra alkalmazott nyalábok keresztmetszete – ^6Li -tartalmú neutronelnyelő műanyagból készült kollimátorok segítségével – a mérési igényeknek megfelelően változtatható. A PGAA-berendezés esetében a rögzített méretű kollimátorok alkalmazásával nyerhető nyalábméreték: 5 mm^2 , 22 mm^2 , 44 mm^2 , 100 mm^2 , 200 mm^2 és 400 mm^2 . A NIPS-NORMA-berendezésnél a nyaláb mérete folytonosan változtatható maximum $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ méretig. Az utóbbi esetben a nagy keresztmetszetű nyalábot képalkotáskor használjuk. A PGAA-mérőrendszer mintatartó kamrája jellemzően kisebb méretű, maximálisan 10 cm magas és 5 cm átmérőjű minták mérésére alkalmas. A PGAA-mintatartó vákuumozható, amennyiben

a minta jellege (nem folyadék, nem porlódik) ezt megengedi, ill., ha szükség van a spektrális háttér további csökkentésére a vákuumos mérés alkalmazásával (2.4.a-b. ábra).

A NIPS-NORMA mintakamrája valamivel nagyobb, max. 20 cm × 20 cm × 20 cm méretű minták, objektumok mérésére alkalmas. Ennél a mérőhelynél egy x, y, z, ω irányba mozgatható mintatartó asztal segítségével lehetőség van nagyobb tárgyak egy-egy pontjának beállítására a mérési pozícióba, az ún. izocentrumba (2.5.a-b. ábra). A NIPS-NORMA-mérőkamra nem vákuumozható. A kis méretű (<1 cm, lapos) mintákat mind a két mérőkamrában egy alumínium keretbe, teflonszalak közé befogva helyezzük el. A PGAA-mérőrendszerrel a kis méretű minták mérésére automata mintaváltót használunk, amelybe legfeljebb 16 minta helyezhető el. Különlegesen nagy méretű tárgyak (vázák, szobrok) vizsgálatához a PGAA-mintatartó kamra leszerelhető.



2.4.a-b. ábra. A Budapesti Neutron Centrum PGAA-berendezése (a) és egy obszidián minta (penge) behelyezése a mintatartóba (b).



2.5.a-b. ábra. A Budapesti Neutron Centrum NIPS-NORMA-berendezése (a) és egy nagyméretű obszidián magkő a mintatartó kamrában (b).

Az (n,γ) reakció során keletkezett prompt- és késő- γ fotonokat mind a PGAA-, mind a NIPS-NORMA-berendezésnél CANBERRA gyártmányú, n-típusú koaxiális HPGe detektorral (2720/S típus, 27% relatív hatásfok; ill. GR 2318/S típus, 23% relatív hatásfok) észleljük. Mind a két esetben a méréseket Compton-elnyomásos üzemmódban végezzük, azaz egy BGO szcintillátor detektorrendszer segítségével letiltjuk a spektrumból a Compton-szórt fotonok egy részét, ezzel javítjuk a jel/zaj viszonyt. A detektált jeleket CANBERRA AIM 556A sokcsatornás analizátorral gyűjtjük 16k csatornába. A kapott spektrumokban a csúcsok illesztését és a csúcspozíciók meghatározását a Hypermet-PC programmal végezzük (Révay et al. 2001a, Révay et al. 2005). Az elemösszetétel meghatározása a k_0 -módszer elvének alkalmazásával (Molnár et al. 1998), és saját PGAA-könyvtárunk (Révay et al. 2001b) felhasználásával történik.

A PGAA-módszer korlátozások nélkül alkalmazható szilárd, folyékony és gáz halmazállapotú minták mérésére. Ugyanakkor a gyakorlati esetek túlnyomó többségében szilárd mintákat mérünk. Az örökségtudományi tárgyú kutatásokban legtöbbször geológiai eredetű mintákat – kőzeteket, ásványokat, talaj- és agyagmintákat, kerámiákat, érceket, fémeket, vagy ezeket tartalmazó összetett mintákat –, esetenként szerves eredetű anyagot is tartalmazó mintákat mérünk.

A kis méretű mintákat, esetenként a pormintákat teflon (Fluorinated ethylene propylene, FEP) fóliába csomagoljuk. A besugárzás idejét a rendelkezésre álló minta mennyisége, valamint a kimutatandó összetevők mennyisége határozza meg. Egy PGAA-spektrum felvétele néhány perctől akár 12–24 óra időtartamig is eltarthat.

A besugárzást követően a minták csekély mértékben radioaktívvá válhatnak. Sugárvédelmi szempontból azon izotópok felaktiválódásával kell számolnunk, amelyek egyrészt elegendő mennyiségben vannak jelen a mintában, hogy aktiválódásuk mérhető járulékot adjon, másrészt a keletkezett aktív izotóp felezési ideje néhány perc és néhány nap között van. Hosszabb felezési idő esetén az

$$A(t_c) = \Phi \cdot \sigma \cdot \frac{m \cdot \Theta \cdot N_A}{M} \cdot (1 - \exp(-\lambda t_i)) \cdot \exp(-\lambda t_c) \quad (2.6)$$

ahol

A	az adott elem (izotóp) aktivitása
Φ	a termikus ekvivalens neutronfluxus
σ	a neutronbefogási hatáskeresztmetszet
m	a besugárzott elem tömege
Θ	az adott izotóp gyakorisága
N_A	az Avogadro-szám
M	a besugárzott elem atomsúlya
t_i	a besugárzás időtartama
t_c	a besugárzás végétől számított hűlési idő

képlet szerint az aktiválódás elhanyagolható, míg rövidebb felezési idő esetén a bomlás gyors. A gyakorlatban a minták számottevő felaktiválódását okozó leggyakoribb elemek: Na, Mg, Al, Mn, Co, Cu, Zn, Ag, Au. Ezen elemek előforduló radioaktív izotópjainak legfontosabb tulajdonságait az 2.1. táblázatban foglaltam össze. Vastagított betűkkel jelöltem a gyakorlatban sugárvédelmi szempontból is körültekintést igénylő radioizotópokat. A (2.6) képlet szerint a hosszú felezési idejű (^{60}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$), valamint a nyomnyi mennyiségben jelen lévő izotópok a max. 1-2 órás besugárzások alatt nem aktiválódnak fel számottevően, így sugárvédelmi szempontból nem igényelnek különös elővigyázatosságot. Amennyiben fennáll a minták számottevő felaktiválódásának reális esélye, akkor előzetes sugárvédelmi számításokat végzünk a szükséges „hűlési” idő meghatározása céljából.

Elem	Radioaktív izotóp	Felezési idő	Bomlási γ -energia
Nátrium	^{24}Na	14,96 h	1368,63 keV
			2754,03 keV
Magnézium	^{27}Mg	9,46 perc	843,74 keV
Alumínium	^{28}Al	2,24 perc	1778,97 keV
Mangán	^{56}Mn	2,58 h	846,77 keV
			1810,77 keV
Kobalt	$^{60\text{m}}\text{Co}$	10,47 perc	58,6 keV
	^{60}Co	5,3 év	1173,2 keV; 1332,5 keV
Réz	^{64}Cu	12,7 h	1345,84 keV
	^{66}Cu	5,1 perc	1039,23 keV
Cink	$^{69\text{m}}\text{Zn}$	13,76 h	438,63 keV
Ezüst	^{108}Ag	2,39 perc	632,97 keV
	$^{110\text{m}}\text{Ag}$	249,8 nap	657,76 keV
			937,49 keV
Arany	^{198}Au	2,69 nap	411,80 keV

2.1. táblázat. A prompt-gamma aktivációs analízis során keletkező leggyakoribb radioaktív izotópok legfontosabb tulajdonságai. Vastagított betűkkel jelöltem a sugárvédelmi szempontból is körültekintést igénylő radioizotópokat.

A viszonylag kis intenzitású neutronnyaláb használata és az előforduló felezési idők miatt a besugárzott minták aktivitása néhány nap „hűtést” követően a biztonságos határok alá csökken, így szabadon elszállíthatók, visszaadhatók a tulajdonosnak. Szintén a kis neutronfluxusnak köszönhető, hogy a budapesti PGAA- és NIPS-NORMA-berendezéseken történt besugárzás semmilyen látható vagy mikroszkopikus elváltozást nem okoz a mintákon, amit festett pergamen tesztmintákon infravörös spektroszkópiai módszerekkel is ellenőriztünk (Szikszai et al. 2018).

2.2. A PGAA-módszer validálása néhány, az örökségtudományban gyakran előforduló anyagfajtára

A budapesti laboratóriumunkban – kihasználva a módszer abszolút roncsolásmentes voltát – a PGAA-t az archeometrián belül elsősorban a régészeti leletek nyersanyag eredetének meghatározására alkalmazzuk. Módszertani szempontból az ilyen jellegű vizsgálatok közös vonása, hogy a vizsgált ismeretlen nyersanyag eredetű régészeti lelet mért összetételét hasonlítjuk össze a feltételezett nyersanyaglelőhelyről származó (jelenkori) geológiai minta összetételével. A sikeres provenienciakutatás alapfeltétele a vizsgált fizikai-kémiai összetevők minél pontosabb mérése.

A pontos mérés nem csak akkor szükséges, ha saját adatbázisunkon belüli mintákat szeretnénk összehasonlítani, hanem akkor is, ha más laborok által – esetleg különböző módszerekkel mért – adatokat kívánunk összevetni. Ezeket a célokat csak úgy érhetjük el, ha a vizsgálati módszerek (esetünkben a PGAA) adott anyag típusokra vonatkozó megbízhatóságát nemzetközi referenciaminták mérésével időről-időre ellenőrizzük, azaz validáljuk a módszert. Megbízható analitikai adatokat akkor kapunk, ha az ún. *good laboratory practice* (GLP) formális szabályait követjük, és a mérési folyamat lépéseit a jellemző anyagfajták referencia anyagainak több laboratórium által végzett rendszeres összemérésével ellenőrizzük.

A standardnélküli elemösszetétel meghatározását az ún. prompt- k_0 módszerrel, a budapesti PGAA-mérőrendszer standardizálását Révay Zsolt végezte el (Révay, Zs. 2009a). A standardizált mérés követelményei mátrixtól függetlenül fennállnak minden mintatípusra. Ezen túlmenően azonban a módszert validálni kell, azaz meg kell vizsgálni, hogy az egyes alkalmazások során a módszer mennyire használható a gyakorlati analitikai kérdések megválaszolására.

Révay Zsolt cement referenciamintán végzett validációs méréseket (Révay, Zs. 2009b). Eredményei szerint „*a főkomponensek és a látható nyomelemek koncentrációja általában megegyezett a más módszerekkel (XRF, ICP-MS) kapott adatokkal*”, néhány esetben (Na, Mg) azonban szisztematikus hibák lehetőségére hívta fel a figyelmet (Gméling 2005, Marschall 2005).

Az elemek kimutathatóságát és a PGAA előnyeit legalább három különböző szempontból tanulmányozhatjuk. Először is a PGAA kimutatási határait – alkalmazásaitól függetlenül – tisztán spektroszkópiai szempontból, valamennyi kémiai elemre vonatkozóan lehet vizsgálni (Yonezawa, C. 1993). Másodsor, a kimutathatóságot vizsgálhatjuk geokémiai szempontból is: mely geokémiaileg jelentős elemek mérhetőek jól PGAA-val. Harmadsor, az örökségtudományi alkalmazások szempontjából tanulmányozhatjuk, mely kémiai elemeket lehetséges, ill. ajánlott PGAA-val mérni az örökségtudományban releváns következtetések levonásához. A disszertáció témájához kapcsolódóan a PGAA alkalmazhatóságát elsősorban szilikáttal alapú (kőzet, ill. üveg) mintákra vonatkozóan vizsgáltam. A PGAA-módszer megbízhatóságát nemzetközi referenciaminták mérési eredményein keresztül mutatom be. Általánosságban, a PGAA módszer alkalmas a szilikáttal alapú minták fő összetevőinek (Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe), esetenként további jelentősebb összetevőként H, C, P, S mennyiségi meghatározására. A geokémiai szempontból fontos mellék- és nyomelemek közül kiemelkedően jól mérhető a B, Cl, valamint a ritkaföldfémek közül a Sm és Gd.

A budapesti PGAA-mérőrendszer jellemző kimutatási határait összehasonlítom az egyes anyag típusok referencia-, valamint „ismeretlen” mintáiban mért, illetve az irodalmi adatok alapján várható koncentrációtartományokkal. A kimutatási határok természetesen az adott mérőrendszerre, mérési körülményre, esetünkben a budapesti PGAA-mérőrendszerre vonatkoznak, és a spektrális interferenciák miatt függhetnek az adott anyagfajtától is, azaz ún. mátrixhatás léphet fel.

Ebből következik, hogy a kimutatási határokat elvileg minden egyes spektrumhoz egyedileg kellene kiszámolni. Jelen dolgozatban általános, szilícium mátrixú kőzet-, ill. üvegmintákra jellemző, 1 óra mérési időt és 1 gramm mintatömeget feltételező kimutatási határ adatokat adtam meg. 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, a t mérési idő alatt kimutatható minimális csúcsterület:

$$A_{min} \cong 3 \cdot \sqrt{b} \cdot W(E_\gamma). \quad (2.7),$$

ahol \sqrt{b} az alapvonal (hátter) beütésszámának a szórása, $W(E_\gamma)$ az adott csúcs félértékszélessége.

A Curie-féle kimutatási határ az alábbi képlet szerint számítható (Curie 1968, Révay 2009a):

$$m_{DL} = \frac{A_{min}}{S \cdot t} \cong \frac{3 \cdot \sqrt{b} \cdot W(E_\gamma)}{S \cdot t} = \frac{3 \cdot M \cdot \sqrt{b} \cdot W(E_\gamma)}{N_A \cdot \Phi \cdot \sigma_\gamma \cdot \varepsilon(E_\gamma) \cdot t} \quad (2.8),$$

$$\text{és} \quad S = \frac{N_A}{M} \sigma_\gamma \Phi \varepsilon(E) \quad (2.9)$$

az adott mérőrendszer érzékenysége egy meghatározott kémiai elem meghatározott prompt-gamma vonalára. Az m_{DL} minimálisan kimutatható tömeget elosztva a minta (azaz a „bevilágított” anyagmennyiség) teljes tömegével, a kimutatási határokat m% vagy ppm egységben kapjuk meg.

A (2.9) egyenletből látható, hogy az érzékenység függ a σ_γ parciális gammakeltési hatáskeresztmetszettől, valamint a Φ neutronfluxustól és az $\varepsilon(E)$ detektor hatásfoktól, utóbbiak a mérőrendszer jellemzői. Az obszidiánokra, egyéb kőzetekre és üvegekre jellemző kimutatási határokat a megfelelő fejezetekben ismertetem.

Természetes eredetű, nem teljesen homogén minták (pl. kőzetek) PGAA-mérése esetén fontos megvizsgálunk, hogy az általunk mért néhány cm^3 térfogatú minta összetétele mennyire reprezentatív a vizsgált kőzet egészére nézve. A dolgozatban tárgyalt esetek túlnyomó többségében (obszidián, üvegek, pattintott és csiszolt kőszköz nyersanyagok) a mért minta homogénnek tekinthető. A csiszolt kőszköz nyersanyagok (pl. kontakt kőzetek, mint a hornfels, dolerit) finom-, ill. nagyon finomszemcsés, általában 1–2 mm alatti szemcsemérettel. A finomszemcsés és homogén kőzeteknél már kisebb térfogatnyi (kb. 1 cm^3) anyag mérése reprezentatív eredményt ad. Inhomogén vagy durvaszemcsés kőzetek mérése esetén a lehetőségekhez képest maximális ($2 \times 2 \text{ cm}^2$ -es) nyalábmérettel sugározzuk be a mintát. Ekkor – 2 mm-es szemcseméretet és a neutronok 2 cm-es behatolási mélységét feltételezve – a „bevilágított” térfogat aránya a szemcsemérethez képest kb. ezerszeres: $\sim 8000 \text{ mm}^3 : 8 \text{ mm}^3 = 1000$, ami már reprezentatívnak tekinthető. A leginkább inhomogén lápisz lazuli nyersanyagok esetén a mérés során igyekeztünk a leghomogénebbnek látszó kék részeket választani. Több esetben összehasonlítottuk a „tömbi” (bulk) és a porított-homogenizált minták PGAA-mérési eredményét, amelyek jó egyezést mutattak (lásd 89. oldal).

Meg kell jegyeznünk, hogy sok esetben a valódi minták vastagsága és inhomogén összetétele miatt a mért összetétel adatokat korrigálni kell a neutron-önabszorpció, és a γ -önárnyékolás hatásával. Szentmiklósi László és munkatársai megmutatták, hogy 20 mm vastagságot nem meghaladó kőzetminták esetén a minta önabszorpciója és önárnyékolása elhanyagolható (Szentmiklósi et al. 2021). Az általunk vizsgált minták, ill. mérési elrendezések többségénél a minták homogenitása teljesült, továbbá a vékony minta közelítését alkalmaztuk. Amennyiben szükséges volt, a ProSpeRo koncentrációsámító makró önabszorpció korrekció számítását alkalmaztuk.

A budapesti PGAA-laboratóriumban rendszeresen mért standardokat az 2.2. táblázatban összesítettem. A geológiai standardokat az Egyesült Államok (USGS, NIST), Japán (GSJ), Kanada (CRM), Franciaország (CRPG) és Kína (CIRMA) geológiai szolgálatai, ill. metrológiai intézetei gyártották, amelyek közül néhány GSJ standard mérési eredményét ismertetem. A minták névleges összetétele számos nemzetközi összemérés eredményének összegzéseként adódott. Az értekezésben tárgyalt üvegstandardok az egyesült államokbeli NIST, a Corning Museum of Glass (CMG) intézményekből származtak. A standardok mérési eredményeit egy módszertani cikkben (Kasztovszky et al. 2022a) és több geológiai (Gméling 2005, Gméling et al. 2014) és örökségtudományi – üveg (Kasztovszky et al. 2005, Moropoulou et al. 2016, Zacharias et al. 2018), fém (Maróti et al. 2018) – alkalmazásról szóló cikkben közzétettük. Mivel a PGAA – érzékenységből adódóan – elsősorban a főelemek kimutatására alkalmas, a standardok mérése során a főelemek, ill. néhány, kivételesen nagy érzékenységgel mérhető mellék- és nyomelem (H, B, Cl, Nd, Sm, Gd) névleges értékeivel való egyezést vizsgáltam.

GEOLOGIAI REFERENCIAMINTÁK					
USGS / USA		GSJ / Japán		CRM / Kanada	
BCR-2	Columbia-folyó menti bazalt	JA-2	Andezit	MRG-1	Gabbró
BCR-2G	Columbia-folyó menti "üveges" bazalt	JA-3	Andezit		
AGV-2	Guano-völgyi andezit	JB-1A	Bazalt	IRMA / Kína	
GSP-2	"Silver Plume" granodiorit	JB-2	Bazalt	GBW07109	Szienit
BIR-1	Izlandi bazalt	JB-3	Bazalt	GBW07110	Trachitos andezit
BIR-1G	Izlandi "üveges" bazalt	JR-1	Riolit	GBW07111	Granodiorit
BIR-1a	Izlandi bazalt	JR-2	Riolit	GBW07112	Gabbró
COQ-1	Karbonatit			GBW07113	Riolit
SCo-1	Cody pala	CRPG / Franciaország		GBW07114	Dolomit
SDC-1	Csillámpala	AN-G	Anortozit		
DTS-1	Dunit	DT-N	Diszzenit		
G-2	Gránit	GS-N	Gránit		
GSP-1	Granodiorit	MA-N	Gránit		
RGM-1	Riolit	AL-1	Albit		
BHVO-2G	Hawaii vulkáni üveges bazalt	NIM-G	Gránit		
		NIM-S	Sziulit		
		STM-1	Nefelin		
ÜVEG REFERENCIAMINTÁK					
Corning Üvegmúzeum		NIST			
CMG A	Na-üveg	NIST 1412			
CMG B	Na-üveg	NIST 610	Na-üveg		
CMG C	Nagy Ba- és Pb-tartalmú üveg	NIST 612	Na-üveg		
CMG D	K-üveg	NIST 614	Na-üveg		
		NIST 620	Na-üveg		
		NIST 621	Na-üveg		
Cseh Metrológiai Intézet					
CZ 4001	K-üveg, 6,5% PbO				
CZ 4002	K-üveg, 10,8% PbO	BAM-S005	Na-üveg, Co-tartalmú		
CZ 4003	K-üveg, 24% PbO				

2.2. táblázat. A budapesti PGAA-laborban mért geológiai és üveg referenciaminták.

Az egyes – a dolgozat témájához kapcsolódó – anyag típusokra vonatkozó referenciamintákon végzett validáló mérések eredményeit és a PGAA alkalmazhatóságát az egyes anyagfajtákra a megfelelő fejezeteknél részletesen ismertetem.

A kőzetek, féldrágakövek, üvegek provenienciakutatása általános munkamódszere szerint a vizsgált régészeti minta – PGAA-val vagy más analitikai módszerrel mért – összetételét összehasonlítottam ismert nyersanyagleőhelyekről származó referenciaminták összetételével. Összehasonlításhoz általában néhány kiválasztott fő- vagy nyomelem koncentrációadataiból készítettem kétváltozós diagrammokat, továbbá sok esetben főkomponens analízist (PCA) végeztem a mért adatok alapján.

2.3. Az archeometriában leggyakrabban alkalmazott egyéb analitikai módszerek áttekintése

A röntgenfluoreszcencia-analízis (XRF) során a minta atomjainak gerjesztett elektronjai által kibocsátott karakterisztikus röntgensugárzást detektáljuk. Az XRF általánosan a Mg-tól az U-ig valamennyi elem kimutatására alkalmas, főként szervesetlen anyagok (kőzetek, kerámiák, fémek, üvegek) elemzésére használják. Egy műtárgy kis részletének vizsgálatára ún. μ -XRF használható (Uhlir et al., 2008). Míg a hagyományos (labor-) XRF-méréshez a mintát

megolvasztva homogenizálják, a hordozható XRF (pXRF vagy hXRF) készülékkel végzett vizsgálat roncsolásmentesnek tekinthető, a röntgensugarak korlátozott behatolóképesége miatt azonban csupán a felszín közeli 10–100 μm mélységből ad információt (Milić, M. 2014).

Az ún. ionnyaláb-analitikai módszerek, a proton-indukált röntgenemissziós (PIXE), és proton-indukált gammaemissziós (PIGE) spektrometria nagyberendezéshez, lineáris gyorsítóhoz kötöttek. Érzékenységüket és behatolási mélységüket tekintve hasonlóak az XRF technikához. A kivezetett nyalábos ionnyaláb-módszerek lehetővé teszik a nagyobb méretű tárgyak vizsgálatát mintavétel nélkül (Constantinescu et al., 2002).

A különböző neutronaktivációs módszerek az atommagok neutronbefogását követő karakterisztikus gammasugárzás detektálásán alapulnak. A hagyományos, ún. „instrumentális” neutronaktivációs analízis (INAA vagy NAA) roncsolásos, viszont igen érzékeny számos geokémiai fő-, mellék- és nyomelemre (Glascock & Neff 2003). A neutronaktiváció egy speciális változata a kivezetett neutronnyalábot alkalmazó prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA vagy PGNA), amely nem igényel mintavételt, továbbá a besugárzás és a gammasugárzás detektálása egyidőben történik (Kasztovszky et al. 2022b). Az értekezésemben ismertetett kutatások során a fő vizsgálati módszer a PGAA volt.

Érzékenység szempontjából az NAA-t meghaladó technika az ún. induktívan csatolt plazma-tömegspektrometria (ICP-MS), amely során a minta kis mennyiségét plazmaállapotban gerjesztik, és a gerjesztett atomokat a tömegspektrometria elvén szeparálják. A tömegspektrometriai módszerek az elemösszetételen túl izotóparányok meghatározására is alkalmasak. Az ún. lézerablációs (LA) ICP-MS alkalmazásakor néhány μm -es, szabadszemmel nem látható „kráterek” keletkeznek a vizsgált tárgyon, a módszer kvázi-roncsolásmentesnek tekinthető (Yi, S. & Jwa, Y., 2016).

Többnyire szerves anyagok, ill. ásványi eredetű festékanyagok azonosítására, eredetük meghatározására alkalmazzák a Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópiát (FT-IR), valamint a Raman-spektroszkópiát, amelyek során a mintákat infravörös, ill. lézerfényrel gerjesztik, majd a molekulák rezgési szinképét mérik. (Smith & Clark 2004). Az utóbbi időben a hordozható FT-IR és Raman-spektroszkópiái készülékek megkönnyítik a műtárgyak eredeti helyszínén (múzeumban, ásatáson) végzett vizsgálatait (Liu & Kazarian 2022).

A nyersanyaglelőhelyek, ill. műhelyek azonosításában, fémek korróziós állapotának a meghatározásában az elemösszetétel meghatározásán kívül a különböző szerkezetvizsgálati módszerek – a röntgendiffrakció (XRD) (Franceschi, E. 2014), repülési-idő neutrondiffrakció

(TOF-ND) (Kockelmann et al. 2006), valamint a kisszögű neutronszórás (SANS) (Botti et al. 2006) – is szerepet kapnak.

Meg kell jegyezni, hogy az ún. nagyberendezésekhez (kutatóreaktorokhoz, gyorsítókhöz, szinkrotronokhoz) kapcsolódó vizsgálatok költségeit jelentősen megnöveli a nagyberendezések fenntartása. Ugyanakkor a hagyományos, kisebb költségű elemzési módszerek (pl. optikai mikroszkópia, transzmissziós- és szkennung elektronmikroszkópia) továbbra is fontosak az archeometriában. Az általam ismertett kutatásokban – elsősorban a csiszolt kőeszközök nyersanyageredet-vizsgálatában – a mikroszkópos vizsgálatok fontos kiegészítők.

2.4. Főkomponens Analízis (PCA): Az archeometriában leggyakrabban alkalmazott sokváltozós statisztikai módszer

A Főkomponens Analízis (PCA) olyan sokváltozós statisztikai eljárás, amely során egy mérési sorozat nagyszámú, több változóval jellemzett objektumai („mintái”) között keresünk hasonlóságot, ill. különbséget (Jolliffe & Cadima 2016).

A mért mintákat egy ponttal reprezentáljuk a többdimenziós térben, amelynek minden koordinátája a minta egy-egy mért tulajdonsága, pl. kémiai összetevője. Két mintát akkor tekintünk hasonlóknak, ill. különbözőnek, ha a köztük definiált távolság kicsi, ill. nagy. A számítási eljárás során az adathalmaz dimenzióit csökkentjük, miközben a változók varianciáját maximalizáljuk. A PCA alkalmazhatóságára egyik legjobb példa a provenienciaanalízis, amikor régészeti leleteket és lehetséges nyersanyagokat hasonlítunk össze (Baxter & Buck 2000, Baxter 2006).

Legyen az X N db objektum M korrelált változójából álló mátrix. Az objektumok közötti hasonlóságok vizsgálatára olyan lineáris transzformációt végzünk a változókon, amely új, korrelálatlan változókat eredményez (Borosy 2001). Az új változók a főkomponensek:

$$t_{11} = x_{11} \cdot p_{11} + x_{12} \cdot p_{21} + \dots + x_{1M} \cdot p_{M1} \quad (2.9)$$

....

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

A főkomponensek úgy vannak sorba rendezve, hogy elől állnak azok, amelyek az eredeti változók együttes varianciájának, azaz az X mátrix összes elemére számított szórásnégyzetnek a legnagyobb részéért felelősek, azaz a minták csoportjait a lehető legjobban elkülönítik. A variancia nagy része általában leírható az 1., 2. vagy a 3. főkomponens segítségével.

A főkomponenseket úgy tekintjük, mint egy új derékszögű koordinátarendszer tengelyeit. A hasonlóságokat könnyen láthatóvá tehetjük, ha a mintákat a főkomponensek által meghatározott koordinátarendszerben ábrázoljuk. A főkomponenseket angolul *score*-nak, a főkomponens-együtthetők *loading*-nak hívjuk. A főkomponens-együtthetők ábrájából a tulajdonságváltozók korrelációjára lehet következtetni. Minél kisebb az eredeti változók vektorai által bezárt szög, annál nagyobb a két változó közti korreláció.

III. fejezet

3. Pattintott kőeszközök nyersanyag eredetének vizsgálata prompt-gamma aktivációs analízis segítségével

Az emberiség történetének legrégebben készült, dokumentálható (fennmaradt) eszközei, a különböző pattintott kőeszközök az őskőkorban (paleolitikumban) jelentek meg. Ezek a tárgyak jellemzően pengék, kaparók, nyílhegyek voltak. A paleolitikum kezdete földrajzi helyenként más és más korra datálható. Magyarországon az első kőeszköz leletek a vértesszőlősi alsó paleolitikumi lelőhelyhez köthetők (Kr. e. 400 000 évvel). A pattintott kőeszközök használata fennmaradt az újkőkorban (neolitikumban) és a fémek megismerését követően (rézkor, bronzkor) is, bár jelentőségük az új anyag típusok megjelenésével fokozatosan csökkent. A Kárpát-medence egyszerűsített őskori régészeti kronológiáját az 3.1. táblázatban mutatom be T. Biró K. és Regénye J. (1995) nyomán. Részletes, radiokarbon kronológiai adatokra alapuló korbeosztást a „Magyar régészet az ezredfordulón” című, Visy Zsolt és munkatársai által szerkesztett monográfiában találhatunk (Visy, Zs. ed., 2003).

Korszak	Kor	Kultúra / Dunántúl	Kultúra / Dunától keletre	Idő (ezer év BP*)
Történelmi korok / Ókor		Pannónia (Római Birodalom)	Barbarikum	2
Őskor	Vaskor	Kelták Halstatt kultúra	Szkiták Preszkíta kultúra	3
	Bronzkor	Urnamezős kultúra Halomsíros kultúra Mészbetétes Edények Népe	Gávai kultúra Füzesabonyi kultúra Nyírségi kultúra	4
	Rézkor	Badeni kultúra Balaton-Lásinja kultúra Lengyeli III. kultúra	Badeni kultúra Bodrogkeresztúri kultúra Tiszapolgári kultúra	5
	Újkőkor (Neolitikum)	Lengyeli kultúra Sopot-Bicske kultúra Dunántúli Vonaldíszes Kerámia Népe Starčevo kultúra	Tiszai kultúra Alföldi Vonaldíszes Kerámia Népe Körösi kultúra	6 8
Átmeneti kőkor (Mezolitikum)		?	Jászsági kultúra	10
Őskőkor (Paleolitikum)	Felső Palaeolitikum	Gravetti kultúra Jankovichien	Gravetti kultúra Szeletai kultúra	18 30
	Középső Palaeolitikum	Moustieri kultúra	Aurignaci kultúra	50
	Alsó Palaeolitikum		Moustieri kultúra	100
		Buda ipar (Vértesszőlős)		500

3.1. táblázat. Régészeti korszakok a Kárpát-medencében (T. Biró Katalin és Regénye Judit (1995) nyomán, kiegészítve. *BP: „before present”, a.m. a jelenkor előtt)

Az őskor modern régészetének egyik fő feladata a kőeszközök készítésére felhasznált kőzettípusok azonosítása, a lehetséges nyersanyag lelőhelyek behatárolása, ill. az elterjedési útvonalak lehetőség szerinti rekonstruálása (Biró, K. T. 2003, Biró, K. T. 2011). 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. Az őskori ember tapasztalati úton megbízható ismereteket szerzett a kőeszközök készítésére alkalmas nyersanyagfajtákról, valamint a különböző minőségű nyersanyagok fellelhetőségéről. Az egyes nyersanyaglelőhelyek felderítésével, valamint a különböző anyagú régészeti leletek elterjedésének nyomon követésével a régészek következtetni tudnak a korabeli társadalmi mozgásokra, kapcsolatrendszerre. A régészeti anyagvizsgálati (archeometriai) eredmények így hasznosíthatók a társadalomtudományban.

A Kárpát-medencében a pattintott kőeszközök készítésére leggyakrabban használt nyersanyagok az obszidián, az ún. szeletai kvarcporfir (mai nevén metariolit) és a különböző kovakőzetek voltak. Egészen a XX. század második feléig, a roncsolásmentes kőzettani vizsgálati lehetőségek megjelenéséig, ezen kőzettípusok azonosítása jobbra csak makroszkópos meghatározással, elsősorban színskála alapján meghatározott színek szerint történt. A Magyar Nemzeti Múzeum Dobosi Viola és T. Biró Katalin vezetésével és a Magyar Állami Földtani Intézet jelentős közreműködésével az 1980-as években hozta létre a Litotékát, azaz kőeszköz-nyersanyaggyűjteményét, amelyben folyamatosan gyűjtik az elsősorban a Kárpát-medence és környezetének területéről származó, kőeszközök készítésére használt kőzetek dokumentált mintáit (Biró, K. T. 1984, 2000). A Litotéka gyűjtemény anyagából számos esetben választottunk összehasonlító mintákat PGAA-mérésre, a provenienciavizsgálatok referenciájaként.

A Magyar Nemzeti Múzeummal a 2000-es évek elején kezdtük meg az együttműködést. A mintegy 20 éve folyó provenienciavizsgálatok során közel 1300 pattintott kőeszköz régészeti leletet és nyersanyagmintát mértünk prompt-gamma aktivációs analízissel. A pattintott kőeszközök – obszidián, kvarcporfir és kovakőzetek – provenienciakutatását a kezdeti *ad hoc* együttműködést követően 2006 és 2011 között OTKA/NKFI pályázat (K 62874) keretében, majd később nemzetközi együttműködő partnerek bevonásával (2008-2009 – Horvát-magyar Tét, 2009-2014 – CHARISMA EU FP7, 2015-2019 – IPERION CH és 2020-2024 – IPERION HS EU HORIZON 2020 programok) folytattuk, és folytatjuk jelenleg is. A hazai múzeumi-régészeti oldalról a kutatásokat T. Biró Katalin és Markó András koordinálta a Magyar Nemzeti Múzeumból.

A PGAA mérésekben Maróti Boglárka, Szilágyi Veronika és Harsányi Ildikó (EK) működött közre. Az obszidiánok NAA mérését Párkányi Dénes (EK), az elektronmikroszkópiát Kovács Kis Viktória (EK), a Mössbauer-spektroszkópiát Lázár Károly (EK) végezte.

3.1. A fő pattintott kőeszköz nyersanyag típusok elkülönítése

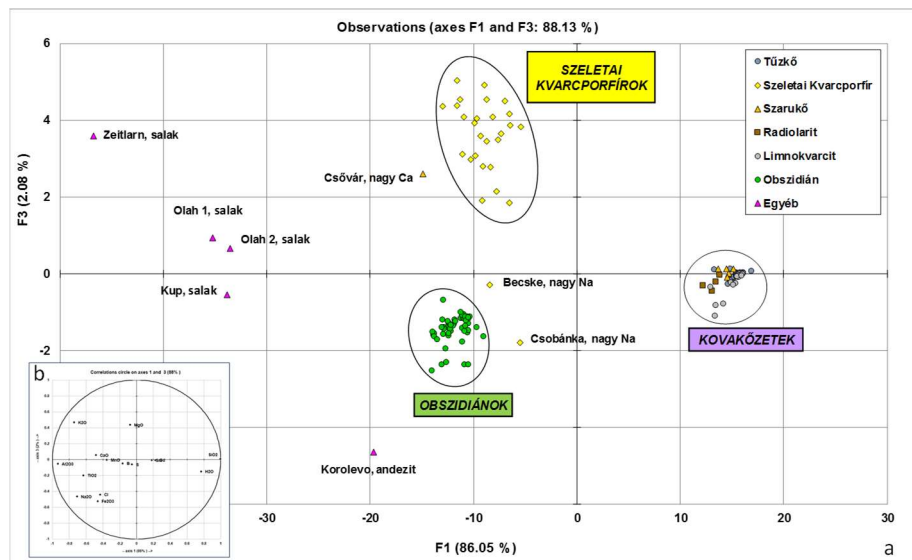
Kutatásaim célja annak megállapítása volt, hogy roncsolásmentes PGAA-méréssel mennyire jól azonosíthatók és különíthetők el egymástól a korábban elsősorban makroszkópos (vizuális) megfigyelésre alapján osztályozott fő pattintott kőeszköz nyersanyag típusok. További kérdés volt, hogy az egyes nyersanyag típusokon belül el tudjuk-e különíteni a feltételezett nyersanyag-lelőhelyeket, és a régészeti leleteket hozzá tudjuk-e rendelni a nyersanyagforrásokhoz a PGAA-adatok alapján. A proveniencia kutatására kezdetben egy 165 mintából álló, az előzetes makroszkópos leírás alapján a három fő pattintott kőeszköznyersanyag-típust reprezentáló – 51 obszidiánt, 28 kvarcporfirt, 72 kovakőzeteket, valamint 14 egyéb anyagú mintát tartalmazó – sorozatot választottam. Meghatároztam a minták PGAA-val mérhető összetevőit. A mérhető geokémiai főelemek a Si, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K voltak. Ezekon kívül a legtöbb kőzetben kimutatható volt a H, B, Cl, Sm és Gd – amelyek a legnagyobb érzékenységgel kimutatható mellék- és nyomelemek. A Sc, V, Co, Cr, Nd, Eu nyomelemek csak bizonyos mintákban voltak kimutathatóak.

Méréseink alapján a vizsgált minták túlnyomó többsége a három fő nyersanyag típusra jellemző főösszetevő-koncentrációt mutatott. A fő típusok közül két nagy csoport jól elkülöníthető volt a SiO₂-tartalmuk alapján. A kovakőzetek (más szóval silexek) SiO₂-tartalma 98,2±0,6 m%, a kvarcporfir SiO₂-tartalma 77,5±1,3 m%, az obszidián változatok SiO₂-tartalma 74,9±1,0 m% volt. A kvarcporfir SiO₂-tartalma közel van az obszidián SiO₂-tartalmához, viszont TiO₂-, Na₂O-, ill. Fe₂O₃-tartalmuk alapján szignifikánsan különböztek egymástól (3.2. táblázat).

Nyersanyag típus	SiO ₂ / m%	TiO ₂ / m%	Na ₂ O / m%	Fe ₂ O ₃ / m%
<i>Kimutatási határ</i>	0,6	0,001	0,02	0,06
Kovakőzet (72 db)	98,2±0,6	0,012±0,01	0,05±0,02*	0,3±0,2*
Kvarcporfir (28 db)	77,5±1,3	0,032±0,005	1,33±0,6	0,19±0,09
Obszidián (51 db)	74,9±1,0	0,094±0,04	3,9±0,3	1,3±0,3

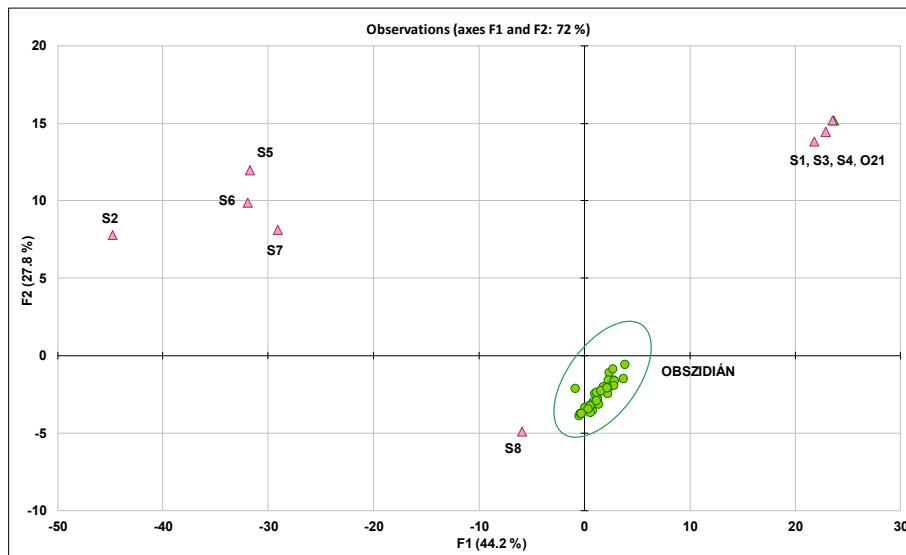
3.2. táblázat. PGAA-val mért jellemző főelem koncentrációk a legfontosabb nyersanyag kategóriákra. A ± értékek a standard deviációt mutatják. *A kimutatási határ közelében.

Az összes PGAA-val mért koncentráció adataira főkomponens analízist alkalmazva, a három fő nyersanyagtípus szintén jól elkülönül egymástól. A PCA esetében a fő diszkriminatív komponensek a SiO_2 , Na_2O , K_2O és Al_2O_3 voltak (3.1.a-b. ábra) (Kasztovszky et al. 2008a, Biró, K. T. & Kasztovszky 2018).



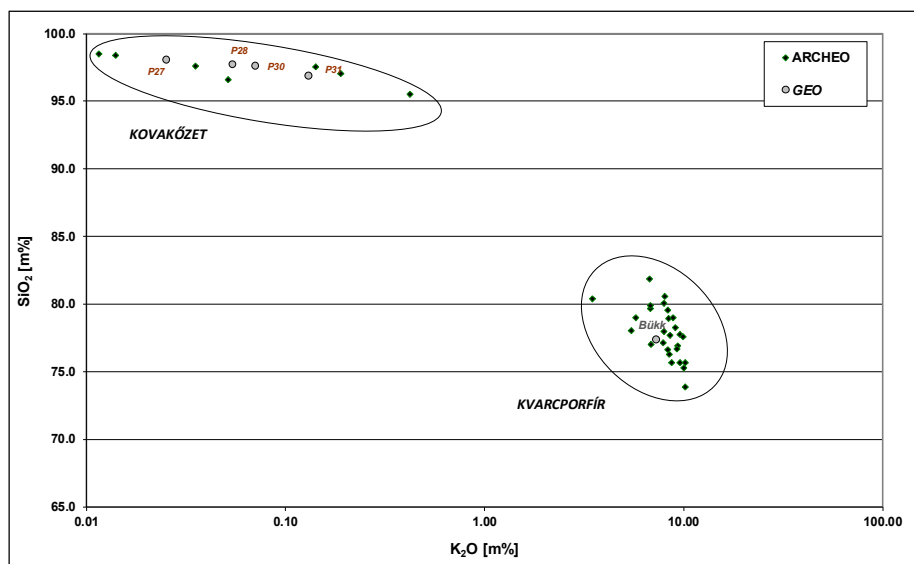
3.1.a-b. ábra. A három fő pattintott kőszköz nyersanyagtípus elkülönítése PGAA-mérések alapján, 165 mintán végzett PCA segítségével. (Kasztovszky et al. 2008a, Biró, K. T. & Kasztovszky 2018)

Fontos megjegyezni, hogy a PGAA-val mért koncentrációadatok alapján lehetőség adódik arra, hogy a korábban makroszkópos vizsgálat alapján tévesen azonosított nyersanyagtípusokat roncsolásmentes módon, helyesen állapítsuk meg. Így például az obszidiánnak gondolt minták egy részéről (Zeitzlarn-Németország, Kup, Olahlápos-Románia lelőhelyekről) igazoltuk, hogy valójában kohósalak, 41,7–53,6 m% SiO_2 -tartalommal. Más, korábban makroszkóposan obszidiánként azonosított mintákról ugyanakkor megmutattuk, hogy nagy (96,6–98,7 m%) SiO_2 -tartalmú tűzkő, ill. limnokvarcit (Mikola-Románia), kova (Zeitzlarn-Németország), valamint radiolarit (Ságvár) (3.2. ábra) (Kasztovszky, Zs. & Biró, K. T. 2004).



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).

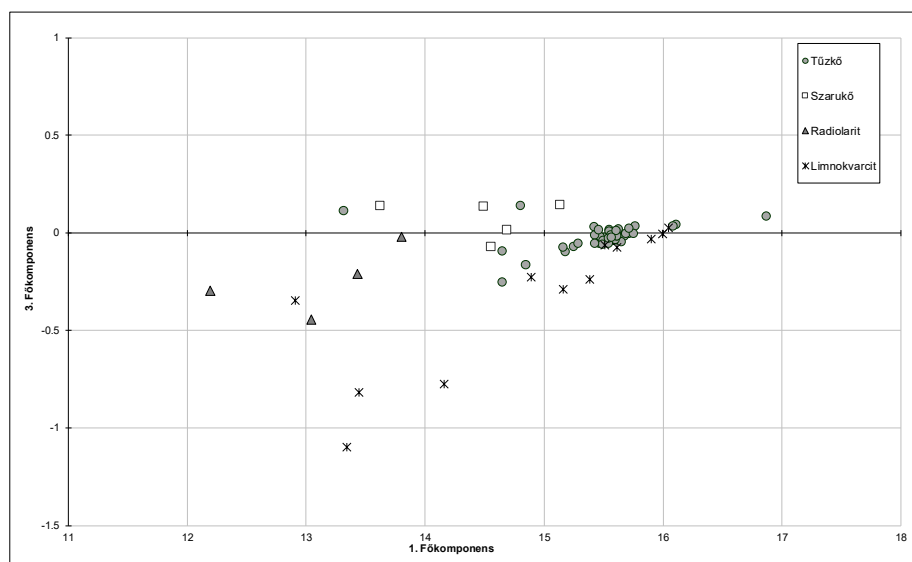
A makroszkóposan kvarcporfírként azonosított, régészeti és geológiai mintákat is tartalmazó sorozat PGAA-mérései alapján megállapíthattuk, hogy a makroszkópos leírással ellentétben, néhány minta (Galgagyörk-Csonkás, Tata, Albertfalva, Csepel, Ördög-orom, Irhás-árok, Denevér utca, Lábatlan) nem kvarcporfír, hanem nagy (>95 m%) SiO₂-tartalmú kovaközetek csoportjába tartozik (3.3. ábra) (Markó et al. 2003, Biró, K. T. & Kasztovszky, Zs. 2018). A kvarcporfírok régészeti leletek összetétele jó egyezést mutatott a vizsgált bükki nyersanyag összetételével (Markó et al. 2003).



3.3. ábra. Radiolaritok és ún. „szeletai” kvarcporfírok elkülönítése SiO₂- és K₂O-tartalmuk alapján. (Markó et al. 2003, Biró, K. T. & Kasztovszky, Zs. 2018).

Ha csupán a nagy (>95 m%) SiO₂-tartalmú kovaközeteken belül az egyes kőzettípusokat nézzük, a geológia megkülönböztet ún. tűzköveket (flinteket), szaruköveket, radiolaritokat, limnokvarcitokat. Petrográfiai vizsgálatok alapján az Albertfalva, Csepel, Ördög-orom, Irhás-árok, Denevér utca lelőhelyről származó leletek feltehetően szarukő, a Tata és Lábatlan lelőhelyről származók radiolarit, míg a Galgagyörk-Csonkás lelőhelyről származó limnokvarcit anyagú (Biró & Pálosi 1986).

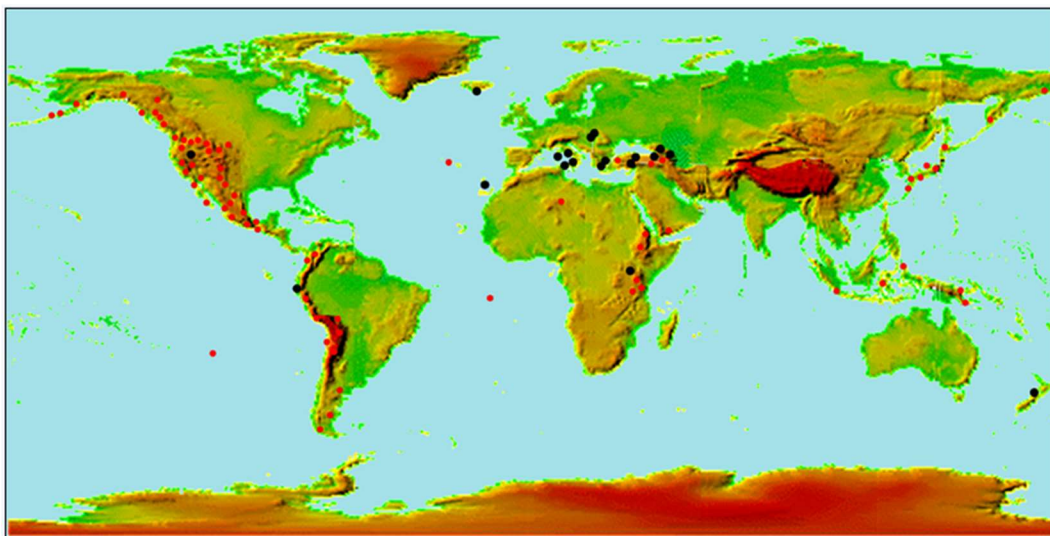
Ha ezeket az alcsoportokat a PGAA-val mérhető összetevők alapján kívánjuk elkülöníteni egymástól, nem járunk olyan sikerrel, mint az obszidiánok-kovaközetek-kvarcporfirok egymástól való elkülönítésekor. Ennek oka az, hogy valamennyi kovaközetre jellemző a nagy SiO₂-tartalom, és a PGAA dinamikatartománya miatt a Si mellett a kovaközetekben kevés egyéb, kis koncentrációban jelenlévő összetevő mutatható ki. A Si mellett mérhető a viszonylag kis kimutatási határral bíró Ti, B, Cl, H, Sm, Gd. Ugyanakkor, a Na, K, Ca, Al, Fe összetevőket a kimutatási határ közelében, a Mg és Mn összetevőket a kimutatási határ alatt találtuk. A PGAA-val mérhető elemekre főkomponens analízist alkalmazva azt találtuk, hogy a tűzkövek viszonylag egységes, kompakt csoportot alkotnak, míg a szarukövek, radiolaritok, ill. limnokvarcitok nem alkotnak jól meghatározott csoportokat (3.4. ábra). A kovaközeteken belül az ún. radiolaritok azonosítása további, mikroszkópos vizsgálatokkal lehetséges (Biró et al. 2009, Biró, K. T. & Kasztovszky 2018).



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

3.2. Obszidiánok provenienciavizsgálata prompt-gamma aktivációs analízissel, röntgenfluoreszcencia analízissel és neutronaktivációs analízissel

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 megdermed (Taylor, R. E. 1976). 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 világon előforduló fő geológiai lelőhelyeket, Pollmann nyomán, a 3.5. térképen mutatjuk be (Pollmann, H. O. 1999).



3.5. ábra. Obszidiánok ismert geológiai előfordulásai. Piros jelek: Pollmann által jelzett előfordulások. Fekete jelek: Az MNM Litotékában is megtalálható minták (Pollmann, H. O. 1999 alapján)

Az obszidiánok provenienciavizsgálatához a fő- és nyomelemek meghatározására már az 1960-as évektől kezdve számos analitikai módszert, főként optikai emissziós spektrometriát (OES) alkalmaztak (Cann & Renfrew 1964, Gordus et al., 1968, Bowman et al., 1973). Az alkalmazott módszerek egy része a vizsgált minták részleges vagy teljes roncsolásával járt, mások gyakorlatilag roncsolásmentesnek tekinthetők. Az obszidiánok archeometriai kutatásában alkalmazott analitikai technikákat egy módszertani tanulmányban foglaltuk össze (Kasztovszky & Přichystal 2018).

Az 1980-as évek elején a hagyományos neutronaktivációs analízist (Williams-Thorpe et al., 1984; Kilikoglou et al., 1996), ill. az energiadiszipatív röntgenfluoreszcenciát alkalmazták (Schackley 1988). Glascock és munkatársai előtanulmányként NAA-adatokkal kombinált

PGAA-mérési adatokat is felhasználták obszidiánok karakterizálására (Glascock et al., 1988). Az NAA alkalmazásának „virágkora” az 1980-as években és 1990-es évek elején volt, de még a 2010-es években is használták obszidiánok elemzésére. A PGAA a budapesti labor tevékenysége során vált rutin módszerré obszidián provenienciavizsgálatára, a 2000-es évek elején. Az analitikai módszerek fejlődésével párhuzamosan, újabb, nagy érzékenységű, roncsolásmentes vagy mikroszkopikus roncsolást okozó módszereket, például lézeralblációs ICP-MS (LA-ICP-MS) is alkalmaznak (Yi, S. & Jwa, Y., 2016). Meg kell említeni, hogy a 2010-es évektől egyre népszerűbb a könnyen kezelhető, gyors és hordozható kézi XRF (pXRF) berendezés használata az obszidiánok provenienciakutatásában. Bár a pXRF által mért koncentrációértékek nem feltétlenül egyeznek meg a kőzetek tömbi („bulk”) összetételével, egy-egy mintasorozaton belül alkalmasak a minták csoportosítására (Milic, M. 2014).

3.2.1. A PGAA alkalmazhatósága obszidiánok provenienciavizsgálatára

A Budapesti Kutatóreaktornál 2003-2004-ben kezdtük meg a régészeti obszidiánok provenienciavizsgálatát PGAA-val, együttműködésben a Magyar Nemzeti Múzeummal.

Az obszidiánokban PGAA-val mérhető elemek meghatározására riolit nemzetközi geológiai referenciamintát választottunk. A riolit vulkánkitörések alkalmával megdermedt láva, savanyú magmás kőzet, amelynek SiO_2 -tartalma >70 m%, összetétele jól reprezentálja egyik üveges változatának, az obszidiánnak az összetételét. Az általunk mért JR-1 és JR-2 referenciaminták a Japán Geológiai Szolgálat (Geological Survey of Japan – GSJ) által kibocsátott 17 tagú geológia referencia mintasorozat tagjai, a Wada Toge térségéből származó obszidián minták (Terashima et al. 1994).

A referenciaminták névleges koncentrációértékeinek meghatározásához a világ 277 laboratóriumában mintegy 20 különböző analitikai módszerrel mért adatát összesítették. A PGAA módszerrel a JR-1 és JR-2 főösszetevők közül a SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$, MnO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O , a nyomelemek közül B, Cl és Gd volt kimutatható. ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\dagger}$ -gal a Fe_2O_3 -ekvivalens értékben kifejezett összes vastartalmat jelölik.) A geokémiában szokásos módon, a főösszetevőket oxidos, a nyomelemeket elemi formában adjuk meg. A vas mennyiségét az egyik gyakori konvenció szerint úgy számoljuk, mintha teljes egészében Fe_2O_3 formában lenne jelen. Mivel a PGAA-módszer nem alkalmas az oxigén közvetlen mérésére, ezért az oxidok mennyiségét az elemek jellemző oxidációs száma alapján számoljuk. A mintában egyetlen főösszetevőt, a MgO -t találtuk kimutatási határ alatt.

A 3.3. táblázatban összegeztük a JR-1 és JR-2 referenciaminták névleges koncentráció értékeinek és a mért PGAA adatoknak a hányadosait, továbbá kiszámoltuk a hozzájuk tartozó u-score értékeket, amely u-score definíció szerint alkalmas egy mérési eljárás („laboratory practice”) megfeleléségének megítélésére.

		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	B	Cl	Sc	V	Nd	Sm	Gd	
JR-1	Névleges	75.45	0.11	12.83	0.89	0.10	0.12	0.67	4.02	4.41	1.16	117.00	920.00	5.07	7.00	23.30	6.03	5.06	
	PGAA	74.5	0.11	13.1	0.90	0.102	<D.L.	0.65	4.08	4.64	1.71	136.00	982.0	<D.L.	<D.L.	<D.L.	4.2	5.4	
	PGAA/Névleges	0.99	0.98	1.02	1.01	1.03		0.97	1.01	1.05	1.47	1.16	1.07					0.70	1.07
	u-score	0.47	0.13	0.44	0.08	0.39		0.27	0.26	1.52	3.61	0.56	0.69					2.23	0.32
JR-2	Névleges	75.69	0.07	12.72	0.77	0.11	0.04	0.50	3.99	4.45	1.31	145.00	736.00	5.59	3.00	20.40	5.63	5.83	
	PGAA	74.8	0.06	12.8	0.77	0.115	<D.L.	0.49	4.03	4.50	1.91	158.00	884.0	<D.L.	<D.L.	<D.L.	4.0	5.5	
	PGAA/Névleges	0.99	0.91	1.00	1.00	1.03		0.98	1.01	1.01	1.46	1.09	1.20					0.72	0.94
	u-score	0.48	0.57	0.16	0.01	0.39		0.15	0.20	0.33	3.95	1.48	1.81					2.54	0.37

3.3. táblázat. A JR-1 és JR-2 referenciaminták PGAA-val mért összetétele összehasonlítva a referencia értékekkel. A fő összetevők koncentrációi m%-ban, a nyomelemeké ppm-ben szerepelnek (Kasztovszky et al. 2022a)

Az u-score definíciója:

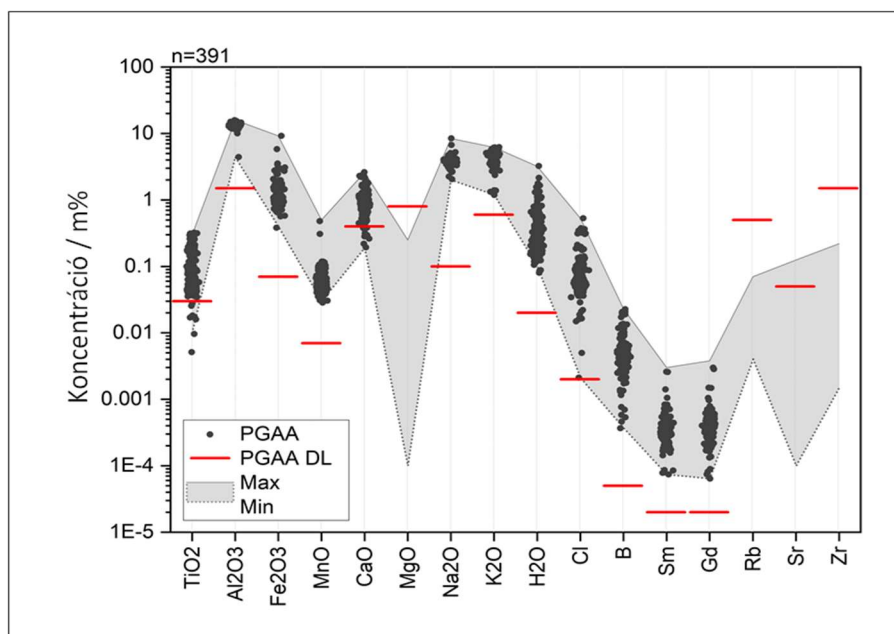
$$u = \frac{|x - X_A|}{\sqrt{(\sigma_A)^2 + (\sigma_x)^2}} \quad (3.1)$$

ahol x a PGAA-val mért koncentráció érték, X_A a névleges koncentráció érték, σ_x és σ_A ezek standard deviációja (szórása). Definíció szerint, ha $u \leq 1,64$ – a mért értékek nem különböznek számottevően a névleges értéktől. Ha $1,64 < u \leq 1,95$ – a mért értékek nagy valószínűséggel nem különböznek a névleges értékektől. Ha $1,95 < u \leq 2,58$ – nem egyértelmű, hogy van-e szignifikáns eltérés a mért és a névleges értékek között. Ha $2,58 < u \leq 3,29$ – nagy valószínűséggel különböző a mért és a névleges érték. Végül, ha $3,29 < u$ a mért érték egyértelműen különbözik a névleges értéktől. Egy „jól viselkedő” analitikai eljárás mérési eredményeinek csupán a 0,1%-a esik az $u > 3,29$ tartományba (IAEA 2013). A JR-1 és JR-2 standardok esetén a H₂O-koncentrációnál tapasztaltunk 3,61 ill. 3,95 u-score értékeket, ami a mért minták kontrollálatlan vízfelvételének tulajdonítható. A Sm esetében a 2,23 ill. 2,54 u-score feltehetően valamilyen szisztematikusan hiba következménye (Gméling et al. 2014).

A mért geológiai és régészeti obszidián minták, valamint az összetételében leginkább reprezentatív, nagy SiO₂-tartalmú minták PGAA-spektrumaiból megállapítottuk, hogy a PGAA-módszerrel mely geokémiai összetevők mérhetők. Általánosan a szilikátos kőzetekre vonatkozóan a PGAA-módszer kimutatási határait összevetettük a kőzetekre jellemző összetétel-tartományokkal (3.4. táblázat), ezen belül az obszidiánokra jellemző koncentrációtartományokat grafikusán is ábrázoltuk (Kasztovszky et al. 2022a). Az 3.6. ábrán 391 obszidián minta karakterisztikus fő és nyomelemeinek koncentrációértékeit hasonlítottuk össze a PGAA-mérőrendszer kimutatási határáival. A PGAA-val nem mérhető Mg, Rb, Sr és Zr összetevők esetén irodalmi adatokra támaszkodtunk (Kasztovszky et al. 2022a).

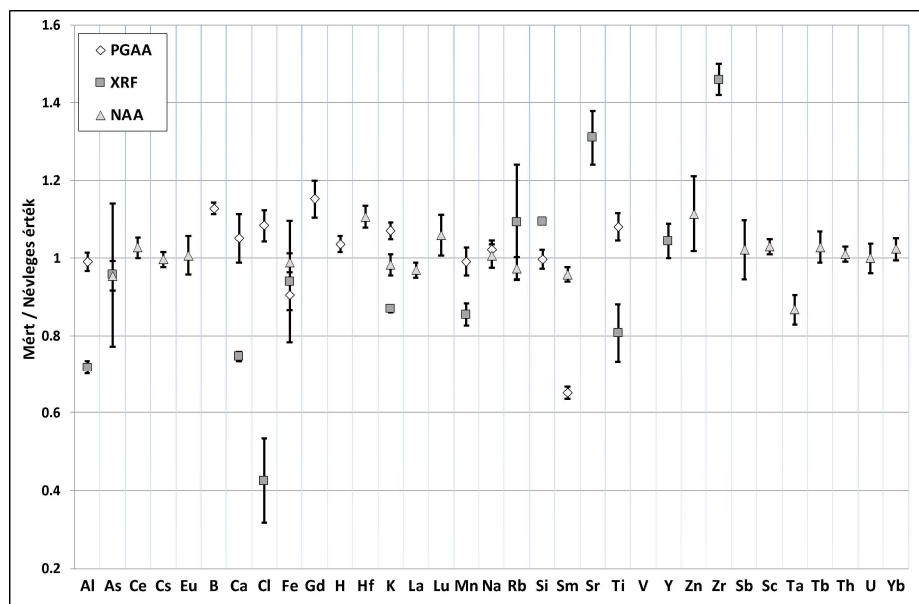
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
<i>k.h.</i>	9.00E-01	3.00E-02	1.50E+00	1.30E-01	1.00E-02	1.50E+00	4.00E-01	7.00E-01	9.00E-02	3.00E-02
<i>Min.</i>	5.10E+01	7.00E-02	1.27E+01	7.70E-01	9.90E-02	4.00E-02	5.00E-01	2.04E+00	4.20E-01	2.50E-01
<i>Max.</i>	7.57E+01	1.44E+00	1.72E+01	1.42E+01	2.18E-01	7.83E+00	9.82E+00	4.02E+00	4.45E+00	1.84E+00
	B	Cl	Sc	V	Rb	Sr	Y	Nd	Sm	Gd
<i>k.h.</i>	5.00E-05	2.00E-03	1.50E-03	3.00E-02	5.00E-01	5.00E-02	1.50E+00	1.00E-03	3.00E-05	2.00E-05
<i>Min.</i>	7.88E-04	1.71E-02	1.96E-03	2.99E-03	7.00E-04	8.00E-04	2.50E-03	1.39E-03	2.33E-04	2.96E-04
<i>Max.</i>	1.45E-02	9.20E-02	5.35E-03	1.00E-01	3.00E-02	4.50E-02	5.00E-03	2.33E-03	6.00E-04	5.83E-04

3.4. táblázat. Szilikátos kőzetekre jellemző összetétel tartományok, és a PGAA-ra jellemző kimutatási határok.



3.6. ábra. 391 obszidián minta PGAA-val mért összetétele összehasonlítva a leggyakoribb, 1 h hosszú mérésekre jellemző kimutatási határokkal. (Kasztovszky et al. 2022a)

A 3.7. ábrán a JR-1 minta esetében bemutatjuk a laboratóriumunkban készült neutronaktivációs (NAA) és kézi XRF készülékekkel végzett mérések eredményeit is (Kasztovszky et al. 2018b). Megállapíthatjuk, hogy a JR-1 minta esetében a fő összetevők PGAA-val mért koncentrációja <10% relatív hibával tér el a névleges értéktől. A nyomelemek közül a B és a Cl referencia értékei nagy hibával voltak megadva. Látható továbbá, hogy a kézi XRF készülék a főelemek közül a K, Ca, Al, Ti, Mn elemekre 10% relatív hibánál nagyobb, a Si esetén 10% körüli, a Fe esetén <5% eltérést ad. A Na-t és a nyomelemek közül a B-t nem tudjuk mérni XRF-fel, a Cl-t pedig csak nagyon nagy hibával tudjuk mérni. A főelemek közül a Na, K, Fe jól mérhetők NAA-val, és a mért értékek jól egyeznek a névleges értékekkel. A nyomelemek közül számos, az obszidiánok osztályozásában jól használható nyomelem, pl. Rb, Sr, Yb, ritkaföldfémek jól mérhetők NAA-val, PGAA-val viszont nem.

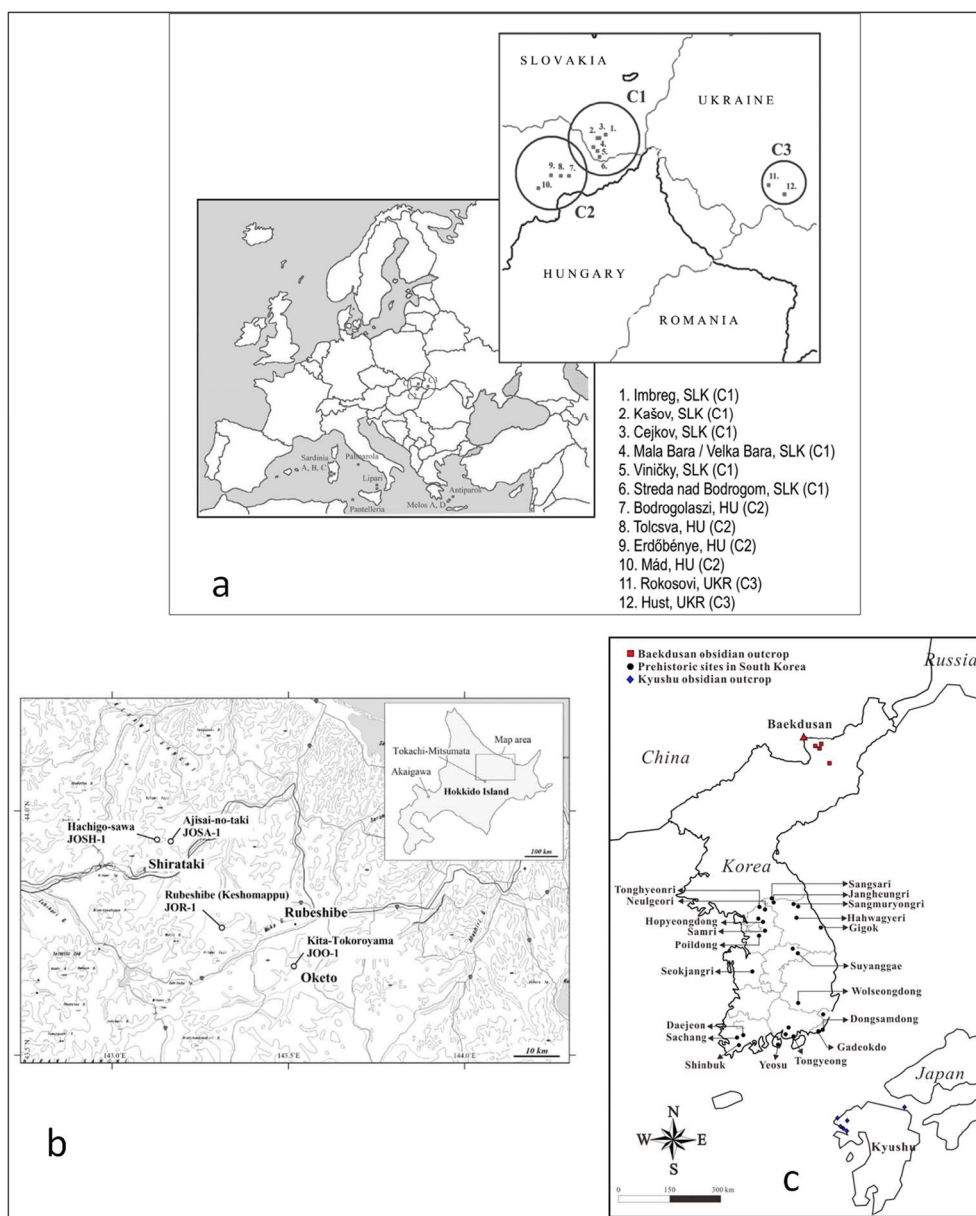


3.7. ábra. A JR-1 geológiai referenciaminta PGAA-val, XRF-fel és NAA-val mért összetétele, összehasonlítva a névleges összetétellel.

Az obszidiánok provenienciakutatása során kezdetben azt vizsgáltuk, hogy melyek azok a PGAA-val mérhető geokémiai összetevők – fő- vagy nyomelemek –, amelyek alkalmasak a különböző geológiai eredetű, vagyis különböző földrajzi helyről származó obszidián minták elkülönítésére.

Az első mérési sorozatban mintegy 50 mintát választottunk az MNM Litotéka nyersanyaggyűjteményéből, valamint Paleolit gyűjteményéből. (Biró, K. T. & Dobosi, T. V. 1991, Biró et al. 2000a). A későbbiekben további geológiai összehasonlító minták mérésére európai uniós együttműködések (Bogdan Constantinescu, Fabiane Eder), ill. Európán kívül japán és koreai együttműködések keretében volt lehetőség. A geológiai összehasonlító minták reprezentálták a fő kárpát-medencei és mediterrán obszidián forrásokat: Tokaj–Eperjesi-hegység, Kárpátalja, Szardínia, Lipari, Mélosz, Örményország, Antália. A kárpáti obszidiánokat a nemzetközileg elfogadott irodalom szerint C1, C2E, C2T, C3 típusba soroltuk. A C1 típus a Tokaj–Eperjesi-hegység északi oldalán (Viničky, Kašov, Cejkov, Velka Bara, Mala Bara lelőhelyek), a C2 típus a déli oldalon (Mád-Erdőbénye, Tolcsva lelőhelyek), míg a C3 típus Kárpátalján (Rokoszovo) fordul elő (Biró, K. T. 2014). Már a kezdeti teszt-sorozatunkba a geológiai minták mellé magyarországi lelőhelyű, makroszkópos leírás (szín, átlátszóság) alapján előzetesen valamelyik kárpáti típusba besorolt régészeti leleteket is választottunk. Továbbá, a vizsgálati anyagba választottunk korábban tévesen obszidiánnak minősített, de feltételezhetően más anyagú mintát is. 2023-ig közel 500 európai és Európán kívüli geológiai

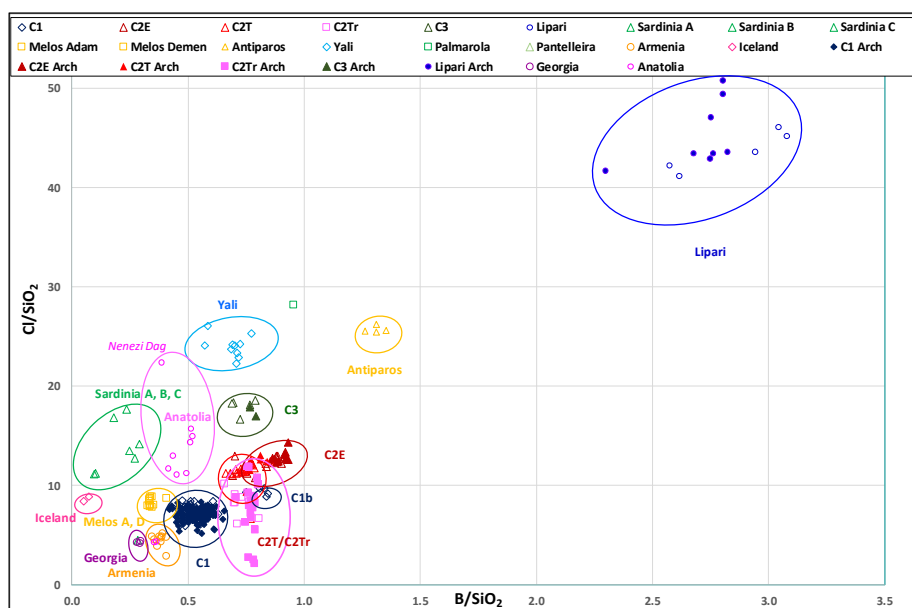
összehasonlító mintát és régészeti leletet mértünk PGAA-val. A mért minták lelőhelyeinek elhelyezkedését térképen mutatjuk (3.8.a-c. ábra).



3.8.a-c. ábra. Az általunk vizsgált obszidián nyersanyag lelőhelyek. (a) Közép-Európa és a Mediterrán térség, (b) Japán, (c) Korea.

Annak ellenére, hogy a bór és klór mobilis geokémiai elemek, eredményeink szerint a PGAA-val mért összetevők közül a B, Cl és Ti ujjlenyomat-szerűen jellemzőnek bizonyult az obszidiánok geológiai eredetére, és így a különböző eredetű obszidián nyersanyagok elkülönítésére. Ezen elemek közül a B és Cl más analitikai módszerrel egyáltalán nem vagy rosszul, nagy pontatlansággal mérhetők. Ezért ezeket az elemeket korábban nem használták fel obszidiánok provenienciáanalízisére. Csúpn egyetlen, 2020-as publikáció említi a klórkoncentráció-adatok felhasználhatóságát obszidiánok provenienciakutatására (Martin et al.

2020). Az MNM Litotékából származó referenciaminta PGAA-adatai – a B-, Cl- és Ti-tartalom – alapján nagy megbízhatósággal elkülönültek a fő nyersanyagcsoportok (3.9. és 3.10 ábra).



3.9. ábra. A fő európai-mediterrán obszidián típusok csoportosítása geológiai és régészeti minták PGAA-val mért bór- és klórtartalma alapján.

3.2.2. Obszidián régészeti leletek provenienciavizsgálatának eredményei

A geológiai mintákkal párhuzamosan elsőként az MNM Paleolit és Őskori Gyűjteményéből származó különböző obszidián régészeti leletek – nyílhegyek, pengék, kaparók – PGAA-mérését kezdtük meg. A későbbiekben, főként a CHARISMA, IPERION CH, IPERION HS, Horvát-Magyar Tét együttműködések keretében további, a mai Románia, Szerbia, Horvátország, Bosznia-Hercegovina, Lengyelország területéről származó régészeti lelet PGAA-mérését végeztük el.

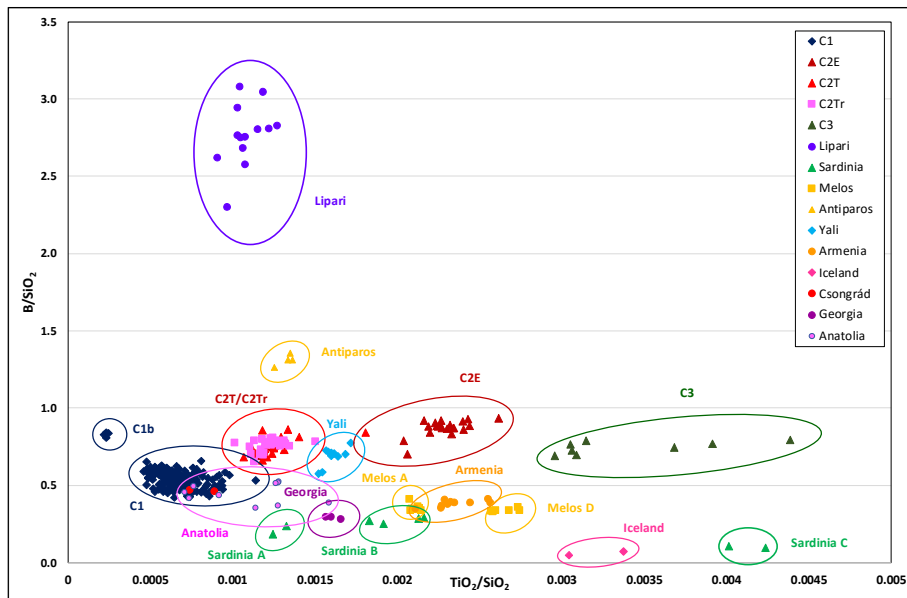
Már az első 50 geológiai és régészeti obszidián minta esetén sikerült elkülöníteni a nagyobb lelőhelyekről (kárpáti, szardíniai, méloszi és örmény) származó típusokat a PGAA- adatok alapján (Kasztovszky et al. 2008a). 2003-tól 2023-ig PGAA-val mért mintegy 500 obszidián mintából 200 geológiai összehasonlító minta, 300 pedig régészeti lelet volt. A geológiai minták közül 44 db Japánból és Koreából származott, a többi az európai és a közel-keleti térségből.

A PGAA mérések alapján – általában az előzetes makroszkópos vizsgálattal összhangban – a vizsgált régészeti leletek nyersanyagának a típusa egyértelműen meghatározható volt, a karakterisztikus elemek – elsősorban a B, Cl, Ti mennyisége szerint – a geológiai mintákhoz hasonlóan a régészeti minták is szignifikánsan csoportokba rendeződtek geológiai eredetük

szerint (3.9. és 3.10. ábra). A csoportok fő jellemzőit, az egyes kémiai összetevők átlagos, valamint minimum és maximum értékeit a 3.5. táblázatban foglaltam össze.

Típus		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	Cl	B	Sm	Gd
C1 (232 db)	Átlag	76.3	0.050	12.9	0.99	0.057	0.84	3.65	4.78	0.26	0.0551	4.17E-03	3.26E-04	3.96E-04
	Min	73.9	0.035	11.7	0.57	0.040	0.08	2.76	4.09	0.08	0.0397	3.23E-03	7.84E-05	2.62E-04
	Max	78.0	0.093	14.7	1.29	0.074	2.62	4.63	6.21	2.15	0.0903	5.59E-03	4.69E-04	5.11E-04
C1b (4 db)	Átlag	73.9	0.017	14.0	0.84	0.051	1.26	3.76	4.61	1.40	0.0694	6.13E-03	3.04E-04	3.54E-04
	Min	73.6	0.016	14.0	0.79	0.047	1.19	3.68	4.50	1.32	0.0660	5.95E-03	2.73E-04	3.18E-04
	Max	78.0	0.093	14.7	1.29	0.074	2.62	4.63	6.21	2.15	0.0903	6.25E-03	4.69E-04	4.91E-04
C2E (37 db)	Átlag	73.7	0.160	13.8	1.75	0.042	1.13	3.89	5.09	0.36	0.0921	6.33E-03	4.45E-04	5.14E-04
	Min	72.5	0.087	13.1	1.41	0.032	0.90	3.58	4.69	0.15	0.0792	5.18E-03	3.68E-04	4.24E-04
	Max	75.5	0.191	15.5	2.01	0.054	1.23	4.41	5.32	1.05	0.1046	6.80E-03	6.40E-04	5.93E-04
C2T (28 db)	Átlag	74.6	0.093	13.5	1.47	0.049	0.98	3.88	5.03	0.23	0.0864	5.65E-03	4.32E-04	4.88E-04
	Min	73.7	0.080	11.9	1.00	0.039	0.89	3.48	4.57	0.10	0.0501	4.95E-03	3.53E-04	4.16E-04
	Max	76.2	0.134	14.4	1.75	0.067	1.17	4.31	5.36	0.41	0.0965	6.36E-03	5.96E-04	5.84E-04
C2Tr (29 db)	Átlag	75.0	0.092	13.2	1.48	0.049	0.99	3.92	4.98	0.17	0.0594	5.68E-03	4.04E-04	4.89E-04
	Min	73.9	0.076	12.1	1.34	0.035	0.92	3.62	4.59	0.09	0.0160	4.99E-03	3.33E-04	4.36E-04
	Max	76.2	0.112	13.9	1.65	0.060	1.16	4.15	5.19	0.47	0.0890	6.02E-03	4.37E-04	5.55E-04
C3 (8 db)	Átlag	71.1	0.242	14.7	3.25	0.095	2.18	3.88	3.88	0.52	0.1282	5.30E-03	3.09E-04	3.44E-04
	Min	68.4	0.210	13.5	2.72	0.074	1.93	3.16	3.75	0.13	0.1162	4.90E-03	2.78E-04	2.51E-04
	Max	72.6	0.300	15.7	4.52	0.157	2.45	4.30	4.00	1.54	0.1367	5.69E-03	3.40E-04	3.83E-04
Lipari (13 db)	Átlag	73.8	0.080	13.2	1.64	0.072	0.76	4.33	5.20	0.41	0.3294	2.04E-02	5.54E-04	5.95E-04
	Min	71.0	0.067	12.6	1.34	0.063	0.66	4.13	4.71	0.14	0.3061	1.73E-02	4.61E-04	4.97E-04
	Max	75.2	0.093	15.7	1.82	0.101	0.88	4.81	5.40	1.31	0.3749	2.27E-02	7.08E-04	7.19E-04
Sardinia A (2 db)	Átlag	76.3	0.098	12.2	1.45	0.058	0.62	3.75	5.21	0.26	0.1316	1.58E-03	4.55E-04	5.30E-04
	Min	76.0	0.095	12.1	1.41	0.050	0.60	3.74	4.99	0.24	0.1287	1.39E-03	4.35E-04	5.03E-04
	Max	76.5	0.101	12.2	1.48	0.065	0.64	3.76	5.43	0.27	0.1344	1.78E-03	4.75E-04	5.57E-04
Sardinia B (4 db)	Átlag	75.1	0.151	13.0	1.35	0.049	0.65	3.78	5.41	0.27	0.0842	2.05E-03	3.50E-04	3.67E-04
	Min	73.9	0.138	12.0	1.18	0.031	0.53	3.38	4.79	0.16	0.0344	1.87E-03	1.90E-04	2.09E-04
	Max	76.0	0.162	13.7	1.43	0.091	0.87	4.72	5.82	0.49	0.1049	2.15E-03	4.16E-04	4.60E-04
Sardinia C (2 db)	Átlag	73.8	0.304	12.8	1.92	0.031	0.88	3.88	6.08	0.17	0.0826	7.31E-04	7.32E-04	7.15E-04
	Min	73.8	0.296	12.8	1.91	0.031	0.87	3.85	6.00	0.14	0.0824	6.97E-04	7.24E-04	7.06E-04
	Max	73.8	0.313	12.9	1.92	0.032	0.88	3.91	6.17	0.20	0.0827	7.64E-04	7.39E-04	7.25E-04
Melos A (7 db)	Átlag	76.3	0.161	13.1	1.10	0.068	1.26	4.02	3.57	0.27	0.0635	2.71E-03	2.12E-04	2.00E-04
	Min	75.8	0.158	12.8	1.04	0.062	1.22	3.93	3.52	0.15	0.0596	2.57E-03	1.74E-04	1.37E-04
	Max	76.7	0.164	13.3	1.15	0.075	1.32	4.10	3.65	0.55	0.0681	3.11E-03	2.66E-04	2.42E-04
Melos D (7 db)	Átlag	75.4	0.199	13.7	1.44	0.066	1.59	3.98	3.35	0.18	0.0634	2.54E-03	1.90E-04	1.99E-04
	Min	74.8	0.193	13.3	1.43	0.059	1.57	3.85	3.27	0.15	0.0596	2.47E-03	1.71E-04	1.70E-04
	Max	75.8	0.208	14.5	1.46	0.069	1.62	4.06	3.48	0.21	0.0667	2.69E-03	2.37E-04	2.32E-04
Antiparos (4 db)	Átlag	75.6	0.100	12.6	0.83	0.088	0.39	4.45	4.81	0.90	0.1946	9.89E-03	8.11E-05	7.73E-05
	Min	75.2	0.096	12.1	0.79	0.084	0.38	4.34	4.76	0.79	0.1930	9.62E-03	7.42E-05	6.40E-05
	Max	76.2	0.103	12.8	0.87	0.091	0.39	4.55	4.90	1.04	0.1973	1.02E-02	8.59E-05	8.92E-05
Yali (10 db)	Átlag	76.8	0.123	12.3	1.00	0.041	0.68	3.92	4.55	0.42	0.1860	5.26E-03	2.03E-04	1.95E-04
	Min	76.4	0.117	11.6	0.85	0.035	0.63	3.71	4.43	0.14	0.1760	4.42E-03	1.84E-04	1.33E-04
	Max	77.3	0.131	13.0	1.17	0.045	0.75	4.18	4.68	0.82	0.1991	5.93E-03	2.61E-04	2.32E-04
Örmény (10 db)	Átlag	74.4	0.172	13.7	1.14	0.087	0.94	4.62	4.45	0.34	0.0329	2.87E-03	2.33E-04	2.60E-04
	Min	73.9	0.157	11.8	1.09	0.069	0.89	4.10	4.38	0.13	0.0220	2.57E-03	1.80E-04	2.03E-04
	Max	75.1	0.192	14.3	1.23	0.095	0.97	4.87	4.62	1.26	0.0385	3.06E-03	3.13E-04	2.82E-04
Georgia (3 db)	Átlag	75.5	0.121	13.6	0.83	0.063	0.71	4.07	4.87	0.25	0.0324	2.19E-03	4.80E-04	2.33E-04
	Min	75.2	0.118	13.3	0.83	0.060	0.66	3.99	4.86	0.14	0.0319	2.12E-03	4.72E-04	2.28E-04
	Max	75.9	0.125	13.9	0.84	0.066	0.74	4.11	4.88	0.35	0.0334	2.23E-03	4.84E-04	2.38E-04
Antalia (10 db)	Átlag	75.6	0.082	13.3	1.10	0.072	0.60	4.23	4.70	0.22	0.0929	3.37E-03	5.53E-04	3.08E-04
	Min	74.0	0.055	12.2	0.78	0.049	0.32	3.73	4.20	0.14	0.0321	2.65E-03	2.21E-04	1.90E-04
	Max	77.7	0.119	14.0	1.39	0.104	0.97	5.04	5.44	0.35	0.1682	3.85E-03	1.06E-03	6.32E-04
Izland (2 db)	Átlag	74.5	0.239	12.1	3.48	0.115	1.60	4.92	2.82	0.16	0.0647	4.51E-04	1.23E-03	1.49E-03
	Min	74.3	0.228	12.0	3.42	0.111	1.58	4.78	2.76	0.15	0.0630	3.67E-04	1.05E-03	1.48E-03
	Max	74.7	0.251	12.1	3.53	0.118	1.62	5.06	2.88	0.17	0.0663	5.35E-04	1.41E-03	1.50E-03
Palmarola (1 db)	Palmarola	74.9	0.102	11.6	1.79	0.088	0.52	5.23	5.09	0.42	0.2113	7.14E-03	7.81E-04	7.88E-04
Pantelleria (1 db)	Pantelleria	71.8	0.256	4.4	9.19	0.308	0.48	8.43	4.35	0.17	0.5290	1.73E-03	2.60E-03	3.00E-03

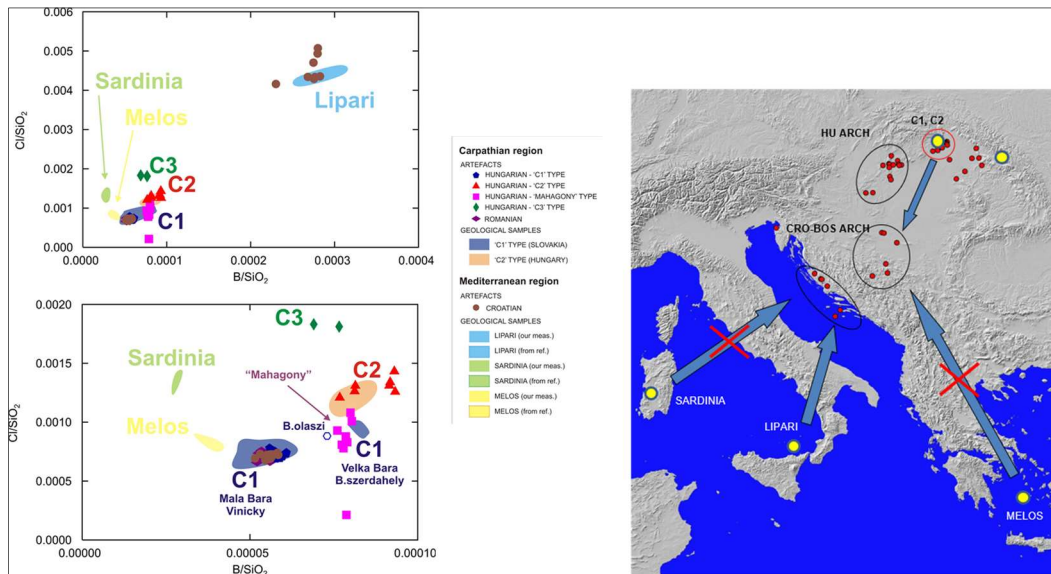
3.5. táblázat. A fő obszidián típusokra jellemző, PGAA-val mért összetétel adatok – minimum, maximum és átlagértékek, m% egységekben kifejezve.



3.10. ábra. Régészeti és geológiai obszidián minták csoportosítása TiO_2 - és B-tartalom alapján (2023-as állapot).

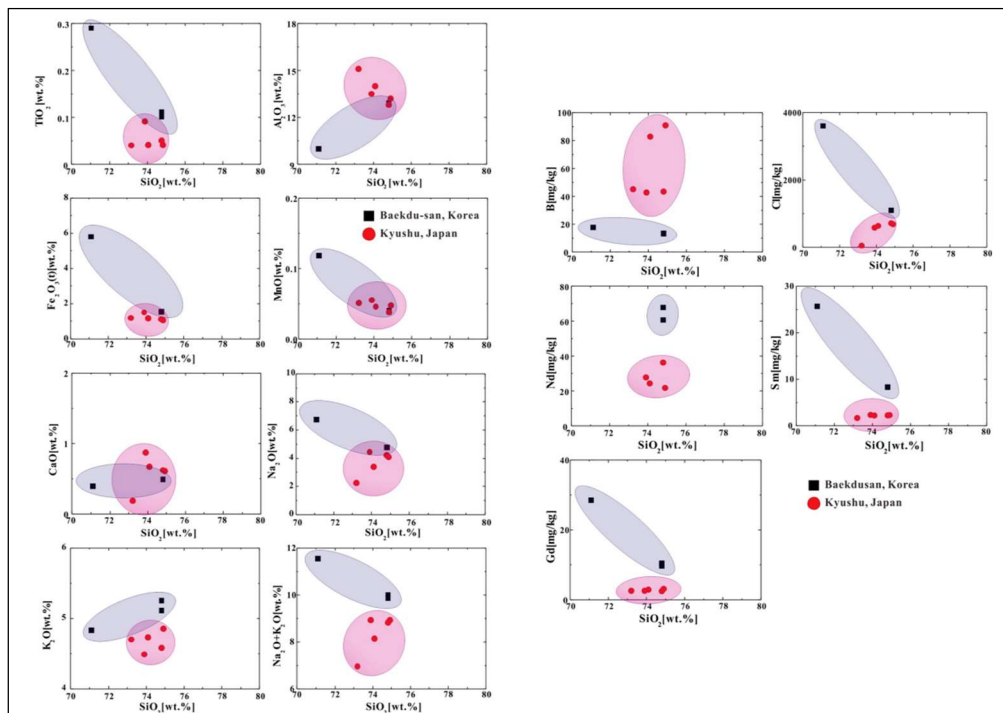
Megállapítottuk, hogy a Magyarország területén talált régészeti leletek C1 vagy C2 típusú kárpáti obszidiánból készültek, amelyek a régészeti lelőhely távolságától függően helyi, regionális vagy távolsági nyersanyagoknak minősülnek. Megmutattuk, hogy a nyersanyaglelőhelytől nagyobb távolságra – erdélyi, bánáti, havasalföldi régészeti lelőhelyeken – szinte kizárólagosan a jobb minőségű C1 típus található meg (Kasztovszky et al. 2019). A lengyel régészeti obszidiánok esetében PGAA mérésekkel igazoltuk, hogy a jó minőségű Kárpáti-1 típusú obszidián a nyersanyaglelőhelytől (Tokaj–Eperjesi-hegység, Szlovákia) mintegy 650 km-re északra, a Lengyel-alföldre is eljutott a késő paleolitikumban és a mezolitikumban (Kabaciński, J. et al. 2015, Sobkowiak-Tabaka, I. et al. 2015, Osipowicz, G. et al. 2018).

A boszniai-horvát térségben az egyes elterjedési területek természetes határvonala a Dinári-hegység: a hegységtől délnyugatra, a dalmát tengerparton, kizárólag Lipari eredetű obszidián, míg északkeletre, a kontinentális részen C1 típusú kárpáti obszidián fordul elő. Az eddig végzett PGAA mérések alapján a dalmáciai régészeti obszidiánok szardíniai és méloszi eredete kizárható (3.11. ábra). (Kasztovszky et al. 2009).



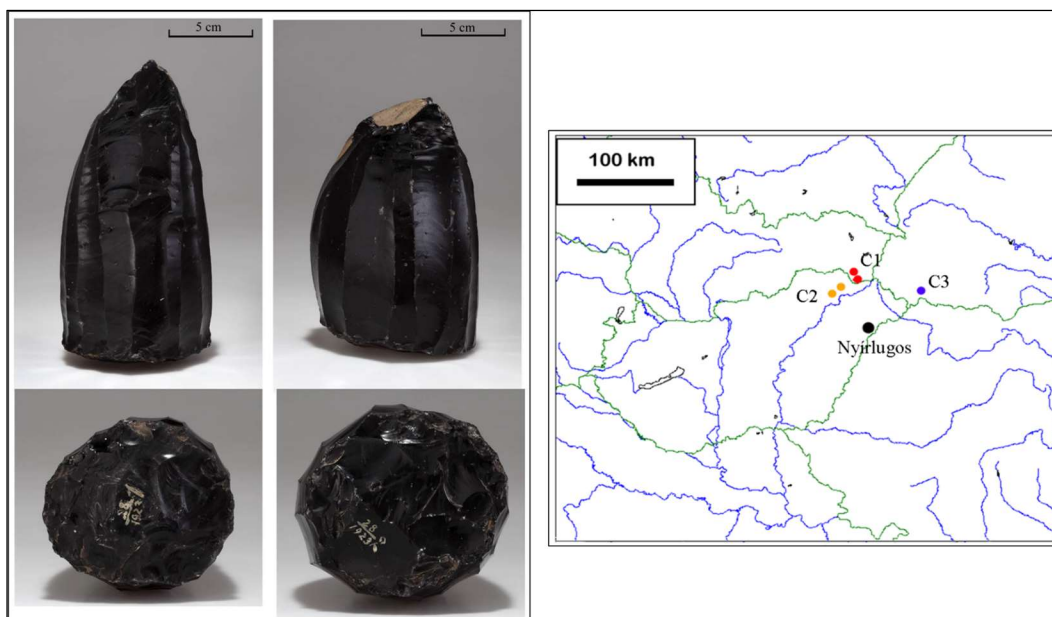
3.11. ábra. Horvát és bosnyák obszidián régészeti leletek nyersanyag eredetének azonosítása PGAA-mérések alapján. (Kasztovszky et al. 2009)

Az Európán kívüli területekről koreai geológiai obszidiánok összetételét mértük PGAA- és WD-XRF-módszerekkel. A két módszerrel mért koncentráció értékek között jó egyezést találtunk. A PGAA-adatok alapján a koreai Baekdusánból és a japán Kyushuból származó nyersanyagokból készült régészeti leletek jól elkülöníthetők voltak a Ti, Fe, Na, K, B, Cl, Nd, Sm és Gd tartalmuk alapján. (3.12. ábra) (Yong-Joo et al. 2018).



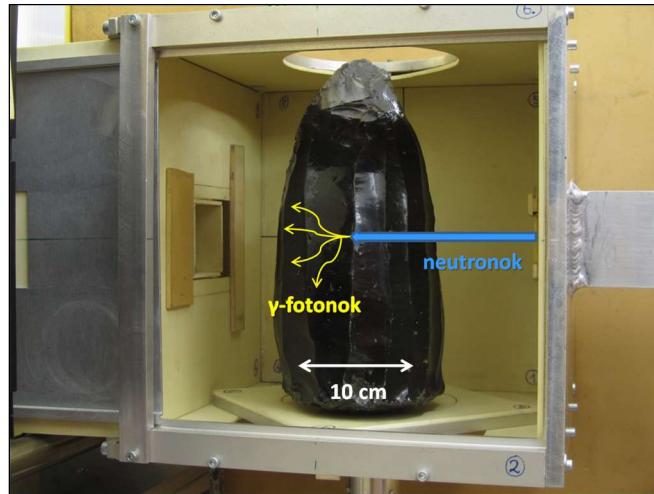
3.12. ábra. Japán és koreai obszidián geológiai minták elkülönítése PGAA-val mért Ti, Fe, Na, K, B, Cl, Nd, Sm és Gd tartalmuk alapján. (Yong-Joo et al. 2018)

A jellemzően kisebb méretű kőeszköz leletek (pengék, kaparók, ill. ezek töredékei) mellett néhány esetben lehetőségünk adódott különleges, nagyértékű obszidián régészeti leletek vizsgálatára is. 2013-ban a Magyar Nemzeti Múzeum állandó kiállításából származó 11 db különleges magkő lelet PGAA-mérését végeztük a Budapesti Neutron Centrumban (Kasztovszky et al. 2014). A nyírlugosi magkő lelet egyenként 10,5–18,5 cm magas, 800–2500 g tömegű kúp formájú „félkész termék”, amelyeket az őskori mesterek pengék pattintással történő előállítására használtak. Két nyírlugosi magkő és Nyírlugos földrajzi fekvése a 3.13. ábrán látható. A vizsgálat célja a magkövek nyersanyagának, az obszidián típusának azonosítása volt a kémiai összetétel alapján.



3.13. ábra. Nyírlugosi magkövek (Magyar Nemzeti Múzeum) (Kasztovszky et al. 2014) és a lelőhelyük elhelyezkedése.

A magkövek PGAA-mérését a tárgyak nagy mérete miatt csak a NIPS-NORMA-mérőhelyen lehetett elvégezni. Mivel ilyen mintavastagságnál a neutron- és gamma-önabszorpció már jelentősen befolyásolná a mérési eredményeket, a tárgyakat úgy pozicionáltuk, hogy a tárgyon áthaladó neutronnyaláb lehetőleg érintőlegesen, kis vastagságú mintarészen áthaladva érintkezzen a tárggyal (3.14. ábra).



3.14. ábra. Az egyik nyírlugosi obszidián magkő mérése a budapesti NIPS-NORMA berendezés mintatartó kamrájában. (Biró, K. T. & Kasztovszky, Zs. 2018)

A nyírlugosi obszidiánokhoz hasonló, kisebb méretű magköveket is vizsgáltunk Besenyőd (Jósa András Múzeum, Nyíregyháza) (Biró K. T. et al. 2021a) és Tominy, Lengyelország (Szeliga et al, 2021) lelőhelyekről. A méréseink alapján mind a nyírlugosi, mind a besenyődi magkövek anyagát egyértelműen Kárpáti-1 típusúként határoztuk meg. Természetesen a magkövek, mint értékes, egyedi régészeti leletek esetén a vizsgálatok roncsolásmentes voltának még hangsúlyosabb szerepe van.

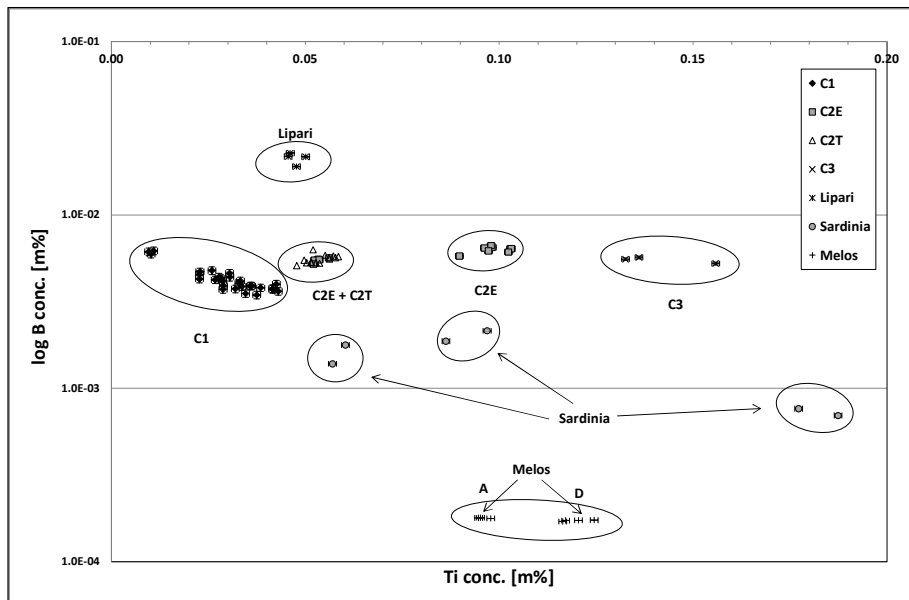
Módszertani szempontból vizsgáltuk, hogy a PGAA-val mért geokémiai összetevők vagy a hordozható XRF-fel mért összetevők alapján különíthetők el nagyobb megbízhatósággal a fő obszidián típusok. Ennek érdekében a korábban már PGAA-val megmért 75 geológiai referenciamintát Olympus Innov-X Delta típusú hordozható XRF-készülékkel, továbbá 17 mintát a Budapesti Neutron Centrum NAA-laboratóriumában is megmértük. A különböző mintákon végzett vizsgálatokat a 3.6. táblázatban összesítettük.

Minták száma	Típus	Lelőhely	PGAA	pXRF	NAA
28	C1	Čejkov, Viničky, Kašov, Mala Bara, Velka Bara, Streda nad Bodrogom, Imberg	28	28	6
12	C2E	Mád, Erdőbénye	13	13	1
15	C2T	Tolcsva	14	14	2
3	C3	Rokosovi, Huszt	3	3	1
4	Lipari	Gabeletto, Porticello	4	4	2
6	Sardinia	Monte Arci, Conca Cannas	6	6	3
7	Melos	Adamas, Demenegaki	7	7	2
75			75	75	17

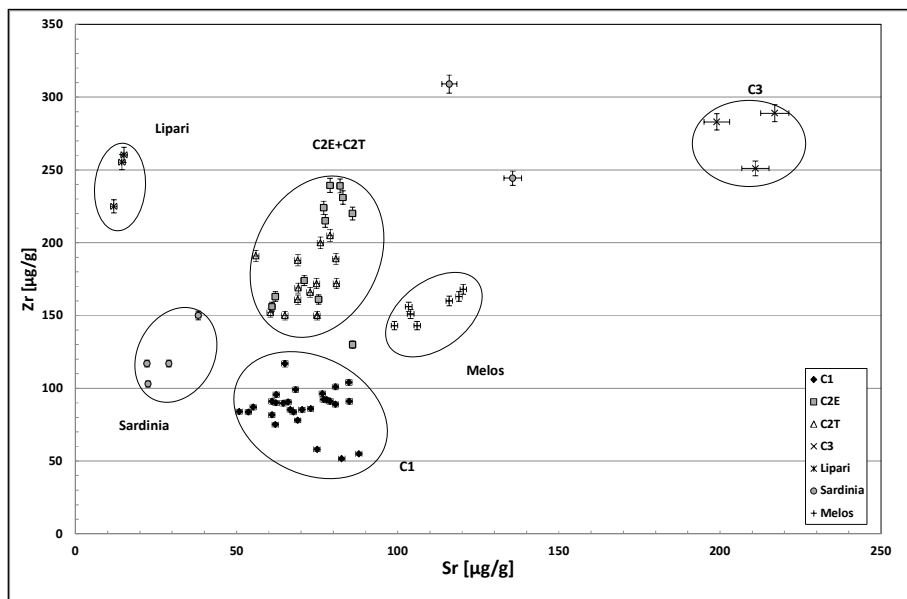
3.6. táblázat. PGAA-val, hordozható XRF-fel és NAA-val, provenienciavizsgálat céljából mért geológiai obszidiánok.

A PGAA-val a korábban ismertetett elemeket mértük. A Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, H, Cl, B, Sm, Gd koncentráció adatokon sokváltozós elemzést végeztünk (Kasztovszky et al. 2018b). A kézi XRF-fel a Ti, Fe, Mn, Ca, K, V, Cr, Rb, Sr, Y, Zr, Si, Al, Ni mennyiségét mértük. Az elemek többségét ún. „soil” üzemmódban, a Si, Al, Ni mennyiségét kétsugaras „*mining plus*” üzemmódban. A minták sokváltozós diszkriminancia-analíziséhez az XRF-fel mért összetevők közül a Ti, Fe, Mn, Ca, K, Rb, Sr, Y, Zr koncentráció értékeit használtuk. A 3.15. ábrán a PGAA-val mért B- és Ti-tartalom szerinti csoportosítást, míg a 3.16. ábrán az XRF-fel mért Sr- és Zr-tartalom szerinti csoportosítást a mutatjuk be. Végezetül a PGAA-val és XRF-fel mért 17 kémiai elem (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Na, K, H, Cl, B, Sm, Gd, Rb, Sr, Y, Zr) koncentráció értékeiből származtatott közös adathalmazon főkomponens analízist (PCA) végezve, az obszidiánok csoportosításának megbízhatósága nem növekedett számottevően (3.17. ábra.)

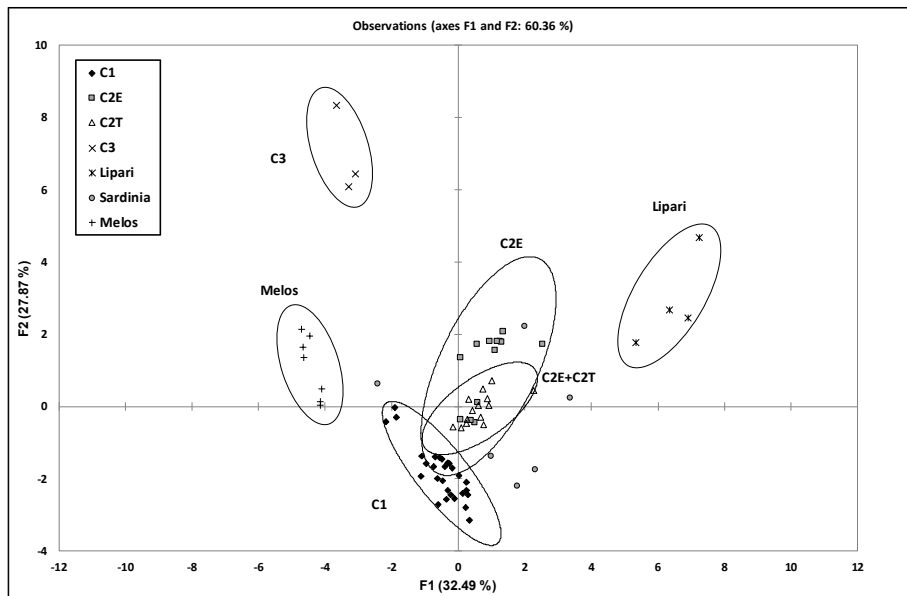
Az ábrákból látszik, hogy a Ti-tartalom szerint a PGAA-val a méloszi obszidiánok két alcsoportja (Adamas és Demenegaki), valamint három különböző szardíniai (Szardínia A, B, C) típus jól elkülöníthető, amit a kézi XRF csak nagyobb bizonytalansággal tud megtenni. Meg kell továbbá jegyezni, hogy bár mind a kézi XRF, mind a PGAA roncsolásmentes analitikai módszerek tekinthető, a PGAA által mért összetétel adatok a neutronok nagy áthatolóképesége miatt a minta teljes térfogatára jellemzők („bulk” adat). Tapasztalataink szerint a minta felületén található esetleges vékony rétegben a geológiai eredetű mállásból vagy a talaj szennyezéséből származó összetételváltozás elhanyagolható a bulk összetétel adatokhoz képest, ezért a PGAA-adatok az eredeti kőzetre jellemző abszolút koncentrációértékeknek tekinthetők. Ezzel szemben az XRF-mérés során a gerjesztő nyáláb behatolási mélysége csupán legfeljebb néhány 10–100 µm, ezért az XRF-fel mért összetétel adatokat a mintán lévő felületi réteg, mállás stb. jelentősen befolyásolhatja.



3.15. ábra. Obszidián nyersanyagminták elkülönítése a PGAA-val mért titán- és bórtartalmuk alapján. (Kasztovszky et al. 2018b)

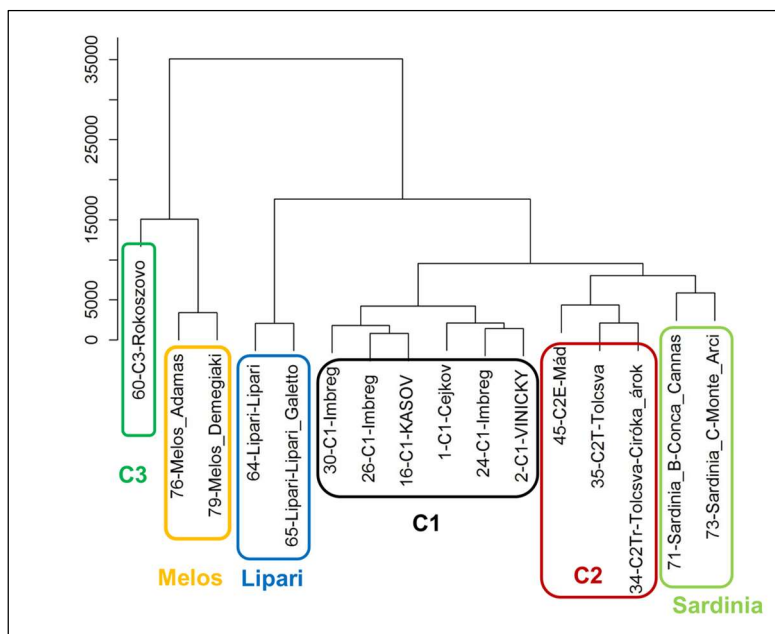


3.16. ábra. Obszidián nyersanyagminták elkülönítése a hordozható XRF-fel mért stroncium- és cirkóniumtartalmuk alapján. (Kasztovszky et al. 2018b)



3.17. ábra. Obszidián nyersanyagminták elkülönítése a PGAA-val és hordozható XRF-fel mért összetevők főkomponens analízise alapján. (Kasztovszky et al. 2018b)

A Budapesti Neutron Centrumban harmadikként rendelkezésre álló elemanalitikai technikát, a neutronaktivációs analízist (NAA) is alkalmaztuk egy kisebb számú mintasoron. NAA-val a főelemek közül a Na, K, Al, Ca, Mg, Fe, valamint 29 nyomelem koncentrációját mértük. Az NAA-adatok alapján – ún. dendrogram segítségével – sikeresen elkülönítettük egymástól a fő obszidián típusokat (Kasztovszky et al. 2018b) (3.18. ábra).



3.18. ábra. A fő obszidián típusok elkülönítése neutronaktiváció segítségével. (Kasztovszky et al. 2018b)

Egy nemzetközi összemérésben japán, koreai, orosz és kanadai laboratóriumokkal közösen elemeztünk japán eredetű geológiai obszidiánokat. Az elterjedtebb technikák – WD-XRF, ICP-MS, ill. NAA – mellett a mi laborunk PGAA-elemzéseket végzett. Az összemérésben a PGAA a fő összetevőkre jól teljesített, kivéve a magnéziumot, amely a kimutatási határ közelében volt. A nyomelemek közül – amint azt korábban megmutattuk – az obszidiánok provenienciavizsgálatában lényeges Rb, Sr és Zr PGAA-val nem mérhetőek, viszont a H, B, és Cl mennyiségére a PGAA megbízható adatot szolgáltat (Suda, Y. et al. 2018)

Összegezve a három rendelkezésünkre álló elemanalitikai módszer alkalmazhatóságát a régészeti obszidiánok provenienciavizsgálatában, kijelenthetjük, hogy a kézi XRF gyors, olcsó és alkalmas a fő csoportok előzetes szétválogatására, de csupán a minta felületéről ad összetételi adatokat. Ehhez képest a PGAA – amely hosszabb mérési idejű és költségesebb – viszont abszolút „tömbi” összetétel adatokat szolgáltat, és az előbbinél finomabb csoportfelosztást tesz lehetővé. Végül a hagyományos neutronaktivációs analízis, bár rendkívül érzékeny olyan nyomelemekre, amelyek az egyes obszidiántípusok egymástól biztosan elkülöníthetők, még hosszadalmasabb mérést igényel, és a minták roncsolásával, mintavétellel jár.

A régészeti szempontból alapfeladatnak is tekinthető provenienciakutatás mellett, egy tisztán geokémiai jellegű kérdésre is kerestünk választ. Egy ritka obszidián változatból, a mahagóni obszidiánból készült magyarországi régészeti leletek nyersanyaglelőhelyeként egyértelműen Tolcsvát azonosítottuk (Biró et al. 2005). Meghatároztuk a mahagóni obszidián kialakulásának lehetséges geokémiai okait. Munkatársaimmal közösen a PGAA-mérések mellett Mössbauer-spektroszkópiával és transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálattal igazoltuk, hogy a tolcsvai vörös és fekete obszidiánok közötti színkülönbséget a vas eltérő oxidációs állapota okozza. A Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatokat Lázár Károly, az elektronmikroszkópos vizsgálatokat Kovács Kis Viktória végezte (Kasztovszky et al. 2018a).

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy a prompt-gamma aktivációs analízis a mért fő geokémiai összetevők és néhány jól mérhető nyomelem mennyisége alapján képes hatékonyan elkülöníteni egymástól a makroszkóposan olykor bizonytalanul vagy tévesen azonosítható pattintott kőeszköz nyersanyagokat – a kovákat, a kvarcporfirt és az obszidián változatokat. Ezen túlmenően, a különböző eredetű obszidiánok nyersanyagforrásai jól azonosíthatóak, néhány ujjlenyomat-szerű összetevő (B, Cl, Ti) mennyisége alapján.

IV. fejezet

4. Csiszolt kőeszközök archeometriai 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 későbbi (Kr. e. 4–2. évezred) rézkorbán és a korai bronzkorbán szintén jelen voltak még a csiszolt kőeszközök, de jelentőségük a fémeszközök mellett fokozatosan csökkent (T. Biró Katalin 2011).

A csiszolási technika megjelenésével lehetővé vált a finomszemcsés kőzetek megmunkálása, amelyek kemény, ellenálló, mégis rugalmas nyersanyagot kínáltak. A belőlük készült kőeszközök tartósabb használatot, és jelentősebb mechanikai igénybevételt igénylő munkákat, pl. favágást is lehetővé tettek, ami a pattintott kőeszközökre nem volt jellemző. Ugyanakkor a csiszolt kőeszközök előállítására a korábbinál hosszabb és kifinomultabb munkafolyamatot feltételezett (T. Biró Katalin 2008). Csiszolási technikával azonban nem csak munkaeszközöket készítettek a kőzetekből. Távolsági nyersanyagból, ritkábban, méltósági jelvényként ún. szimbolikus balták, továbbá helyi, puha nyersanyagból ún. sírbalták is készültek, amelyeket nem vettek használatba (Antoni Judit 2011).

A csiszolt kőeszközök archeometriai kutatásának egyik fő feladata 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. A provenienciavizsgálat elvi alapja, hogy a régészeti leletek anyagának különböző fizikai-kémiai tulajdonságait (a kőzetek ásványos és kémiai összetétele, mágneses szuszceptibilitása, stb., amelyeket lehetőleg roncsolásmentes módon határozzunk meg) összehasonlítjuk a feltételezett nyersanyaglelőhelyekről származó referenciaminták azonos tulajdonságaival.

4.1. A csiszolt kőeszközök fő nyersanyag típusainak osztályozása

A csiszolt kőeszközök nyersanyagaként mindhárom fő kőzettípust: magmás, üledékes és metamorf kőzeteket is megtaláljuk (T. Biró Katalin 2008). Az előforduló kőzetek színe igen változatos, a fehértől, a világosszürkétől az egészen sötét, feketés árnyalatig változik. A kőzetek

egy jelentős csoportja zöldes árnyalatú, ezeket – geológiai szempontból pontatlanul – egységesen „zöldköveknek” is nevezik.

A kőeszközök nyersanyagaként használt fő kőzettípusok helyes azonosítása és csoportosítása nagy mértékben köszönhető annak, hogy a prompt-gamma aktivációs analízissel sikeresen meghatároztuk a kőzetek fő kémiai összetevőit (Szakmány & Kasztovszky 2004). A 4.1. táblázatban összefoglaljuk a csiszolt kőeszközök nyersanyagaként – részben a PGAA-méréseknek köszönhetően – eddig ismert fő kőzettípusokat, és ezek ismert vagy feltételezett földrajzi lelőhelyét (Szakmány 2009), valamint megadtunk az egyes kőzettípusokra vonatkozó néhány fontosabb újabb irodalmi hivatkozást. Saját eredményeinket részletesen ismertetjük ebben a fejezetben.

Kőzet típus	Előfordulás	Néhány jellegzetes kőbalta / Irodalom
<p>1. Kontakt metabázis, zöldpala-amfibolit</p>	<p>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</p>	 <p>Szakmány & Kasztovszky 2004; Szakmány et al. 2011; Kereskényi et al. 2020.</p>
<p>2. Kékpala</p>	<p>Mellétei-egység: Súgó (Šugov) völgy, Szádelői (Zadie)-völgy, Ájfalucska (Hačava); Pieniny szirt öv (Rudnik) – Szlovákia</p>	 <p>Hovorka et 2000; Kereskényi et al. 2018.</p>
<p>3. Nefrit</p>	<p>Jordanów - Lengyelország; Központi (Svájci) Alpok (Oberhalbstein és környéke) – Svájc, Ausztria</p>	 <p>Péterdi et al. 2014.</p>

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

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

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

A fő közettípusok azonosítása és elkülönítése során az alkalmazott vizsgálati módszerek általában az egyszerűbb, kevésbé költségestől a bonyolultabb, költségesebb műszerigényűek felé haladnak. A kőzetek színének, szemcseméretének, szöveti jellegének szabad szemmel vagy kézi nagyítóval történő megfigyelése, valamint a mágneses szuszceptibilitás mérése előzetes csoportosítást tesz lehetővé. Amennyiben vékonycsiszolatok készítése megengedett optikai mikroszkóp és elektronmikroszkóp segítségével további ásványkémiai elemzéseket végeztünk. Értékes régészeti leletek esetén kizárólag roncsolásmentes vizsgálatok engedhetők meg.

Az 1998-ban kezdődött és jelenleg is tartó kutatásaink fő célkitűzése a Kárpát-medence területén fellelt csiszolt kőeszközök nyersanyagának meghatározása, és a lehetséges nyersanyaglelőhelyek azonosítása. Ebben a kutatásban jelentős szerepe van a prompt-gamma aktivációs analízisnek, mint abszolút roncsolásmentes módszernek.

2023-ig munkatársaimmal közösen több mint 1300 töredékes vagy ép csiszolt kőeszköz (balta, bárd, véső, penge, őrlőkő, csiszológő), ill. potenciális nyersanyag minta PGAA-mérését végeztük el. Az utóbbi években megkezdtük a szerszámkövek (elsősorban homokkövek) vizsgálatát is. A csiszolt kőeszközök provenienciakutatását az ELTE Kőzetan-Geokémiai Tanszékével indult kezdeti ad hoc együttműködést követően 2006–2011, 2012–2017 és 2019–2024 között három OTKA/NKFI pályázat keretében, továbbá nemzetközi együttműködő partnerek bevonásával (2008–2009 – Olasz-magyar Tét, 2009–2014 – CHARISMA EU FP7, 2015–2019 – IPERION CH és 2020–2024 – IPERION HS EU HORIZON 2020 programok) folytattuk, és folytatjuk jelenleg is. A hazai geológus oldalról a kutatásokat Szakmány György koordinálja az ELTE Kőzetan-Geokémiai Tanszékéről, múzeumi-régészeti oldalról pedig T. Biró Katalin a Magyar Nemzeti Múzeumból. Az újabb kutatásokba bekapcsolódott Kereskényi Erika (Herman Ottó Múzeum, Miskolc) és régészeti oldalról Szilágyi Kata is (Móra Ferenc Múzeum, Szeged).

A PGAA-mérésekben Szilágyi Veronika, Maróti Boglárka és Harsányi Ildikó működött közre. Az elektronmikroszkópos vizsgálatokban Judik Katalin (akkor MTA Geokémiai Kutatóintézet), Szakmány György, Bendő Zsolt, Váczi Benjámín, Sági Tamás (ELTE), Oláh István (MNM Régészeti Intézet) Fehér Béla és Kereskényi Erika (Herman Ottó Múzeum), Illés Levente, Szilágyi Veronika (EK), Kovács Zoltán (ELTE, EK) végezte. A vékonycsiszolatokat Józsa Sándor (ELTE) készítette. Röntgendiffrakciós vizsgálatokat Kristály Ferenc (Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézet) végzett.

A minták tömbi („bulk”) elemösszetételének a mérésére PGAA-t, míg a felszín közeli összetétel meghatározására az ún. „eredeti felszín” SEM-EDX-módszert alkalmaztuk. Mindkét

módszer abszolút roncsolásmentesnek tekinthető, így nélkülözhetetlen a viszonylag nagyméretű, értékes régészeti leletek vizsgálatában. A rutinmódszernek számítógépes elektronmikroszkóphoz kapcsolt energiadiszperzív röntgenspektrometria (SEM-EDX) egy új, roncsolásmentes változatát, az ún. „eredeti felszín” (OS) SEM-EDX módszert a 2010-es évek elején dolgozták ki Bendő Zsolt és munkatársai. (Bendő et al 2013). Jelen kutatásban az ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszékén, valamint az Energiatudományi Kutatóközpont Mikroelektronikai Laboratóriumában (4.1.a-b. ábra). végeztünk OS SEM-EDX-méréseket. Ezen túlmenően a rendelkezésre álló töredékes kőszekély leletek lehetőséget nyújtottak roncsolással járó vizsgálatokra, pl. mintavételt igénylő neutronaktivációs analízisre, ill. vékonycsiszolatok készítésére. Jelen dolgozatban a PGAA-mérésekre, és az ezek alapján nyert eredményekre összpontosítok. Meg kell jegyezni azonban, hogy a csiszolt kőszekélyök provenienciakutatása a PGAA módszer önmagában nem minden kőzettípusnál szolgáltat döntő fontosságú eredményeket, jellemzően a fentebb ismertetett több módszer együttes alkalmazása szolgáltatja a legteljesebb körű eredményt.



4.1.a-b. ábra. Az ELTE Kőzettan-Geokémiai Tanszék (a) és az Energiatudományi Kutatóközpont (b) nagyméretű tárgyak (kőbalták) vizsgálatára alkalmas SEM-EDX-készülékei. (Bendő et al. 2013)

4.2. A PGAA-módszer validálása csiszolt kőszközők nyersanyagának vizsgálatára

A PGAA módszer alkalmazhatóságát a kőszközők és nyersanyagaik elemösszetételének a mérésére bazalt és andezit nemzetközi standard referencia minták (SRM) mérésével vizsgáltuk.

A bazalt mintegy 44–53 m% SiO₂-tartalmú vulkanikus kőzet. A JB-1A, JB-2 és JB-3 standard mintákat a Japán Geológiai Szolgálat (Geological Survey of Japan – GSJ) bocsátotta ki (Imai et al. 1995). A JB-1A ún. Kitamatsuura alkáli bazalt, lelőhelye Myokanji Toge, Sasebo, Nagaszaki prefektúra, Japán; a JB-2 ún. tholeiites bazalt, lelőhelye O-shima vulkán, Tokió, Japán; a JB-3 nagy alumíniumtartalmú bazalt, lelőhelye Fuji, Narusawa, Yamanashi prefektúra, Japán (Imai et al. 1995). Az andezit mintegy 53–64 m% SiO₂-tartalmú vulkáni kőzet. A JA-2 andezit (olivinandezit) származási helye a Sakaide prefektúra, Japán. A JA-3 andezit (olivintartalmú andezit) származási helye Oni-Oshidashi, Tsumagoi-mura, Gunma prefektúra, Japán.

A bazalt és az andezit a neolitikumban készített csiszolt kőszközők kedvelt nyersanyagai voltak, kémiai összetételük hasonló a többi, a dolgozat keretében tárgyalt csiszolt kőszköző nyersanyagtípushoz. Ezért a csiszolt kőszközők provenienciavizsgálatára a PGAA-módszert a JB-1A, JB-2 és JB-3 bazalt, valamint JA-2 és JA-3 andezit referencia minták mérésével validáltam (Kasztovszky et al. 2022a).

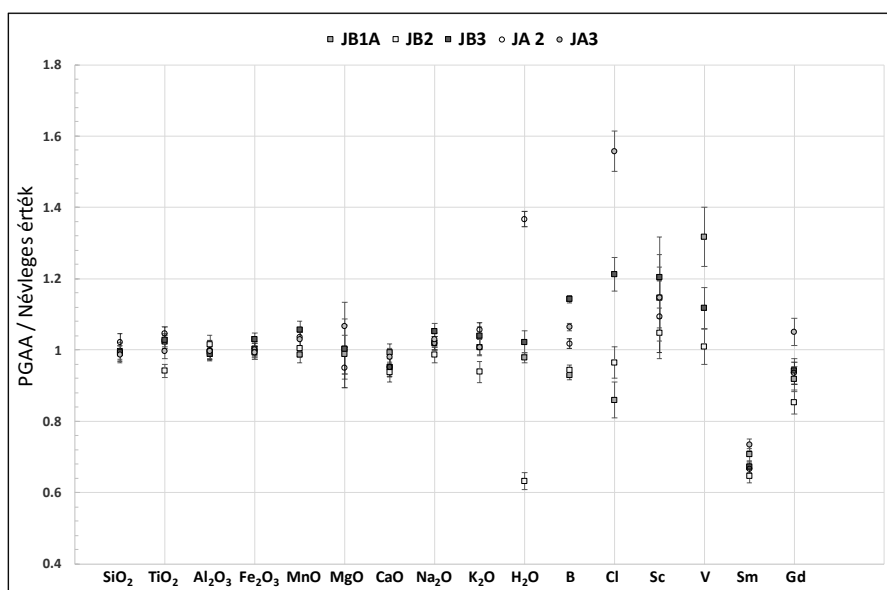
A standard mintákban az összes fő- és mellékösszetevőt – SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, H₂O –, valamint a nyomelemek közül a B-t, Cl-t, Sm-t és Gd-t, esetenként Sc-t, V-t tudtuk mennyiségileg meghatározni (Szakmány et al. 2011). A szilikátos kőzetekre érvényes közelítő kimutatási határokat a 4.2. táblázatban mutatjuk be. A kimutatási határok természetesen függenek a mérés hosszától, a minta mennyiségétől, és a spektrumokban előforduló interferenciáktól is. A 4.2. táblázatban jellemző, 1 óra hosszú mérésekre és minimum 1 g mintára vonatkozó közelítő kimutatási határokat mutatunk be. Hosszabb mérések esetén a tipikus értékeknél kisebb koncentrációk is kimutathatók.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
<i>k.h.</i>	9.00E-01	3.00E-02	1.50E+00	1.30E-01	1.00E-02	1.50E+00	4.00E-01	7.00E-01	9.00E-02	3.00E-02
<i>Min.</i>	5.10E+01	7.00E-02	1.27E+01	7.70E-01	9.90E-02	4.00E-02	5.00E-01	2.04E+00	4.20E-01	2.50E-01
<i>Max.</i>	7.57E+01	1.44E+00	1.72E+01	1.42E+01	2.18E-01	7.83E+00	9.82E+00	4.02E+00	4.45E+00	1.84E+00
	B	Cl	Sc	V	Rb	Sr	Y	Nd	Sm	Gd
<i>k.h.</i>	5.00E-05	2.00E-03	1.50E-03	3.00E-02	5.00E-01	5.00E-02	1.50E+00	1.00E-03	3.00E-05	2.00E-05
<i>Min.</i>	7.88E-04	1.71E-02	1.96E-03	2.99E-03	7.00E-04	8.00E-04	2.50E-03	1.39E-03	2.33E-04	2.96E-04
<i>Max.</i>	1.45E-02	9.20E-02	5.35E-03	1.00E-01	3.00E-02	4.50E-02	5.00E-03	2.33E-03	6.00E-04	5.83E-04

4.2. táblázat. A különböző csiszolt kőszköző nyersanyag kőzettípusokra érvényes kimutatási (kvantifikációs) határok, a mért minimum és maximum értékek, m%-ban kifejezve. (Kasztovszky et al. 2022a)

		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	B	Cl	Sc	V	Nd	Sm	Gd
JB-1A	Névleges	52.41	1.28	14.45	9.05	0.15	7.83	9.31	2.73	1.40	1.84	7.88	171.00	27.90	205.00	26.00	5.07	4.67
	PGAA	51.9	1.31	14.4	9.08	0.146	7.73	9.2	2.78	1.41	1.80	7.31	147.0	32	270.00	<D.L.	3.6	4.3
	PGAA / Névleges	0.99	1.02	0.99	1.00	0.99	0.99	0.99	1.02	1.01	0.98	0.93	0.86	1.15	1.32		0.71	0.92
	u-score	0.39	0.64	0.16	0.13	0.23	0.23	0.17	0.36	0.08	0.26	0.19	1.25	0.93	2.77		3.82	0.68
JB-2	Névleges	53.25	1.19	14.64	14.25	0.22	4.62	9.82	2.04	0.42	0.38	30.20	281.00	53.50	575.00	6.63	2.31	3.28
	PGAA	53.1	1.12	14.9	14.13	0.221	4.63	9.2	2.01	0.39	0.24	28.50	271.0	56	580.00	<D.L.	1.5	2.8
	PGAA / Névleges	1.00	0.94	1.01	0.99	1.00	1.00	0.94	0.99	0.94	0.63	0.94	0.96	1.05	1.01		0.65	0.85
	u-score	0.12	1.28	0.43	0.26	0.07	0.03	1.83	0.25	0.79	3.41	0.32	0.33	0.33	0.17		2.20	1.46
JB-3	Névleges	50.96	1.44	17.20	11.82	0.18	5.19	9.79	2.73	0.78	0.25	18.00	259.00	33.80	372.00	15.60	4.27	4.67
	PGAA	50.5	1.48	17.0	12.16	0.187	5.20	9.3	2.87	0.81	0.26	20.56	313.7	41	415.93	<D.L.	2.9	4.4
	PGAA / Névleges	0.99	1.03	0.99	1.03	1.06	1.00	0.95	1.05	1.04	1.02	1.14	1.21	1.20	1.12		0.67	0.94
	u-score	0.38	0.59	0.39	0.94	0.85	0.03	1.74	1.09	0.69	0.03	0.82	1.91	1.46	0.11		5.61	0.42
JA-2	Névleges	56.42	0.66	15.41	6.21	0.11	7.60	6.29	3.11	1.81	1.25	20.70		19.60		13.90	3.11	3.06
	PGAA	57.6	0.69	15.4	6.21	0.112	7.22	6.0	3.17	1.91	1.71	21.06	7.8	21	<D.L.	<D.L.	2.1	2.9
	PGAA / Névleges	1.02	1.05	1.00	1.00	1.04	0.95	0.95	1.02	1.06	1.37	1.02		1.09			0.67	0.94
	u-score	0.77	0.71	0.04	0.01	0.50	0.76	1.26	0.44	1.41	2.27	0.11		0.68			3.01	0.47
JA-3	Névleges	62.27	0.70	15.56	6.60	0.10	3.72	6.24	3.19	1.41	0.31	24.80	280.00	22.00	169.00		3.05	2.96
	PGAA	61.5	0.70	15.7	6.55	0.107	3.97	6.1	3.28	1.42	0.63	26.40	436.0	25	227.00	<D.L.	2.2	3.1
	PGAA / Névleges	0.99	1.00	1.01	0.99	1.03	1.07	0.98	1.03	1.01	2.03	1.06	1.56	1.15	1.34		0.73	1.05
	u-score	0.56	0.05	0.37	0.23	0.29	0.94	0.57	0.77	0.15	1.59	0.55	4.85	0.74	2.60		1.91	0.24

4.3. táblázat. JB-1A, JB-2, JB-3, JA-2 és JA-3 nemzetközi geológiai referencia minták névleges, és PGAA-val mért összetétele. (Kasztovszky et al. 2022a)



4.2. ábra. A nemzetközi geológiai referenciaminták névleges, és PGAA-val mért összetevőinek koncentrációaránya. (Kasztovszky et al. 2022a)

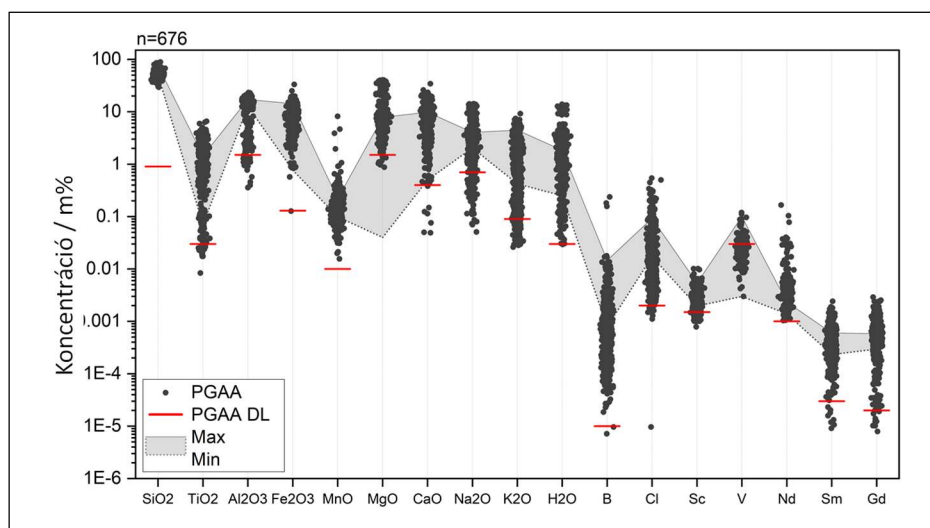
A PGAA nagy előnye, hogy a legtöbb előforduló kőzettípus esetén a fő geokémiai összetevők jól mérhetők. Ugyanakkor bizonyos fő- vagy mellékelemek, pl. a Mg egyes kőzettípusoknál a kimutatási (kvantifikálási) határ ($DL_{Mg} \sim 1,5 \text{ m\%}$) alatt lehetnek. Bár a csiszolt kőeszközök provenienciakutatásában nincs nagy jelentősége, ismét megemlítjük, hogy a PGAA egyedülállóan érzékeny módszer a H, B és Cl mérésére.

A névleges és a mért értékek viszonyát, valamint a számított „u-score” értékeket a 4.3. táblázatban és a 4.2. ábrán mutatjuk be. Az „u-score” definícióját és az egyes értékek jelentését a 3. fejezetben adtuk meg.

A PGAA-val mért értékeket a névleges értékekkel összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a fő összetevők koncentrációit legtöbb esetben <6% relatív bizonytalansággal tudjuk mérni. Néhány esetben a mért H-tartalom nagyobb eltérést mutat a névleges értéktől, amely a

referenciaminta nem ellenőrzött vízfelvételel magyarázható. A bór- és klórkoncentráció értékében nagyobb eltérés mutatkozik, ami avval magyarázható, hogy ezek az elemek hagyományos analitikai módszerekkel rosszul mérhetők, ezért a névleges bór- és klórkoncentráció értékek csak tájékoztató adatok (recommended values). A Sc és V értéke szintén nagyobb bizonytalansággal mérhető. A Sm koncentráció PGAA-val történt meghatározásánál szisztematikus hibát tapasztaltunk (Gméling et al. 2014), amelynek felderítése folyamatban van (4.2. ábra).

A 4.3. ábrán összehasonlítottuk a JA-1, JA-2, JB-1A, JB-2, és JB-3 standard minta, valamint több mint 670 régészeti csiszolt kőeszköz minta tipikus koncentrációtartományait a PGAA kimutatási határaival, 1 óra mérési időt feltételezve. A piros vonal a leggyakoribb, 1h mérési időhöz tartozó kimutatási határokat, a szürke sáv a mért minimum-maximum értékeket, a fekete pontok a régészeti leletek összetételi adatait mutatják.



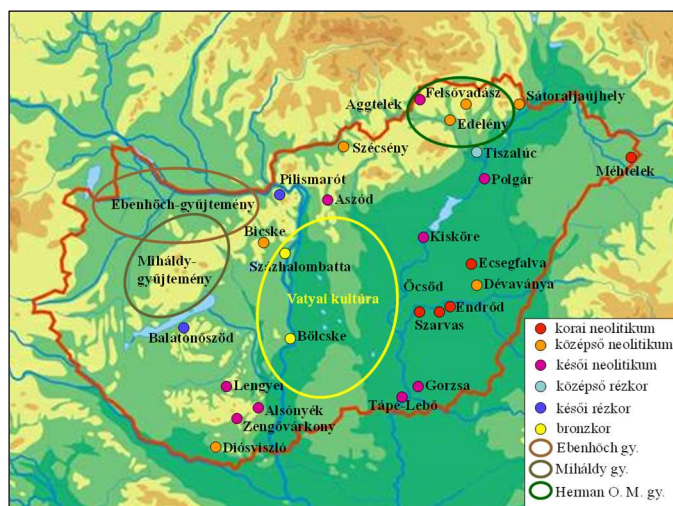
4.3. ábra. A különböző csiszolt kőeszköz nyersanyagok közötti típusaira érvényes kimutatási (kvantifikációs) határok, a PGAA-val mért minimum és maximum értékek. (Kasztovszky et al. 2022a)

Kutatásunk kezdeti célja annak megállapítása volt, hogy a fentebb felsorolt fő közötti típusokat mennyire tudjuk egymástól elkülöníteni, lehetőség szerint roncsolásmentes analitikai vizsgálatokkal, elsősorban prompt-gamma aktivációs analízissel. További célunk volt, hogy a vizsgált különbségeket kimutassuk régészeti leleteken és a leleteket egyértelműen hozzá tudjuk rendelni a nyersanyagcsoportokhoz. A sikeres hozzárendelés alapján geológus és régész kollégák segítségével megkíséreltük rekonstruálni a Kárpát-medence fő nyersanyagellátási útvonalait.

A vizsgált minták közül kb. 900 régészeti lelet volt, amelyek hazai múzeumok (Magyar Nemzeti Múzeum, Herman Ottó Múzeum, Laczkó Dezső Múzeum, Móra Ferenc Múzeum, Tornyai János Múzeum, Wosinszky Mór Múzeum) gyűjteményeiből, valamint ásatásokról származnak. A következő magyarországi lelőhelyekről vizsgáltunk leleteket: Szarvas, Endrőd, Pitvaros, Ecsegfalva (Délkelet-Magyarország) – a korai neolitikumból; Bicske (Dunántúl), Felsővadász (Északkelet-Magyarország) – a középső neolitikumból; Hódmezővásárhely-Gorzsa, Tápé-Lebő, Öcsöd, Dévaványa (Délkelet-Magyarország), Aszód, Borsod-Edelény, Aggtelek-Baradla, Polgár-Csőszhalom (Északkelet-Magyarország), Lengyel, Alsónyék (Délnyugat-Magyarország) – a késő neolitikumból; Szegvár-Tűzköves, Ecséd-Gárdony, Tarnabod, Tiszalúc, Kisköre (Kelet-Magyarország); Balatonőszöd (Dunántúl) – a rézkorból.

Az ismert régészeti kontextusból származó leletek mellett vizsgáltuk neves 19. századi gyűjtemények – a Mihálydy- és az Ebenhöch-gyűjtemények – darabjait is, amely darabok szórványleletek, pontos régészeti lelőhelyük nem minden esetben ismert. Az Ebenhöch-gyűjteményről ismert, hogy a darabjai a Kisalföldről, valamint a Dunántúl északnyugati részéről származnak. A Mihálydy-gyűjtemény darabjait feltehetően a Bakony területén gyűjtötték a 19. században (Horváth, 2001). A legnagyobb mintaszámmal a gorzszai (126), alsónyéki (100), polgári (23), lengyeli (20), öcsödi (20), aggteleki (15) és felsővadászai (11) lelőhelyek, valamint a Mihálydy-gyűjtemény (56) és Ebenhöch-gyűjtemény (42) kőeszköz anyagát vizsgáltuk.

A 2022-ig tanulmányozott legfontosabb, legalább 10 neolit, rézkori vagy bronzkori csiszolt kőeszközt tartalmazó régészeti lelőhelyeket a 4.4. ábrán mutatjuk be.



4.4. ábra. A Magyarországon fellelt és többségében általunk vizsgált csiszolt kőeszközök régészeti lelőhelyei. (Szakmány 2009. alapján, kiegészítve)

A régészeti ásatások leletanyagában méréseink alapján azonosított közettípusok, valamint az irodalmi geológiai adatok alapján kijelöltük a lehetséges nyersanyaglelőhelyeket. A régészeti leletek vizsgálatával párhuzamosan, terepbejárások, ill. múzeumi mintacserék révén vizsgáltuk a lehetséges nyersanyagforrások kőzetanyagát. Az egyes kőzetfajták vizsgálatához az alábbi előfordulásokat vizsgáltuk: kontakt metabázit és zöldpala: Keleti-Alpok, Krkonoše-Jizera Kristályos Egység (Železný Brod), Felsőcsatár, Kis-Kárpátok, Želešice (Koller (1985), Bradák et al. (2009), Šida & Kachlík (2009)); kékpala: Mellétei-egység, Gömörikum (Faryad (1997), Józsa et al. (2001)); nefrit: Jordanów-hegység (Péterdi et al. 2014.); jadeitit és rokon kőzetek: Nyugati-Alpok, Appenninek Ény-i lehordási területe (D’Amico et al. 2003, Bendő et al. 2019; Váczi et al. 2019); szerpentin: Penninikum, Jordanów-hegység (Péterdi et al. 2014); bazalt: Balaton-felvidék, Kisalföld, Mecsek, Karancs-Medves, Szarvaskő, Erdélyi-érchegység (Harangi (1994, 2001), Dobosi et al. (1995) Harangi et al. (1996)); dolerit-metadolerit-metagabbró: Szarvaskő, Erdélyi-érchegység, Maros-völgy (Harangi et al. (1996), Ionescu & Hoeck (2010)); szaruszirt (hornfels): Erdélyi-érchegység Ruszka-havasok (Hovorka et al. 2001, Szakmány 2009, Szakmány et al 2016); „fehér kő” (magnezites kovakő vagy finomszemcsés mészkő): Száva-Vardar zóna (Szakmány et al. 2009; Starnini et al. 2015). Megjegyezzük, hogy a fő nyersanyag típusok elkülönítése, és a lelőhelyek minél pontosabban azonosítása részben a kutatásaink során, a PGAA mérési eredmények értelmezésével sikerült. Kutatásaink során geológiai összehasonlító anyagként mintegy 350 feltételezett nyersanyagminta PGAA-elemzését végeztük el.

4.3. Csiszolt kőeszközök fő nyersanyag típusainak elkülönítése PGAA-mérések segítségével.

A csiszolt kőeszközök provenienciája meghatározásának további pontosítása céljából, 2011-ig mintegy 189 őskori (neolitikus és rézkori csiszolt kőeszköz, és 42, terepi munka során a feltételezett nyersanyagterületekről származó kőzetminták PGAA-méréseit végeztük el (Szakmány et al. 2011).

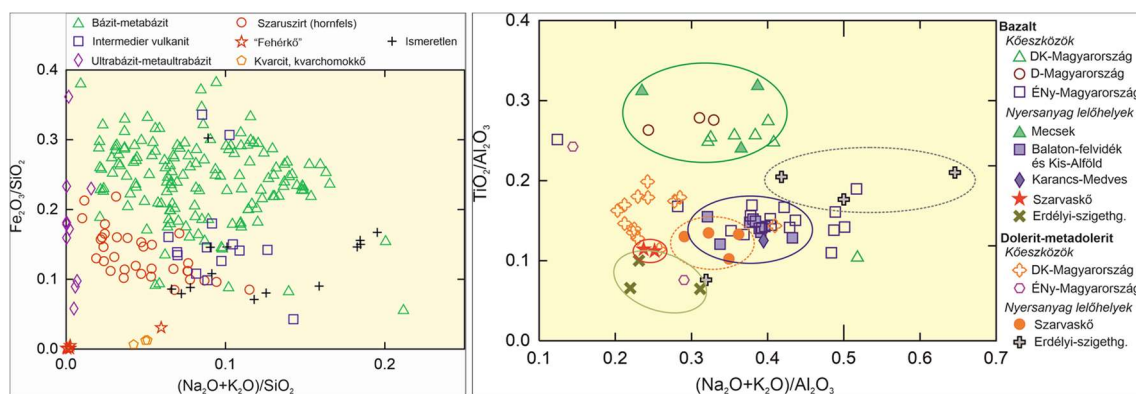
A vizsgált régészeti leletek részben a 2010-es évek elején zajló, részben korábbi ásatások leletei voltak: Pitvaros, Szarvas-Endrőd (Starnini & Szakmány (1998)), Ecsefalva (Starnini et al. (2007)), Bicske (Szakmány (1996)), Zengővárkony (Schléder & Biró (1999)), Gorzsa (Szakmány et al. (2009, 2011)), Alsónyék, Polgár-Csőszhalom, Öcsöd, Aggtelek-Baradla barlang. Vizsgáltuk továbbá 19. és 20. századi hazai múzeumi gyűjtemények – Ebenhöchgyűjtemény (Friedel et al. (2011)), Magyar Nemzeti Múzeum (Friedel et al., 2008, 2011),

Mihálydy-gyűjtemény, a veszprémi Laczkó Dezső Múzeum gyűjteménye (Szakmány et al. 2001) – darabjait.

Valamennyi vizsgált régészeti leletre általánosságban igaz, hogy a Kárpát-medencében, többségében a mai Magyarország területén vagy annak közvetlen környezetéből került elő. Ugyanakkor több jelentős feltételezett nyersanyagforrás a Kárpátokon kívül helyezkedik el (Cseh-masszívum, Keleti-Alpok, Erdélyi-érchegység, Száva-Vardar zóna). Így a vizsgált leletcsoport és a problémakör ideális az őskori nyersanyagfelhasználási stratégiák, a távolsági kereskedelem, és a társadalmi interakciók szemléltetésére.

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).

Mind a geológiai referenciamintákban, mind a régészeti mintákban a fő geokémiai összetevők, valamint néhány nyomelem – B, Cl, Sm és Gd, esetenként Sc, V – mennyiségét tudtuk PGAA-val meghatározni. A mért összetevők közül az alkáliatartalom ($(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ ill. Al_2O_3) és a vastartalom ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$), valamint a TiO_2 tartalom ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) bizonyult a leginkább diszkriminatívnak vizsgált fő kőzetcsoportok, bázit-metabázit, átmeneti vulkanit, ultrabázit-metaultrabázit, szaruszirt, „fehér kő”, kvarcit-kvarchomokkó között (4.6. ábra).



4.5.a-b. ábra. A 2011-ig vizsgált fő kőzettípusok csoportosítása vas- titán- és alkáliatartalmuk alapján. (Szakmány et al. 2011)

2010-ben, az addigi PGAA-mérések eredményeit összegezve, 215 db, főként bazalt, zöldpala, kékpala, metadolerit, hornfels, andezit anyagú kőszköző és nyersanyagminta összetétel adatai alapján kíséreltük meg a minták csoportosítását (4.5.a-b. ábra). A PGAA-val mért TiO_2 - és alkáliatartalom alapján pl. a finomszemcsés dolerit megkülönböztethető a bazalttól, amelyeket makroszkópos (vizuális) vizsgálattal nem tudunk megkülönböztetni (4.5.b. ábra). A dolerit anyag típuson belül a Magyarország délkeleti, valamint az északnyugati részén

előkerült régészeti leletek jól láthatóan elkülönülnek, ami különböző regionális nyersanyagforrásokat és ellátási útvonalakat feltételez. A régészeti leletek egy részéhez nem találtunk nyersanyagforrást a Kárpát-medencén belül, a régészeti minták kémiai összetétele különbözik a Szarvaskőn, ill. az Erdélyi-érchegységben található jura korú bazalttól, illetve dolerittől-metadolerittől.

2023-ban, kibővítve az újonnan vizsgált nyersanyagtípusokkal (nefrit, szerpentin, homokkő, „fehér kő”, stb.) és a régészeti lelőhelyekkel (Alsónyék, Polgár-Csőszhalom, Öcsöd, Aggtelek-Baradla barlang), mintegy 870 minta PGAA-eredményeit statisztikai módszerekkel (főkomponens analízissel – PCA) elemeztem. A főkomponens analízis eredményeiből a PGAA-csiszolt köeszközök provenienciakutatásában való alkalmazhatóságával kapcsolatos általános következtetéseket vontam le. Meg kell jegyezni, hogy további 400 minta PGAA-méréseinek feldolgozása folyamatban van, a közeljövőben új adatokkal fogjuk bővíteni a statisztikus elemzést.

A PGAA-mérések alapján vizsgált minták többségénél (766 esetben) sikeresen elkülönítettük a fő nyersanyagtípusokat, a 4.4. táblázat szerint. Néhány esetben a kőzetek jelentős mállottsága miatt módosult a PGAA-val mért átlagösszetétel, ezeket a mintákat kihagytuk a tipikus koncentrációtartományok meghatározásánál.

Az egyes csoportokra jellemző koncentrációtartományokból látható, hogy pl. a zöldpalák és kontakt metabázitok, amfibolitok és kékpalák fő összetevőinek mennyisége nagyon hasonló egymáshoz. Az amfibolitok kisebb TiO_2 -tartalmukkal (átlagosan 1,69 m%), a kékpalák K_2O -tartalmukkal különböznek (átlagosan 2,75 m%, szemben a zöldpalák, kontakt metabázitok és amfibolitok átlagos 0,5 m% tartalmával). A nefritek összetétele is ezekhez hasonló, de MgO - és CaO -tartalmuk lényegesen nagyobb az előző típusoknál (átlagosan 19,8 m%, ill. 11,1 m%). Egyes nefritekre nagy mangántartalom (3,9–8,2 m% MnO) jellemző.

A nagynyomású metamorfitek összetételük szerint nem egységesek, közülük az eklogitokra nagy (1,9–6,3 m% TiO_2) titán- és (10,4–19,4 m% $\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{I}}$) vastartalom jellemző. A szerpentinitekre a kiemelkedően nagy (átlagosan 32,1 m%) MgO -tartalom és a nagy (átlagosan 8,3 m%) vastartalom és jellemző. A szerpentinitek szilíciumtartalma szélesebb határok (33,5–58,7 m% SiO_2) között változik.

A bazaltokra és a dolerit-metadoleritekre egyaránt a nagyobb (átlagosan 2,4 m% TiO_2) titántartalom és átlagosan 11–12 m% vastartalom jellemző. A hornfelszekre (szaruszirtekre) szintén jellemző a kiemelkedően nagy (átlagosan 15,8, de akár 27,3 m% CaO) kalciumtartalom, és a viszonylag nagy, átlagosan 6,6 m% vastartalom. A „fehér kövek” keletkezési körülménye

változatos, általánosan jellemző rájuk a nagyobb (2,4–26,9 m%) MgO-tartalom és az akár 34,7 m% CaO-tartalom. A homokkövek szilíciumtartalma széles határok között (46,4–96,4 m% SiO₂) között változhat.

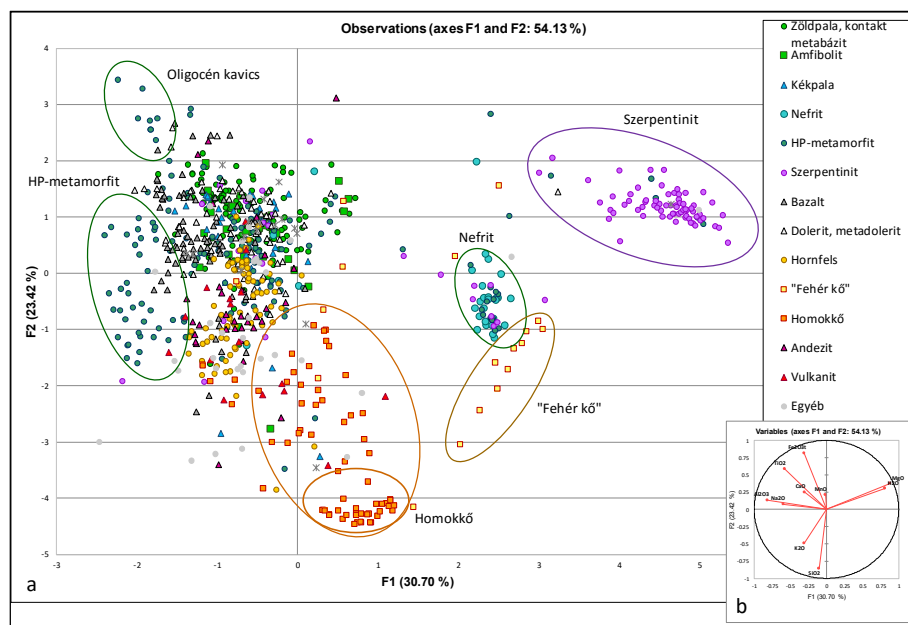
Kőzet	db	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Zöldpala, kontakt mb.	119	44,0-64,7	0,45-4,98	7,4-20,3	4,5-17,4	0,071-0,652	2,9-16,9	1,6-15,1	<k.h.-7,00	<k.h.-4,02
		49,6	2,18	14,0	12,0	0,223	7,9	9,3	2,20	0,5
Amfibolit	27	37,8-59,0	0,178-4,50	7,5-19,1	5,4-15,6	0,090-0,390	2,6-16,6	4,4-15,2	0,73-5,03	0,13-1,79
		49,1	1,69	14,1	11,2	0,193	7,8	9,9	2,28	0,53
Kékpala	32	44,0-66,2	0,46-3,57	11,9-16,7	5,1-16,5	0,071-0,933	2,0-10,4	2,6-11,6	0,66-5,15	0,09-5,94
		50,5	2,01	14,5	11,7	0,207	6,5	7,3	3,25	2,75
Nefrit	29	48,8-61,5	0,017-1,23	0,21-16,8	0,1-10,0	0,059-8,19	6,3-23,4	6,9-15,3	<k.h.-4,3	0,09-4,8
		55,7	0,173	3,7	4,88	0,688	19,8	11,1	0,61	0,32
HP- metamorfit	128	42,8-59,5	0,046-6,58	0,46-22,1	0,1-19,9	0,040-0,72	0,87-22,2	1,85-17,7	0,2-14,2	0,09-4,5
		51,7	1,57	14,9	9,5	0,194	6,2	7,3	7,20	0,48
Szerpentinit	91	33,5-58,7	0,01-3,6	0,24-23,2	3,2-25,0	0,037-1,95	8,0-40,4	<k.h.-19,4	<k.h.-1,9	<k.h.-0,78
		42,6	0,253	3,8	8,3	0,117	32,1	2,5	0,19	0,08
Bazalt	80	41,2-68,2	0,558-4,81	10,8-18,3	6,4-16,0	0,090-0,41	2,4-13,0	3,9-17,3	1,73-6,36	0,09-6,69
		47,9	2,44	15,2	11,1	0,183	7,0	8,9	3,56	2,00
Dolerit, metadolerit	65	41,0-58,4	0,244-5,32	5,5-19,3	5,1-16,1	0,100-0,322	2,5-27,0	1,2-18,1	0,13-7,10	<k.h.-2,45
		49,3	2,05	14,3	12,0	0,192	7,2	8,3	3,58	0,60
Hornfels	70	44,5-61,5	0,526-1,13	12,1-18,8	4,23-14,5	0,035-0,4	1,93-8,9	4,2-27,3	0,48-3,8	<k.h.-6,1
		51,6	0,734	15,3	6,6	0,137	5,3	15,8	1,68	1,76
„Fehér kő”	15	25,7-78,9	<k.h.-0,687	<k.h.-16,5	<k.h.-6,2	<k.h.-0,435	2,4-26,9	0,5-34,7	<k.h.-2,68	<k.h.-2,05
		50,4	0,076	1,8	1,0	0,100	15,9	8,5	0,43	0,21
Homokkő	66	46,4-96,4	0,032-1,26	1,0-20,0	0,1-6,7	<k.h.-0,373	<k.h.-2,0	<k.h.-24,5	<k.h.-7,10	0,18-5,60
		80,6	0,33	7,5	2,2	0,028	0,1	2,5	0,90	1,77
Andezit	31	42,0-68,5	0,21-4,09	6,9-21,3	3,3-14,1	0,021-0,39	1,6-7,8	0,60-14,6	0,63-5,1	0,19-5,9
		57,7	1,04	15,4	6,8	0,120	3,6	6,3	3,27	2,36

4.4. táblázat. A főbb kőszköz nyersanyagtypusok PGAA-val mért összetétele, a főelemek minimum-maximum értékei, és átlagai m%-ban kifejezve.

A fenti csoportosítás megerősítésére, ill. további alcsoportok elkülönítésére 870 PGAA-mérés eredményeit statisztikus vizsgálatoknak, nevezetesen főkomponens analízisnek (PCA) vettem alá. Az eredményül kapott 4.6.a-b. ábra jól mutatja a PGAA-módszer erősségét és korlátait.

Elsőként az összes (870 db) mért kőszköz és nyersanyagminta főösszetevőire – SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , H_2O –, mint változókra végeztem el a főkomponens analízist, *XLSTAT Basic 2022.5.1.* programot használva. A program lefuttatásához a nem mérhető, azaz kimutatási határ alatti koncentráció adatokat „0” értékkel helyettesítettem. A 4.6a. ábrán a PCA számítás eredményeként az egyes mintákat az F1 és F2 főkomponens szerint ábrázoltam.

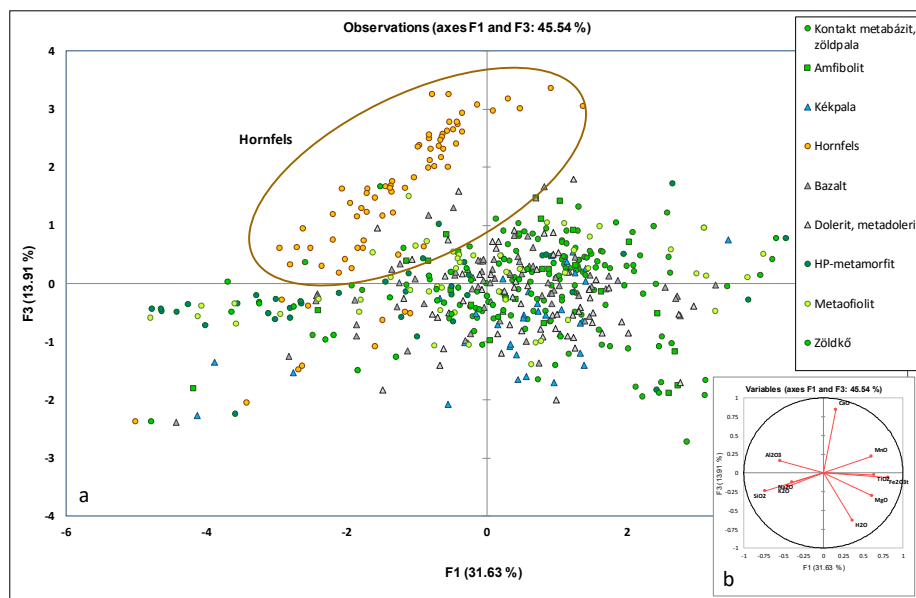
Az előzetes ismereteink szerint a következő kőzettípusok elkülöníthetőségét vizsgáltam: 1a. Zöldpala, kontakt metabázis, 1b. Amfibolit; 2. Kékpala; 3. Nefrit; 4. HP-metamorfit, HP-metaofiolit, Jadeitit, Eklogit; 5. Szerpentinit; 6a. Bazalt; 6b. Dolerit, metadolerit, 7. Hornfels (szaruszirt), 8. „Fehér kő”; 9. Homokkő; 10. Andezit; 11. Egyéb vulkanitok, 12. Egyéb kőzetek (fonolit, metabázis, metaultrabázis, stb.); 13. Ismeretlen (nem azonosított anyagú) minták. Bár a homokkő nem a hagyományos értelemben vett csiszolt kőszközök, hanem szerszámkövek nyersanyaga, módszertani szempontból fontos ezen anyag típus elkülönítése, ezért hozzávettem a statisztikailag elemzett adathalmazhoz.



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

A 4.6.a. ábrán jól elkülöníthető, kompakt csoportot alkotnak a szerpentinitek ($3,00 < F1 < 5,35$ és $0,57 < F2 < 1,84$), a nefritek ($2,17 < F1 < 2,65$ és $-1,15 < F2 < 0,34$), valamint az ún. „fehér kövek” egy része, nevezetesen a nagy Mg-tartalmú ún. magnezites szilicitek ($1,44 < F1 < 3,04$ és $-4,15 < F2 < -0,84$) emellett a vörös homokkövek egy része ($0,31 < F1 < 1,20$ és $-4,46 < F2 < -4,02$). A zöldkövek (metafiolitiok) csoportján belül néhány, makroszkópos leírás alapján szerpentinitnek feltételezett kőeszköz a PGAA mérések alapján nefritek vagy hornfelsnek csoportjába esik. A geokémiai szempontból leginkább diszkriminatív összetevők a SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3^t és MgO (4.6.b. ábra).

A PGAA-módszer korlátait mutatja ugyanakkor, hogy a zöldpalák és kontakt metabázitok csupán a fő kémiai összetevők alapján nem különíthetők el jól egymástól, a kékpálaktól, szaruszirtektől, egyéb HP-metamorfitoktól (jadeitit, eklogit), és bazalt, dolerit-metadolerit, andezit stb. kőzetektől sem. Ha a főkomponens analízist megismételjük a jól elkülönülő minták elhagyásával megmaradt mintákra, akkor azt tapasztaljuk, hogy a Kontakt metabázit – Amfibolit – Kékpala – Hornfels – Bazalt-metadolerit – HP-metamorfit – Metafiolit – „Zöldkő” csoportosulásból csupán a hornfelsnek különíthetők el több-kevesebb megbízhatósággal (4.7.a. ábra). A leginkább diszkriminatív összetevőknek a CaO , SiO_2 és TiO_2 (és avval korrelálva a Fe_2O_3) bizonyultak (4.7.b. ábra).



4.7.a-b. ábra. A megismételt főkomponens analízis eredménye a kevésbé elkülöníthető kőzettípusokon.

4.4. Csizolt kőszközők provenienciakutatásának eredményei kőzettípusok szerint

4.4.1. Kontakt metabázit-zöldpala

A korábbi irodalomban egyszerűsítve és összefoglalóan zöldpalának nevezett, bázisos összetételű, különböző metamorf fokú kőzetek a későbbi vizsgálatok alapján többféle kőzettípusba tartoznak. Ásványkémi elemzések alapján megkülönböztethetünk „valódi” zöldpalákat (pl. a felsőcsatári típust) és kontakt metamorf hatás következtében nagyobb metamorf fokot elért kőzeteket (pl. a Železný Brod és Želešice típusok). A Kis-Kárpátokból származó zöldpala részben szintén valamivel nagyobb metamorf fokú, mint a típusos zöldpalák. A zöldpala elnevezés a kőzetek zöldes árnyalatára és foliált jellegére utal. Mágneses szuszceptibilitása általában kicsi, $<10^{-3}$ SI egység, kivételt képez a Želešice típusú kontakt metabázit, amely nagyságrenddel nagyobb értéket mutat.

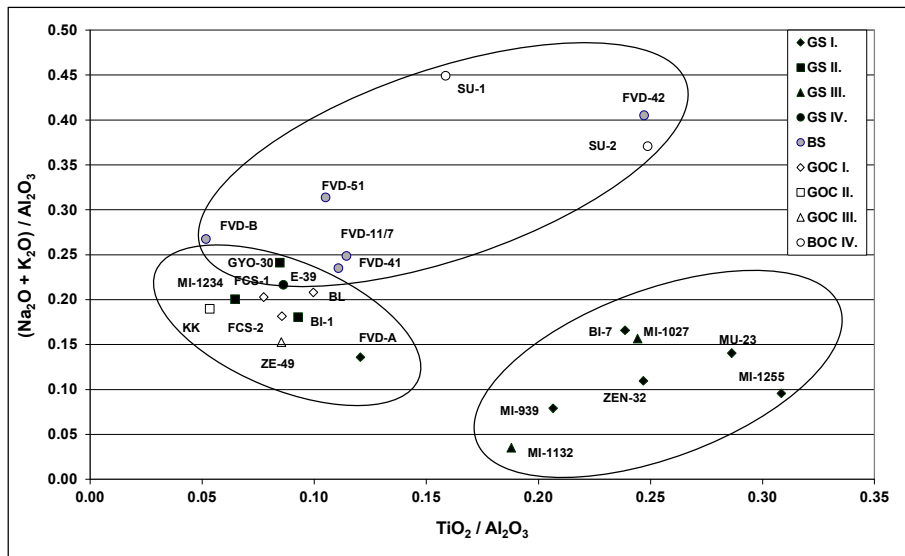
Amint azt méréseinkkel is igazoltuk (lásd később), főbb terepi előfordulásai: a Cseh-masszívum két területén, a Krkonoše-Jizera Kristályos Egység (Železný Brod) és Želešice (Prichystal (2000, 2013); Šida & Kachlik (2009)). További ismert előfordulások: Felsőcsatár (Nyugat-Magyarország) (valódi zöldpala), a Kis-Kárpátok és a Gömörikum-Veporikum (ÉK-Magyarország és Szlovákia) (zöldpala-amfibolit változatok, ld. a 1b. Amfibolit alfejezetet) (Kereskényi et al. 2020). Feltételezett nyersanyagforrások: a Máramarosi Kristályos öv, az Erdélyi-érchegység, a Déli-Kárpátok és feltételezhetően a Száva-Vardar zóna (4.8. ábra).



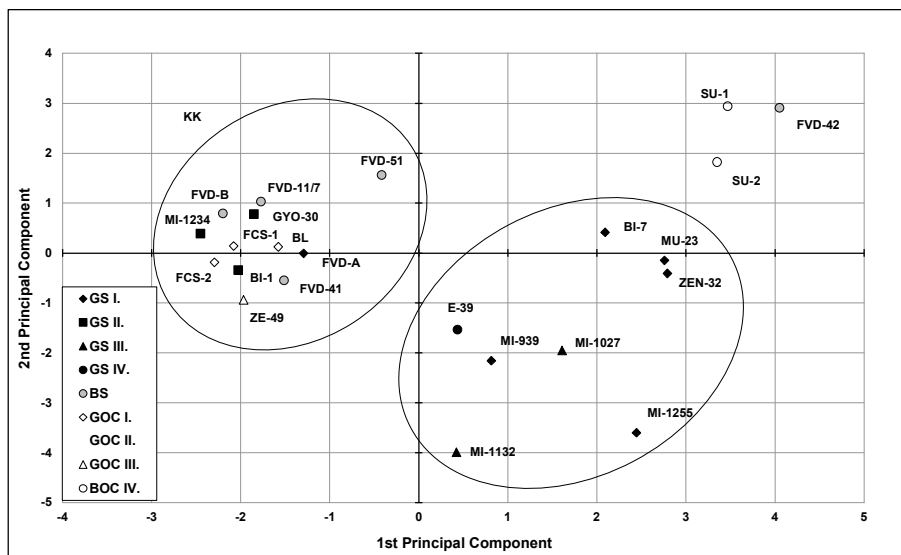
4.8. ábra. A kontakt metabázitok és zöldpalák ismert és feltételezett geológiai előfordulásai a Kárpát-medencében, és annak környezetében. (Szakmány et al. 2014)

Magyarország területén nagy mennyiségben található „zöldpala” (általánosan kontakt metabázit) és amfibolit nyersanyagú köeszköz (Harcos 1997). A csiszolt köeszközök provenienciavizsgálatát elsőként 17 régészeti tárgyon és 5 nyersanyagmintán (geológiai referencia mintát) tartalmazó sorozaton végeztük el (Szakmány & Kasztovszky 2004). Anyagukat akkor még egységesen zöldpalának, ill. kékpalának határoztuk meg, amely képet később tovább finomítottuk. A régészeti minták lelőhelyei Felsővadász, Bicske, Mucsfa, Györe, Endrőd és Zengővárkony voltak. További öt régészeti lelet a Mihály-gyűjtemény szörványlelete volt. A feltételezett zöldpala nyersanyagminták Felsőcsatár, Pezinok (Kis-Kárpátok), Burg (Burgenland) és Želešice lelőhelyekről, az egyetlen akkoriban rendelkezésre álló kékpala nyersanyag pedig a Šugov-völgyből származott.

Kezdetben az előzetes petrográfiai tanulmányok alapján 4 különböző „zöldpala” típust különböztettünk meg (I-IV.). Az első PGAA-mérések alapján a minták összetétel szerinti csoportosítása nem egyezett teljes mértékben a makroszkópos csoportosítással. Az alkáliatartalom ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$)/ Al_2O_3 , valamint a titántartalom ($\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) alapján (4.9. ábra), továbbá főkomponens analízist alkalmazva (4.10. ábra) az I. és III. típusú régészeti leletek azonos csoportba kerültek, amelyek nyersanyagát később Észak-Cseh Masszívumból származó kontakt metabázitként azonosítottuk. A II. csoportba sorolt régészeti leletek nyersanyagát felsőcsatári zöldpalaként azonosítottuk. A IV. csoportba tartozó (pl. az Endrődről származó) régészeti leletek eltérnek az előző kettőtől, bár kémiaiailag közelebb állnak a felsőcsatári típushoz (Szakmány Gy. & Kasztovszky Zs., 2004). Mint azt a későbbi, nagyobb mintaszámú mérések igazolták, a „zöldpala” nagy része – valójában kontakt metabázit – anyagú régészeti leletek több geológiai forráshoz rendelhetők (Szakmány et al. 2011). A kékpalák a nagyobb alkáliatartalmuk miatt egyértelműen elkülönültek a zöldpaláktól (Szakmány Gy. & Kasztovszky Zs., 2004).



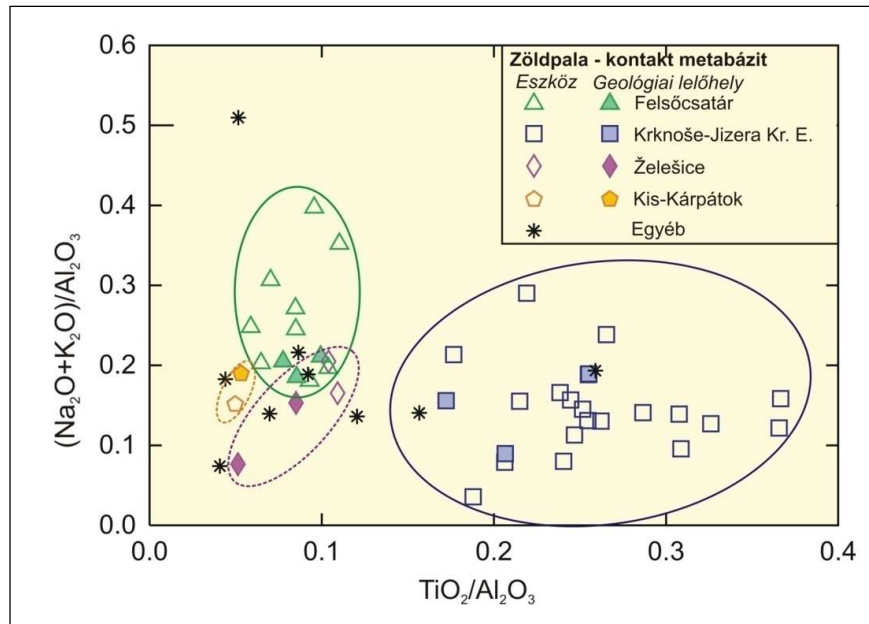
4.9. ábra. Zöldpalák és kékpalak csoportosítása a PGAA-mérések alapján – kezdeti eredmények. (Szakmány Gy. & Kasztovszky Zs., 2004) Jelkulcs: GS I-IV.: régészeti zöldpala, BS: régészeti kékpala, GOC I-III.: geológiai zöldpala, BOC IV.: geológiai kékpala.



4.10. ábra. Zöldpalák és kékpalak csoportosítása a PGAA-mérések alapján – kezdeti eredmények. (Szakmány Gy. & Kasztovszky Zs., 2004) Jelkulcs: GS I-IV.: régészeti zöldpala, BS: régészeti kékpala, GOC I-III.: geológiai zöldpala, BOC IV.: geológiai kékpala.

A zöldpala és kontakt metabázis minták esetében további finomításokat értünk el a csoportosításban, a PGAA-adatok felhasználásával. A lehetséges nyersanyagforrásokból származó minták két fő csoportba sorolhatók, az egyikbe az Észak-Csehországi Masszívum Krkonoše-Jizera kristályos egységéből származó kontakt metabázis minták tartoznak, jól elkülönülve a többi nyersanyagtól. A másik fő csoport további, legalább 3 tagból álló, különböző geológiai forrásokhoz köthető alcsoportra bontható. Ezek: 1. felsőcsatári zöldpala, amely az Alpok Penninikum egységének legkeletibb része; 2. a Kis-Kárpátokból származó

metabázit, ill. 3. a dél-csehországi masszívumhoz tartozó Želešicéből származó kontakt metabázit (4.11. ábra, Szakmány et al. 2011) (Bradák et al., 2009, Šída & Kachlík 2009). Ezzel beigazolódott korábbi – a kis mintaszámok miatt akkor még nem megbízható – feltevésünk, amely szerint az előkerült „zöldpala” kőeszközök nyersanyaga több mint két különböző forrásból származik (Szakmány & Kasztovszky 2004).



4.11. ábra. Zöldpalák és kontakt metabázitok csoportosítása titán- és alkáliatartalmuk alapján. (Szakmány et al. 2011)

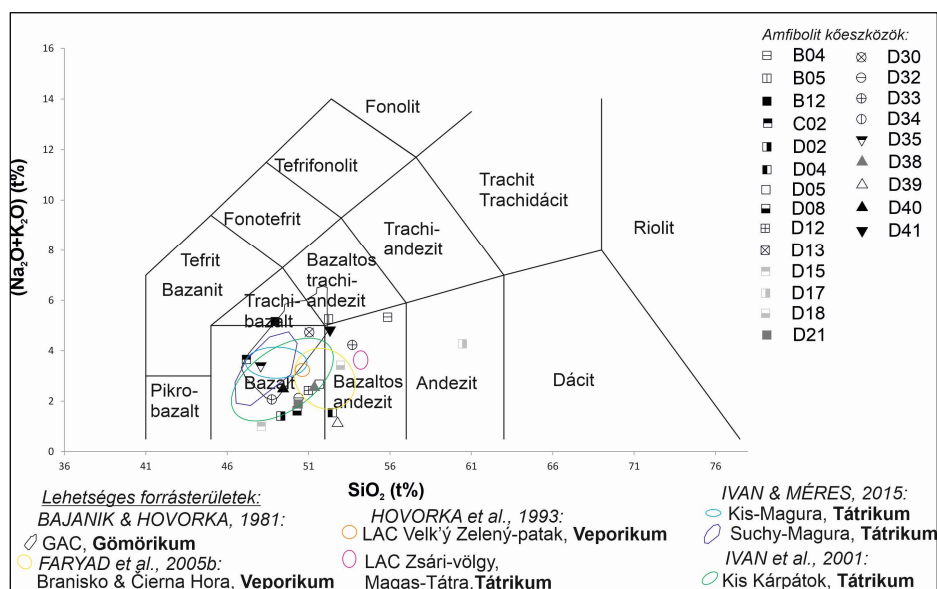
A továbbiakban kutatásaink során szisztematikusan bővítettük a megmintázott potenciális nyersanyaglelőhelyek körét, részben az országhatáron belül (Nyugati-Bükk, Észak-Magyarország), részben az országhatáron túl (Szlovákia, Maros-völgy – Románia, Észak-Olaszország). Ezen kívül, hazai múzeumokkal együttműködve, egyre nagyobb számú régészeti leletanyagot vontunk vizsgálataink körébe.

4.4.2. *Amfibolit*

Az amfibolit a metabázitok, regionális – nem kontakt – metamorfózis során képződött nagyobb metamorf fokú csoportjába tartozik, a zöldpalákhoz hasonló, némileg változatos kémiai összetétellel. A kőzet mágneseles szuszceptibilitása kicsi, $MS < 10^{-3}$ SI egység.

Kereskényi Erikával és munkatársaival 28 amfibolit kőeszközt vizsgáltunk Észak-kelet Magyarország területéről roncsolásmentes módszerekkel, elsősorban PGAA-val és „eredeti felszín” SEM-EDX-szel. (Kereskényi et al. 2020).

A vizsgált régészeti leletek és a lehetséges nyersanyagminták teljes alkáliatartalmát a TAS-diagramon ábrázoltuk (4.12. ábra). A saját mérési adatok és az irodalmi adatok (Bajaník and Hovorka, 1981, Hovorka et al., 1993, Ivan et al., 2001, Faryad et al., 2005, Ivan and Méres, 2015) összevetése alapján lehetséges nyersanyagforrások a szlovákiai Gömörikum-Veporikum, azonban a geokémiai és termobarometriai elemzések alapján nem határozható meg ennél pontosabban.



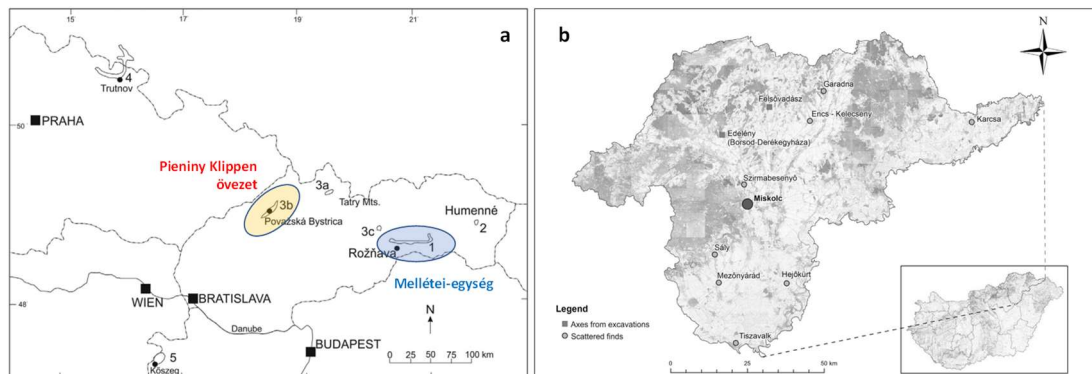
4.12. ábra. Amfibolit kőeszközök és nyersanyagminták csoportosítása az ún. TAS-diagramon, saját PGAA-mérés és irodalmi adatok alapján. (Kereskényi et al. 2020)

Kereskényi Erikával és munkatársaival közösen az Aggtelek környéki Baradla barlang 1969-es, 1997-es és 2019-es ásatásaiból előkerült csiszolt kőeszközök között további kontakt metabázit és zöldpala-amfibolit nyersanyagúakat sikerült azonosítani (Kereskényi et al. 2023). Az ásatásokat Korek József, Rezi Kató Gábor és Szabó Gábor (Nyíró 2022) vezetésével végezték.

4.4.3. Kékpala

A kékpala makroszkóposan hasonlít egyes zöldpala típusokhoz, de a glaukofán kékamfibol ásvány jelenléte miatt kékes színárnyalatú. A zöldpalához hasonlóan metabázit, kémiai összetétele hasonló a zöldpalához. Ásványkémia alapján (SEM-EDX-vizsgálatokkal) azonban jól azonosítható. A Kárpát-medence környezetében a kékpala nyersanyag egyetlen ismert lelőhelye a délkelet-szlovákiai Mellétei-egységben, a Sűgó- (Šugov)-völgy, Ájfalucska (Hačava), és a Szádelői- (Zadiel)-völgyben található.

Az első kékpala eszközök vizsgálatát (Szakmány & Kasztovszky 2004) követően, 2015-ben 25 db, Borsod-Abaúj-Zemplén megye területén előkerült kékpala kőeszközt vizsgáltunk (Kereskényi et al. 2018). A leletek Garadna, Felsővadász, Encs-Kelecsény, Szirmabesenyő, Sály, Mezőnyárad, Tiszavalk, Edelény neolitik leelőhelyekről kerültek elő, illetve részben szórványleletek és a miskolci Herman Ottó Múzeum gyűjteményébe tartoznak. A régészeti leelőhelyeket a 4.13.b. ábrán mutatjuk be. Összehasonlító nyersanyagmintákat a Mellétei-egységből vizsgáltunk (4.13.a. ábra).



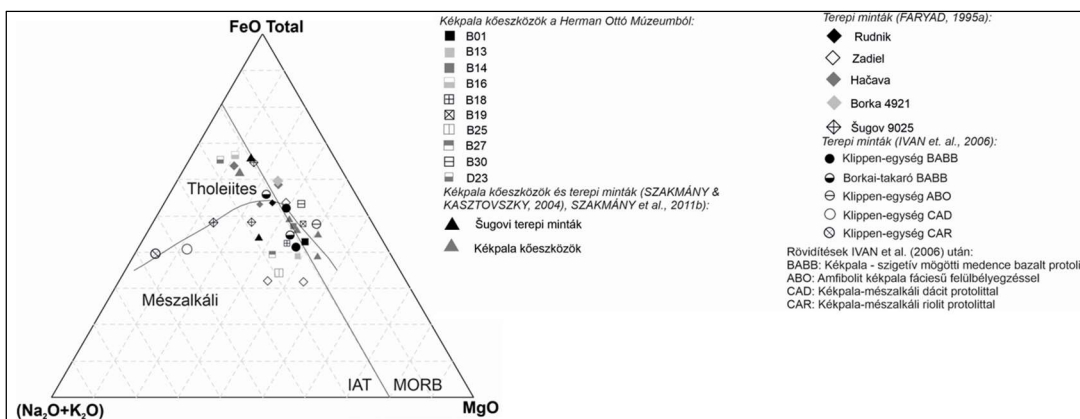
4.13.a. ábra. A lehetséges kékpala nyersanyagforrások (Hovorka 2020 nyomán). Az általunk mintázott (1. Mellétei-egység,) és irodalomból ismert (3b. Pieniny Klippen övezet) leelőhelyek. (Kereskényi et al. 2018)

4.13.b. ábra. A 2015-ben vizsgált kékpala kőeszközök leelőhelyei (Kereskényi et al. 2018)

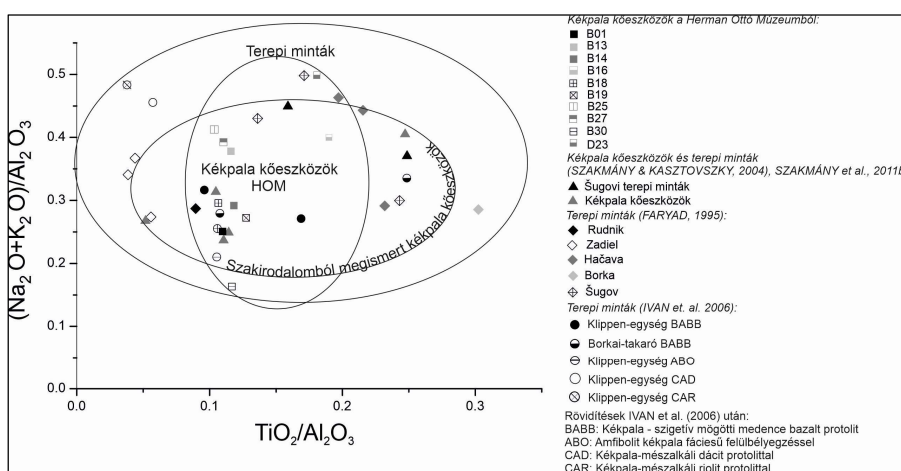
A tárgyak ép vagy töredékes vésők, ill. ún. „kaptafa” alakú balták, hosszuk 3–8,5 cm, szélességük 1,5–4,5 cm, vastagságuk 0,5–5 cm. A roncsolásmentes PGAA-elemzés mellett a kőzetek ásványi és geokémiai jellemzésére a Miskolci Egyetem Ásványtani-Földtani Intézetében röntgendiffrakciós- (XRD) és SEM-EDX-méréseket végeztek.

A PGAA-mérések alapján a vizsgált minták összetétele jellemző a kékpalákra: kis SiO_2 -tartalom (44,0–55,9 m%), 0,1–2,1 m% K_2O , 2,58–4,96 m% Na_2O , 12,4–16,7 m% Al_2O_3 , 1,68–2,30 m% TiO_2 .

Az alkália- ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$), az összes vas- ($\text{Fe}_2\text{O}_3^{\text{I}}$) és a MgO-tartalom alapján az ún. AFM diagramon ((Irvine & Baragar, 1971) (4.14. ábra), valamint az alkália-titán diagramon (4.15. ábra) a mért minták jól illeszkednek a korábbi kékpala irodalmi adatok értékeihez (Faryad 1995, Szakmány & Kasztovszky 2004, Ivan et al 2006, Szakmány et al. 2011), tehát a PGAA-mérések megerősítették a kőeszközök anyagának kékpala voltát.



4.14. ábra. A kékpala kőszközők és nyersanyagminták csoportosítása az AFM diagramon, saját mérések és irodalmi adatok alapján. (Kereskényi et al. 2018)



4.15. ábra. A kékpala kőszközők és nyersanyagminták csoportosítása titán- és alkálitartalom alapján; saját PGAA-mérések és irodalmi adatok. (Kereskényi et al. 2018)

Bár csupán a PGAA-mérések alapján nem volt lehetséges a régészeti leletek egyértelmű hozzárendelése a két fő nyersanyag-forrásterülethez, a termobarometria és az ásványos összetevők, valamint a szöveti relációk alapján sikerült a két nagy egységen belül bizonyos területeket kizárni, míg másokat jobban valószínűsíteni. Épp az átfedő geokémiai adatok miatt hívtuk segítségül a termobarometriát. Eredményeink szerint a kékpala nyersanyagú kőszközők megjelenése Magyarország területén csak az északkeleti területeken jellemző, és feltehetően a közeli, szlovákiai Mellétei-egység geológiai lelőhelyeihez köthető, bár a lehetséges lelőhelyek közül nem zárható ki teljes bizonyossággal a távolabbi Pieniny Klippen övezet sem (Kereskényi et al. 2018, Kereskényi et al. 2023).

Az Aggtelek környéki Baradla barlang Korek József, Rezi Kató Gábor és Szabó Gábor által vezetett ásatásából előkerült csiszolt kőszközők között Kereskényi Erikával és

munkatársaival együttműködve további kékpala anyagúakat sikerült azonosítani (Kereskényi et al. 2023).

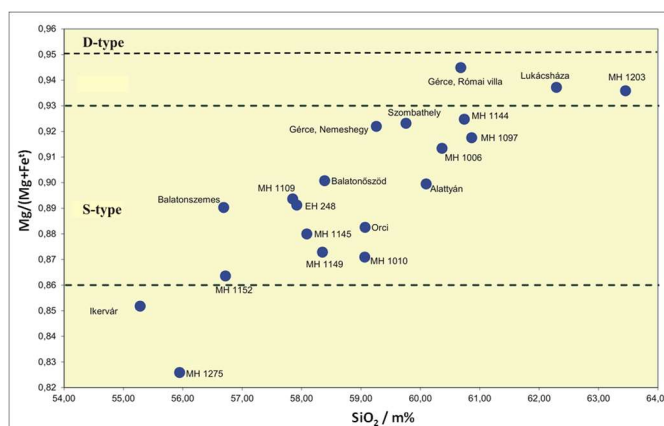
4.4.4. Nefrit

A nefrit kőzettani szempontból monomineralikus, szálas amfibolból álló kőzet (D'Amico et al. 2003). Világszerte nagyon kedvelt csiszolt kőeszköz nyersanyag volt az őskorban.

Európában – képződési körülményeinek köszönhetően – geológiai előfordulása ritka, egy-egy lelőhelyen csak kis mennyiségben található. Legismertebb, Európa régészete szempontjából releváns lelőhelyei a sziléziai Jordanów-hegység, valamint valószínűsíthetően a Kelet-svájci Alpokban, Oberhalbstein környéke.

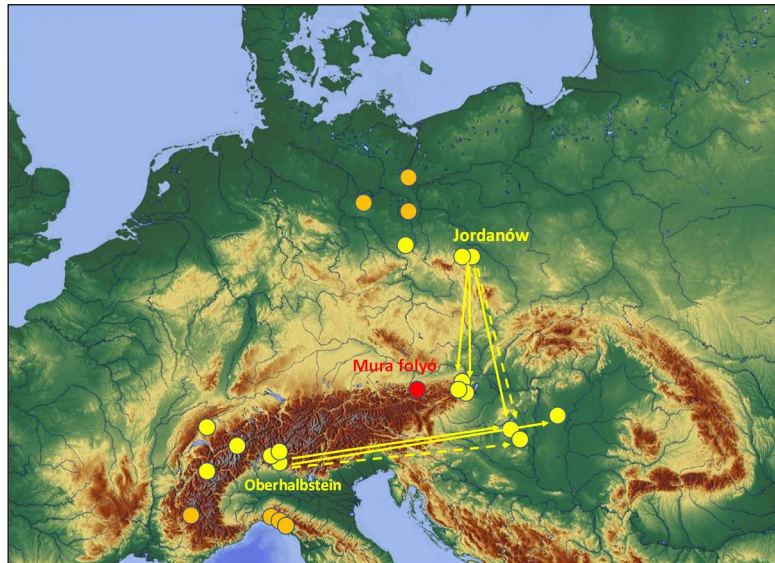
Keletkezési körülményeik szerint a nefriteket két csoportra oszthatjuk. Az ún. D-típusú nefritek az intermedier vagy savanyú kőzetek és dolomitos márványok kontakt metasztatikus kölcsönhatása során keletkeznek. Az ún. S-típusú nefritek serpentinit és a magmás kőzettest kontakt metasztatikus kölcsönhatása során keletkeznek (Liu et al. 2011, Zhang et al 2011). A két típus egyértelműen megkülönböztethető kémiai összetételük alapján. A kőzetek $Mg/(Mg+Fe)$ aránya 0,93–1 közötti a D-típusú nefritek esetében, és 0,86–0,93 az S-típusú nefritek esetében.

A Magyarországon fellelt neolitikus kőeszköz-anyag nyersanyagaként viszonylag kis számban találunk nefritet, leginkább a dunántúli Mihály- és Ebenhöch-gyűjtemények anyagában fordul elő. (Szakmány et al. 2001, Friedel et al. 2008, Friedel et al. 2011). A PGAA-val meghatározott bulk összetétel alapján a nefrit balták egyértelműen besorolhatók voltak a két fő típus valamelyikébe, nevezetesen 3 tárgy kivételével S-típusúnak adódtak, azaz teljesül rájuk, hogy $0,86 < Mg/(Mg+Fe) < 0,93$ (4.16. ábra).



4.16. ábra. Nefrit balták csoportosítása szilícium-, valamint magnézium- és vastartalmuk alapján. (Péterdi et al. 2014)

A nefritek SEM-EDX-szel meghatározott ásványos összetételük alapján tovább csoportosíthatók. Az összetételben uralkodó ásványtípusok alapján 5 csoportot tudunk elkülöníteni. A kőeszközök és a nyersanyagminták makroszkópos megjelenése (színe), valamint ásványos és kémiai összetételük alapján a Magyarország területén talált nefrit kőeszközök nyersanyaga nagy valószínűséggel elsősorban az alsó-sziléziai Jordanów környékéről származik, emellett egyik típusa valószínűsíthetően a Központi (Svájci)-Alpokból származtatható (Péterdi et al. 2014) (4.17. ábra)



4.17. ábra. A Magyarországon fellelt nefrit kőeszközök valószínűsíthető nyersanyagforrása. Sárga jel: ismert forrás részletes geológiai leírással, narancssárga jel: ismert forrás részletes leírás nélkül, piros jel: feltételezett forrás. (Péterdi et al. 2014)

Megjegyezzük, hogy hasonló nefrit kőeszközöket találtak Jordanówtól 15 km-re északra is (Foltyn et al., 2000; Gunia, 2000). Az alsó-sziléziai nefritlelőhelyek és a Kárpát-medence közötti kulturális kapcsolat a késő rézkorban (Badeni kultúra) már ismert volt a régészek által (Přichystal 2000). Méréseinkkel ennek a kulturális-kereskedelmi kapcsolatnak a további igazolásához szolgáltatunk adatokat (Péterdi et al. 2014).

4.4.5. Nagynyomású metamorfít, metaofiolit / jadeitit, eklogit (zöldkő)

2011 és 2018 között 25 db ún. nagynyomású (HP) metaofiolit anyagú régészeti tárgy provenienciakutatását végeztük el (Bendő et al. 2019). A HP metaofiolit – köznapi és az olasz és nemzetközi irodalomban elterjedt nevén „zöldkő” – az egyik legritkább kőeszköz nyersanyag a magyarországi leletek körében.

A „zöldkő”, azaz a nagynyomású metaofiolit kőzetek nevezéktana nem egységes. Mi a D’Amico-féle, kémiai alapon végzett csoportosítást használjuk (D’Amico et al. 2003). Eszerint

a fő csoportok az **eklogitok** (Mg-eklogit; intermedier eklogit; Fe-eklogit) és a **Na-piroxenitek** (jadeitit; Fe-jadeitit; kevert jade; Fe-kevert jade; omfacitit; Fe-omfacitit). A Na-piroxeniteket szokták általános elnevezésként **jadekőnek** is említeni.

Az általunk vizsgált régészeti tárgyak túlnyomó részben a Dunántúlról, a késő-neolitik Lengyeli kultúrából, illetve egy esetben a tiszántúli Gorzsa lelőhelyről, a Tisza kultúrából származnak. Párhuzamos kutatásaink alapján (Váczai et al, 2019), a kőeszközök HP-LT (nagy nyomású-kis hőmérsékletű) metaofiolit elsődleges nyersanyagforrásai nagy valószínűséggel a Nyugati-Alpokban, Monviso vagy a liguriai Voltri Masszívum térségében található. Másodlagos forrásként, negyedidőszaki áthalmazott durvatörmelékes üledék formájában a Po, Staffora és Curone folyók völgyeiben jelennek meg, az Appenninek északnyugati lábánál.

A vizsgált régészeti leletek egy része szórványlelet, ezek a már említett Mihály- és Ebenhöch-gyűjtemények darabjai. Néhány lelet előkerülési helye viszont ismert, pl. Szombathely-Oladi plató, Iszkaszentgyörgy, Lábod, Alsónyék (a Lengyeli kultúra legnagyobb ismert települése és temetkezési helye, Hódmezővásárhely-Gorzsa Tiszai kultúrához tartozó késő neolitik tell település). A vizsgált kőeszközök többsége szépen kidolgozott, lapos, hosszúkás „nyelv formájú” ép balta, amelyek hossza 18 mm és 124 mm között, szélessége 20 mm és 53 mm között, vastagsága 6 mm és 22 mm között változott.

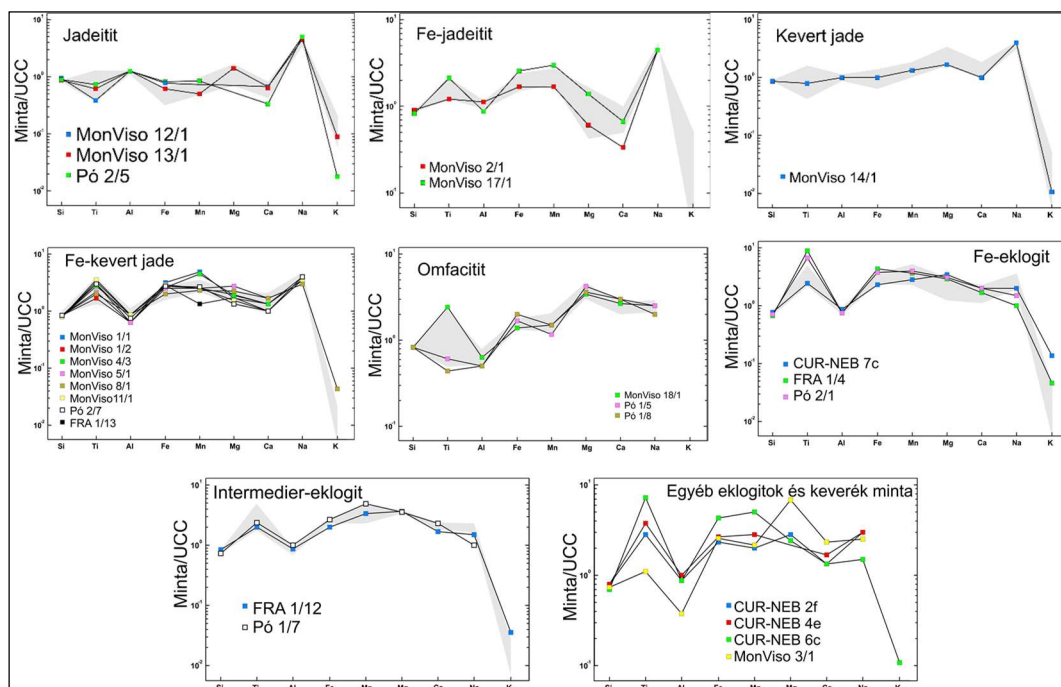
A feltételezett lelőhelyek közül terepi munka során Váczai Benjámint és munkatársai gyűjtöttek nyersanyagmintákat három lelőhelyről, Monvisótól délre, attól keletre a Pó folyó mentén, valamint a Curone folyó völgyében (4.18. ábra) (Váczai et al. 2019)

A vizsgált nyersanyagmintákat PGAA-val mért összetételük alapján sikeresen besoroltuk a D’Amico által említett fő kategóriák valamelyikébe (4.5. táblázat, 4.19. ábra).



4.18. ábra. Az olaszországi terepbejárás alkalmával gyűjtött geológiai minták lelőhelyei. (Váczai et al. 2019)

4.5. táblázat. Az olaszországi terepbejárás alkalmával gyűjtött geológiai minták típusokba sorolása. (Váczi et al. 2019 alapján)

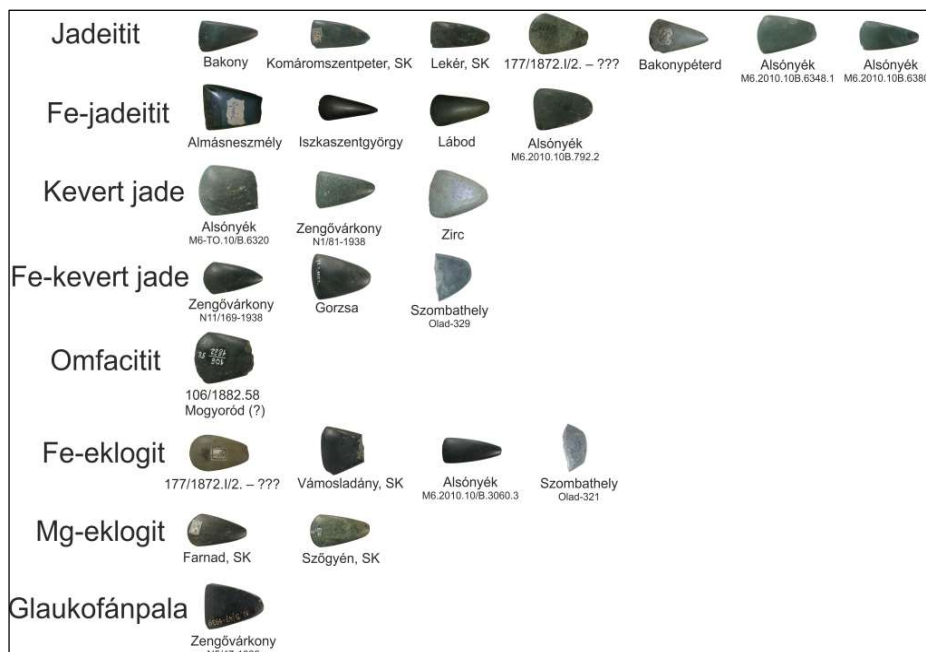


4.19. ábra. Az olaszországi terepbejárás alkalmával gyűjtött geológiai minták típusokba sorolása kémiai összetételük szerint. Az összetétel adatok a felső kontinentális földkéreg (Upper Continental Crust - UCC) adatokra normáltak. (Váczi et al. 2017)

A nyersanyagminták PGAA-adatai alapján a Monviso környezetéből származó minták többsége Fe-kevert jadeként azonosítható (7–12 m% Fe₂O₃; 3–4 m% MgO; 9–10 m% Na₂O), további 3 minta Fe-jadeitites (7–11 m% Fe₂O₃; 1–3 m% MgO; 11–12 m% Na₂O), 2 jadeitit (2–4 m% Fe₂O₃; 2–4 m% MgO; 10–13 m% Na₂O), 1 kevert jade (3–7 m% Fe₂O₃; 4–7 m% MgO; 9–11 m% Na₂O) valamint 1 omfacitit (7–9 m% Fe₂O₃; 7–10 m% MgO; 6–8 m% Na₂O). Azonos kritériumok alapján a Pó-völgyéből származó minták lényegesen különböznek a Monviso környezetéből származóktól, összetételük szerint omfacititnek, jadeititnek, Fe-kevert jadenak, valamint Fe-eklogitnak (12–18 m% Fe₂O₃; 3–7 m% MgO; 5–10 m% Na₂O) és intermedier eklogitnak bizonyultak. A Curone-völgyi nyersanyagminták a D’Amico beosztása szerinti 3 fő kőzetkategóriába estek, ezek a Fe-kevert jade, Fe-eklogit és intermedier eklogit. Néhány Curone-völgyi minta egyik csoportba sem volt besorolható, mivel nagy mennyiségben tartalmaztak retrográd ásványokat (Váczi et al. 2019).

A korábban Bendő és munkatársai által vizsgált nyugat-alpi nyersanyag eredetet mutató (Bendő et al. 2014, 2018) „zöldkő” balták PGAA-val mért kémiai, és OS-SEM-EDX-szel mért ásványos összetétele alapján a 28 vizsgált kőeszköz szintén egyértelműen besorolható a D’Amico által korábban meghatározott 9 fő kategória valamelyikébe, azaz nyersanyagukat

jadeitit, kevert-jade, omfacitit, Fe-jadeitit, Fe-kevert jade, Fe-eklogit, Mg-eklogit és glaukofán pala közettípusokként azonosítottuk (4.20. ábra) (Váczi et al. 2019). Eredményeinkkel megerősítettük a Magyarországon fellelt zöldkő (nagy nyomású metafoliit) balták nyersanyagának észak-itáliai (nyugat-alpi) eredetét.



4.20. ábra. A vizsgált HP-metafoliit anyagú balták csoportosítása a PGAA-mérések alapján. (Váczi et al. 2019 alapján) Az ábrán nem tüntettük fel a Bakonyszűcs, Porva és Sikátor-Vecseny lelőhelyekről származó baltákat.

A „zöldkő” anyagú csiszolt kőeszközök provenienciakutatásával kapcsolatban meg kell jegyeznünk, hogy olasz kutatók szerint (D’Amico & Starnini, 2012 és Giustetto et al., 2017) a mindennapos használatra készült eszközök gyakran a régészeti lelőhelyekhez közeli másodlagos nyersanyagforrások, folyók által szállított kavicsok anyagából készültek, és nagyrészt a nyersanyaglelőhelyekhez közel használták őket (pld. a Rivanazzano lelőhely). Ugyanakkor a különleges, ritka, 15–36 cm hosszú, általában szertartásokra használt ún. „presztízstárgyak” az alpi nyersanyagforrástól nagy távolságra, Nyugat-Európába vagy akár Nagy-Britannia területére is eljutottak.

Az általunk vizsgált magyarországi leletanyagban néhány ilyen feltételezhető „presztízstárgyat” sikerült azonosítani. Ilyen kivételes lelet a Rómer Flóris által 1866-ban Bakonyszűcsben fellelt, mintegy 17 cm hosszú és 8 cm széles, „zöldkő” – az analitikai mérések alapján pontosabban Fe-jadeitit – anyagú feltehetően ceremoniális célokra használt balta (4.21. ábra) (Rómer 1866; Biró et al, 2021b).



4.21. ábra. A bakonyszűcsi ceremoniális balta fotója. (T. Biró K. et al. 2021)

4.4.6. Szerpentinit

A szerpentinit kőzetanalitikailag ultramafikus kőzet, jelentős részük metaofiolitos körülmények között képződött. Fő ásványos alkotói a szerpentinásványok (krizotil, antigorit), csiszolt kőeszközként uralkodóan az antigoritból állókat használták. Európában sokféle ismert a balták nyersanyagául szolgáló geológiai előfordulása. Ezek: Alsó-Szilézia (sokféle szöveti típus); Keleti-Alpok Penninikum (sok lelőhely); Nyugati- és Középső-Alpok (nagy nyomású metamorfitekhez kötődő lelőhelyek); Vardar Zóna; Dél-Szlovákia, Medvednica (gyenge minőségű). A szerpentinit anyagú régészeti leletek és a cseh- és lengyelországi terepbejárás alkalmával gyűjtött geológiai minták mérési eredményeinek kiértékelése folyamatban van.

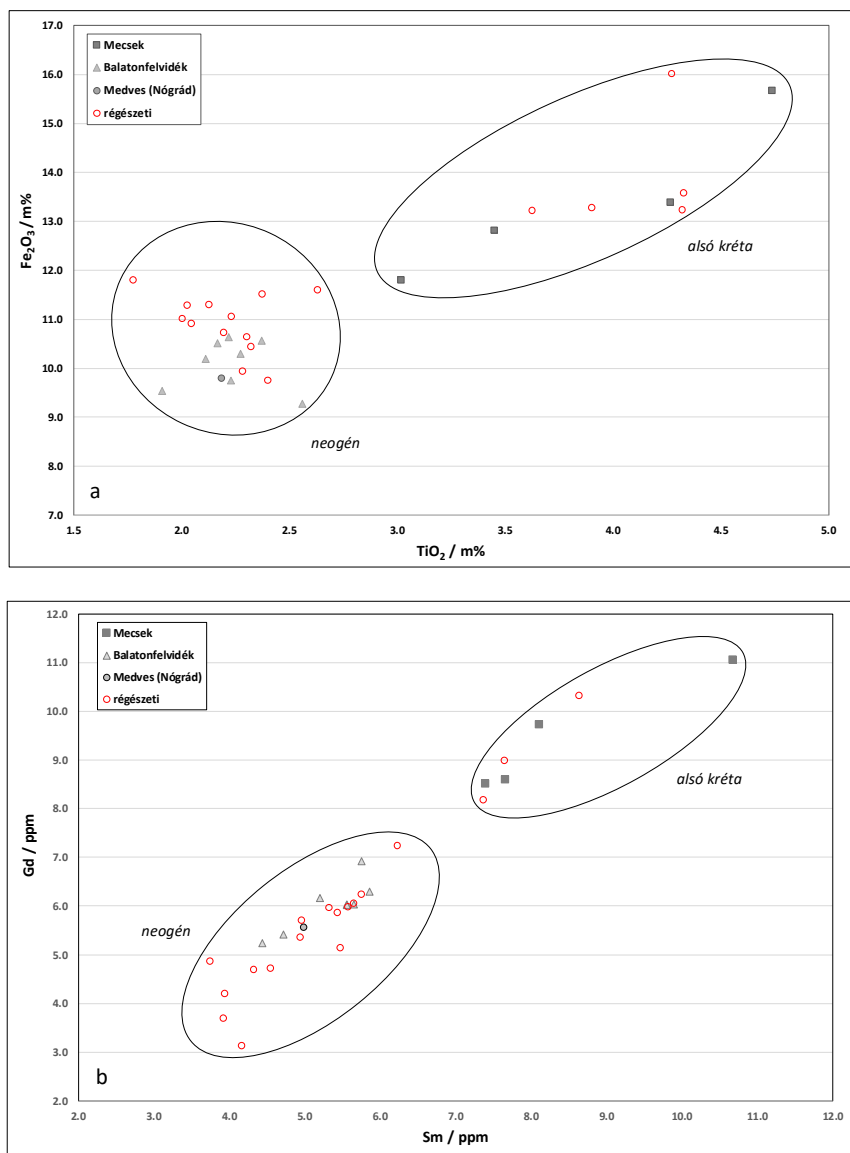
4.4.7. Bazalt és szubvulkáni, telér változatai

A bazalt, valamint a hasonló kémiai és ásványos összetételű szubvulkáni, telér és mélységi körülmények között képződő megfelelői – a dolerit-metadolerit, gabbró-metagabbró – az egész Kárpát-medencében elterjedt kőeszköz nyersanyag. Itt a bazaltoknak 4 fő típusát különböztetjük meg, amelyek eltérő földtani korokban keletkeztek. Ezek: 1. plio-, pleisztocén: Kisalföld és Balatonfelvidék, Karancs-Medves, 2. alsó kréta: Mecsek, 3. jura: Szarvaskő, valamint 4. jura: Maros völgye - ofiolit öv. Az utóbbi két nyersanyagforrás léte kezdetben még nem volt bizonyított, éppen a PGAA-méréseinkkel és optikai mikroszkópos vizsgálatokkal igazoltuk, hogy a szarvaskői dolerit-metadolerit nyersanyagként megjelenik a régészeti anyagban (Szilágyi et al. 2022).

A Magyarországon fellelt csiszolt kőeszközök második leggyakoribb nyersanyaga a bazalt. Elsőként Fűri Judit diplomamunkája során vizsgáltunk a Mihály-gyűjteményből, Szentgálról, Tápé-Lebőrről, valamint Tolna megyéből származó bazalt anyagú baltákat, továbbá a Mecsekből, Balaton-felvidékről, a Kisalföldről és Karancs térségéből származó

nyersanyagmintákat PGAA-val (Füri et al. 2004). A későbbiekben a Balatonöszöd-Temetői dűlő lelőhelyről előkerült csiszolt kőszközökkel (elsősorban kőbaltákkal és szerszámkövekkel) bővítettük a PGAA-val mért bazalt kőszközök körét (Péterdi et al. 2011).

Eredményeink szerint a magyarországi geológiai lelőhelyekről származó bazaltok között – elsősorban a PGAA-val mért TiO_2 -, Fe_2O_3 -, valamint a Sm- és Gd-tartalom – alapján jól elkülöníthetők voltak egymástól a fiatal (a Balaton-felvidéki, nógrádi neogén) és az idősebb mecseki alsó kréta) bazaltok. A vizsgált régészeti minták nyersanyaga között egyaránt előfordult fiatal és idősebb bazalt is (4.22.a-b. ábra) (Füri et al 2004, Péterdi et al. 2011).



4.22.a-b. ábra. A vizsgált bazalt kőszközök elkülönítése titán- és vastartalom (a), valamint ritkaföldfém-tartalom (b) alapján. (Füri et al 2004, Péterdi et al. 2011). A „teli” jelek geológiai mintákat, az „üres” jelek régészeti leleteket mutatnak.

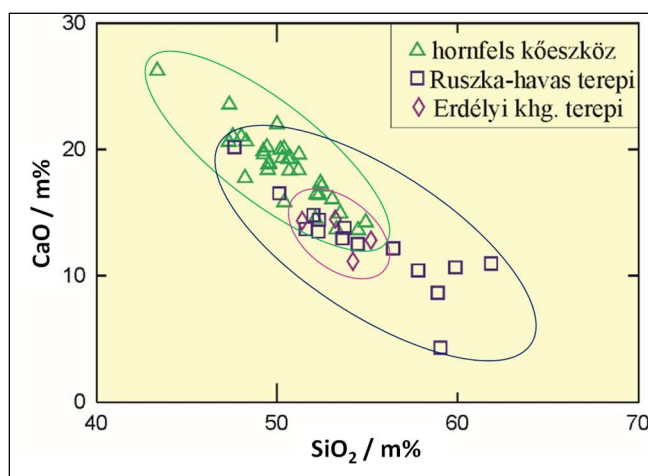
4.4.8. Mész-szilikát szaruszirt (hornfels)

A mész-szilikát szaruszirt nagyon finomszemcsés, tömött, masszív, ugyanakkor rugalmas kőzet. A halványzöldtől a középszürkéig mindenféle folytonosan változó színárnyalatban előfordul. A Kárpát-medence déli részén, és annak környezetében népszerű kőeszköz nyersanyag volt. A nyersanyag korábban csupán feltételezett geológiai lelőhelyét – a Déli-Kárpátokban vagy az Erdélyi-érchegységben – sokáig nem sikerült megbízhatóan azonosítani.

A hornfels anyagú kőeszközök az egész Kárpát-medencében és környezetében széles körben elterjedtek, azonban a délkeleti területeken – már a legkorábbi neolitikumtól kezdve – lényegesen nagyobb mennyiségben található meg a leletanyagokban, mint attól északra és nyugatra (Szakmány 1996; Starnini & Szakmány 1998; Hovorka et al. 2001; Judik et al. 2001; Schlöder et al. 2002; Starnini et al. 2007; Szakmány 2009, Szakmány et al. 2016). A neoliton kívül rézkori lelőhelyekről is ismert (Oravecz és Józsa 2005).

A hornfels kőeszközök nyersanyageredetének meghatározásához Szakmány György és munkatársai a feltételezett nyersanyag-lelőhelyekről, a Ruzska-havasok délnyugati részén, a Bisztra folyó völgyében, valamint az Erdélyi-érchegység déli részén, a Fehér-Körös forrásvidékén gyűjtöttek terepi mintákat.

A hornfels kémiai jellegzetessége a nagy (13–23 m%) CaO- és a viszonylag nagy (13–16 m%) Al₂O₃-tartalom. A teljes kőzet SiO₂- és CaO-tartalma alapján régen keresett nyersanyag forrásterületét sikerült azonosítani, illetve lehatárolni két, geológiai felépítésükben egymáshoz teljesen hasonló területen, a Ruzska-havas délnyugati részén Novákfalva (Glimboca) környékén, valamint az Erdélyi-középhegység déli részén Obersia (Obârșu) környezetében (Szakmány et al. 2016, 4.23. ábra).



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

4.4.9. „Fehér kő”

Általánosan „fehér kő”-ként említjük azt a Magyarország déli részén előkerült viszonylag gyakori, fehér színű, nagyon finomszemcsés, ugyanakkor változó keménységű és összetételű nyersanyagtípust, amelyből leginkább kaptafa alakú baltákat és lapos vésőbaltákat készítettek a neolitikumban. Antonović korábban a késő Vinča kultúra kőeszközei között azonosította a „fehér kő” anyagúakat (Antonović 1997, 2006). A nyersanyag lelőhelyét a Bánság (Szerbia) területén feltételezte. Az általunk vizsgált gorzsai leletanyagban 5 ilyen „fehér kő” anyagú baltát azonosítottunk.

A „fehér kő” elnevezés ugyanakkor nem egységes, hanem kémiai is változatos nyersanyagtípust takar. Különböző változatai a nagy Mg-tartalmú magnezites kovapala, a nagy Si-tartalmú kovás aleurolit, és a nagy Ca-tartalmú mikrokristályos mészkő. A „fehér kő” nyersanyagok – nagy Mg, Ca, ill. Si-tartalmuknak köszönhetően – PGAA-módszerrel jól elkülöníthetőek a korábban tárgyalt vulkanikus és metamorf kőzettípusoktól (4.6.a. ábra). Legújabb eredményeink alapján az alsónyéki (dél-nyugat-magyarországi, a Mecsekhez közeli) régészeti leletanyagban is nagy számban megjelennek a „fehér kő” anyagú balták. Az alsónyéki régészeti anyag archeometriai vizsgálati eredményeinek feldolgozása és közlése folyamatban van.

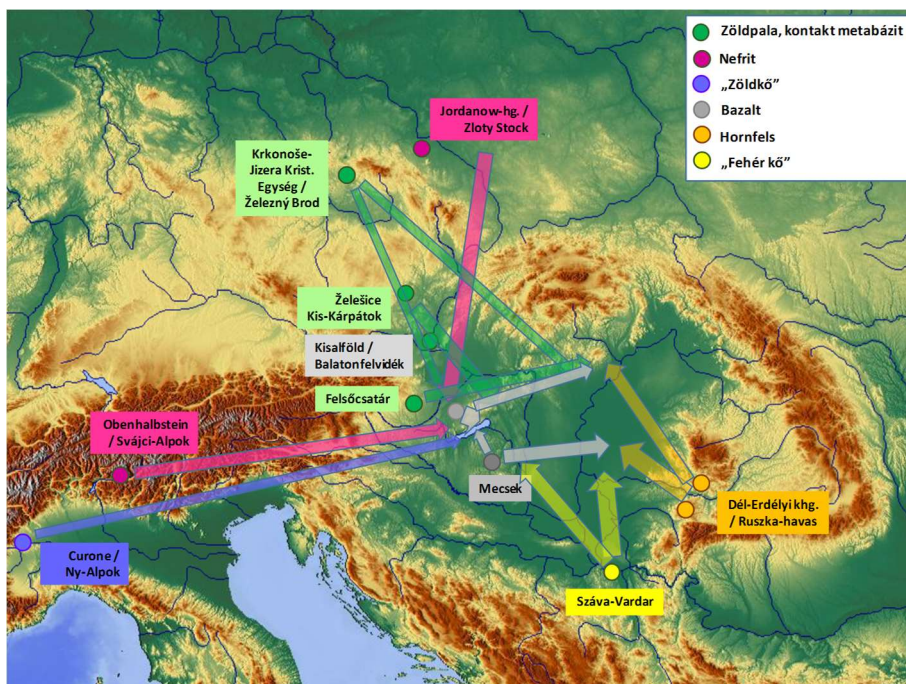
4.5. A csiszolt kőeszközök provenienckiakutatásának eredményeinek összegzése

A csiszolt kőeszközök analitikai eredményére alapozva, a nyersanyagok eredetére vonatkozó következtetéseket a következőképpen összegezhetjük:

Előzetes és kiegészítő makroszkópos, optikai mikroszkópos vizsgálatok, mágneses szuszceptibilitás valamint SEM-EDX mérések alapján a PGAA módszert sikeresen alkalmaztam a következő nyersanyagtípusok eredetének meghatározásában (4.24. ábra)

- A zöldpala és kontakt metabázis kőeszközök – elsősorban titán- és alkáliatartalmuk alapján két fő csoportba sorolhatók. Az Észak-Csehországi Masszívum Krkonoše-Jizera kristályos egységéből származó kontakt metabázis minták jól elkülönülnek a többi nyersanyagtól. A másik fő csoport legalább három további tagból áll: 1. felsőcsatári zöldpala (az Alpok Penninikum egységének legkeletibb része) 2. a Kis-Kárpátokból származó metabázis, ill. 3. a dél-csehországi masszívumhoz tartozó Želešicéből származó kontakt metabázis (4.11. ábra, Szakmány et al. 2011).

- A vizsgált nefrit balták ún. S-típusú nefritként azonosíthatók, valószínűsíthető nyersanyaglelőhelyük Jordanóv környéke (Szilézia), ill. a Központi (Svájci)-Alpok.
- Az ún. „zöldkő” (nagy nyomású metamorfit, metaofiolit, jadeitit, eklogit) balták anyaga jó egyezést mutat az észak-olaszországi Monviso térségéből, a Curone-folyó völgyéből származó nyersanyagminták anyagával.
- A bazaltból készült balták Sm- és Gd-, valamint Ti- és Fe-tartalma alapján nyersanyaga jellemzően a Kisalföld, Balaton-felvidék, ill. a Karancs térségéből származó fiatal bazalt, de azonosítottunk mecseki idősebb (alsó kréta korú) bazaltot is.
- Eddigi adataink alapján a mész-szilikát szaruszirtból (hornfelsből) készült balták nyersanyaglelőhelyeként – Ca- és Si-tartalmuk alapján – az Erdélyi-középhegységet, ill. a Ruzska-havasokat tudtuk azonosítani. A két, egymástól mintegy 50 km-re lévő lelőhely között azonban a PGAA-mérésekkel és más módszerekkel nem tudunk egyértelműen különbséget tenni.
- A nagy Mg-tartamú magnezites szilicit kőzetek forrásaként nagy valószínűséggel a Kárpát-medencétől délre fekvő Száva-Vardar zóna azonosítható, ennek megerősítéséhez még további összetétel-adatokra van szükség.
- Eredményeink szerint a PGAA-módszer mérsékelten alkalmazható az amfibolit, ill. kékpala kőzetek eredetmeghatározására, mivel a mért összetevők alapján ezek a kőzetek nem különülnek el jól a zöldpaláktól és a kontakt metabázitoktól.
- Előzetes eredményeink alapján a PGAA nem eredményes a szerpentin kőeszközök provenienciájának meghatározásában, itt további ujjlennyomat-szerű nyomelemek mérésére, illetve elektronmikroszkópos SM-EDX vizsgálatok hozhatnak eredményt.



4.24. ábra. A Kárpát-medencében fellelt csiszolt kőeszközök fő nyersanyagtípusainak valószínűsíthető forrásai. A következtetéseket nem kizárólag, de nagymértékben a PGAA-mérések alapján vontuk le.

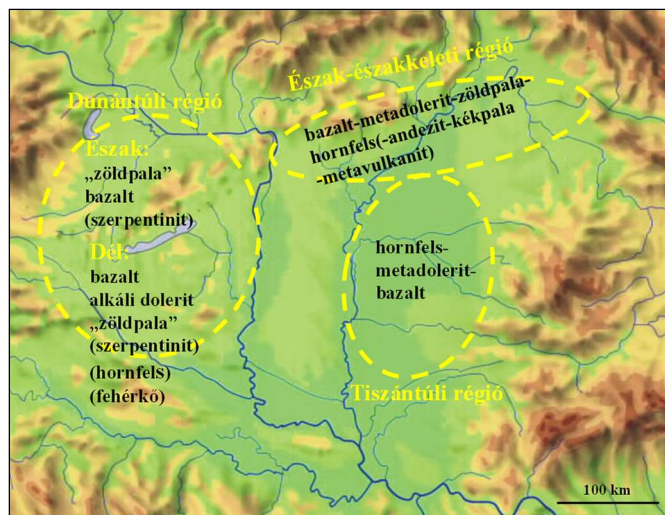
Ha a Kárpát-medencében fellelt kőeszközök anyaguk szerinti területi eloszlását tekintjük, akkor – elsősorban a PGAA-mérések alapján – a következő megállapításokat tehetjük.

Az őskori csiszolt kőeszköz nyersanyaguk származási helye szerint Magyarország területén három fő régió jelölhető ki (4.25. ábra).

- A Dunántúlon a „zöldpala” jellegű (elsősorban a kontakt metabázit, de a felsőcsatári zöldpala is viszonylag jelentős), bazaltos és a szerpentinites kőzetek dominálnak. Ezen belül az észak-dunántúli részen a Krkonoše-Jizera kontakt metabázit, a felsőcsatári zöldpala és a plio-pleisztocén bazalt az uralkodó kőzettípus, míg a dél-dunántúli részen az alsó kréta korú mecseki bazalt és alkáldolerit.

- Az észak- és észak-kelet-magyarországi területek kőeszközeinek jellemző nyersanyaga a plio-pleisztocén bazalt, a metadolerit, és a „zöldpala” jellegű kőzetek. Elszórtan szaruszirt (hornfels), andezit és kékpala is előfordul.

- A Tiszántúlon (a Nagyalföld keleti felén) jellemzően előforduló nyersanyag típus a szaruszirt (hornfels), metadolerit és a mecseki bazalt. Elsősorban a déli részekén szórványosan az ún. „fehér kő” is előfordul.



4.25. ábra. Magyarországon fellelt csiszolt kőeszközök területi eloszlása nyersanyagaik alapján. (Szakmány, Gy. 2009 nyomán)

Az 1998-tól napjainkig zajló, csiszolt kőeszközök provenienckiutatásainak tapasztalatai alapján elmondhatjuk, hogy a prompt-gamma aktivációs analízis, mint a fő geokémiai összetevők tömbi mennyiségi meghatározására alkalmas roncsolásmentes módszer lehetővé teszi a mai Magyarország területén fellelt őskori (neolitikumi és rézkori) csiszolt kőeszközök fő nyersanyag típusainak azonosítását és részleges elkülönítését egymástól. Ezen túlmenően, bizonyos kőzettípusok esetén, kellő számú geológiai referenciaminta begyűjtését követően a potenciális távolabbi – jellemzően a Kárpátokon túli – forrásterületekről, a régészeti leletanyaghoz nagy megbízhatósággal nyersanyag lelőhelyet is rendelhetünk. Ily módon, a roncsolásmentes prompt-gamma aktivációs analízis hasznos adatokat szolgáltat az őskor távolsági kereskedelmi viszonyainak rekonstruálására. Az elmúlt időszakban vizsgált nagyobb régészeti anyag – Alsónyék, Öcsöd, Lengyel – mérési eredményeinek feldolgozása, az adatok kiértékelése és értelmezése jelenleg is folyamatban van.

V. fejezet

5. Féldrágakövek: lápisz lazuli archeometriai vizsgálata

„Féldrágakőnek” nem teljesen egzakt módon a valódi drágaköveknél kevésbé értékes ásványokat, kőzeteket hívják. A féldrágakövek bányászata és használata ékszerkészítésre szinte egyidős az emberiséggel. A teljesség igénye nélkül a leggyakoribb, ékszerként is használt féldrágakövek: ametiszt, hegyikristály, karneol, lápisz lazuli, ónix, achát, opál, turmalin, malachit, variszcit, türkiz, gránát, hematit. Ezek közül örökségtudományi kutatásokhoz kapcsolódóan legnagyobb számban lápisz lazulit, kisebb mértékben karneolt, variszcitet, hematitot, türkizt és gránátot vizsgáltunk PGAA és egyéb analitikai módszerekkel. Jelen dolgozatban a lápisz lazuli anyagú geológiai és régészeti mintákra vonatkozó eredményeinket ismertetem.

A lápisz lazuli az egyik legrégebben ismert és kedvelt nagyértékű féldrágakő. Gyönyörű mélykék színe miatt a késő neolitikumtól napjainkig használják különféle ékszerek, berakások díszítése készítésére. A legkorábbi felderített lápisz lazuli bányákat Afganisztán területén a Kr. e. 7. évezredben művelték (Moorey 1999). Az legrégebb ékszerkészítő műhelyt Pakisztán területén fedezték fel, és a Kr. e. 4. évezredre keltezik (Tosi & Vidale 1990). Az ókori Egyiptomban amuletteket faragtak lápisz lazuliból. Kleopátra porított lápisz lazulit használt szemfestékként (Bowersox & Chamberlin 1995).

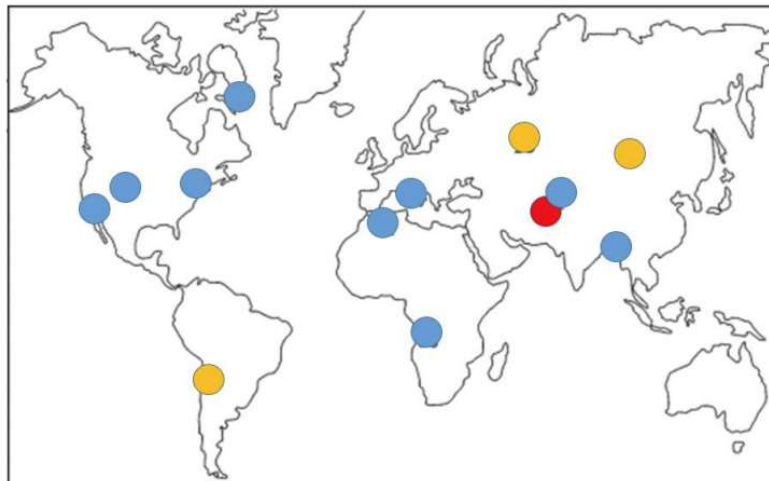
Az ókortól kezdve a középkori, valamint a reneszánsz és a flamand festők kedvelt kék festékanyaga volt az örölt lápisz lazuliból előállított ultramarin (Grassi et al 2004; Kanth & Singh 2019; Vasco et al. 2020) A 19. század derekára az ultramarin széleskörű felhasználásának köszönhetően a természetes pigmentforrások kimerülőben voltak. C. G. Gmelin 1828-ban publikálta az ultramarin mesterséges előállítására szolgáló eljárást (Gmelin, C.G. (1828)).

A lápisz lazuli vagy lazúrkő a természetben előforduló mélykék metamorf kőzet, amely a lelőhelyétől függően a szodalitcsoporthoz tartozó ásványokból *lazurit* $(\text{Na,Ca})_8(\text{SO}_4,\text{Cl,S})_2(\text{AlSiO}_4)_6$, *haiünye* $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$, *nozeán* $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_x\text{H}_2\text{O}$, *szodalit* $\text{Na}_4(\text{Al}_3\text{Si}_3)\text{O}_{12}\text{Cl}$, valamint *pirit* (FeS_2), *kalcit* (CaCO_3) és kisebb arányban *diopszid*, *wollasztonit* és egyéb járulékos ásványok különböző arányú keverékéből áll. (Re, A. 2012).

A lápisz lazuli szkarnosodott mészkövekben, dolomitokban, gránittal való érintkezés során, kontaktmetamorf folyamatok során keletkezik. A lápisz lazuli viszonylag kevés helyen található

meg a Földön, természetes körülmények között. Mindössze 13 lelőhelye ismert a világon. Ezek a következők (5.1. ábra): Badakhshan Afganisztánban, a Pamír hegység Tádzsikisztánban, a Bajkál-tó vidéke Szibériában, Burma (Mianmar), a Baffin-sziget Kanadában, az USA New York állambeli Edwards, az USA Wyoming-Colorado-Utah államokbeli Green River formáció, az USA Kalifornia állama, Chile, Angola Afrikában, az Atlasz-hegység Észak-Afrikában, a Vezúv környéki Latium Olaszországban, valamint az Urál-hegység Oroszországban (Wyart et al. 1981, Rosen 1988; Zöldföldi & Kasztovszky 2003, 2009, Re, A. 2012, Nöller et al. 2019). A régészeti leletek provenienciakutatását megkönnyíti, hogy a különböző lelőhelyekről származó lăpiss lazuli fő kémiai összetevői ujjlenyomat-szerűen jellemzőek a keletkezés helyére.

A fent felsorolt geológiai források közül Európa és a Közel-Kelet régészete szempontjából az afganisztáni nyersanyagoknak van a legnagyobb szerepe. Kisebb jelentőségű, alternatív nyersanyag lehetett még az ókorban a Pamír hegységből vagy a Bajkál-tó vidékéről, esetleg az Atlasz-hegységből vagy az Itáliából származó lăpiss lazuli. Ez utóbbi lelőhelyeken igen kis mennyiségben fordul elő, az előfordulás csupán ásványtani jelentőséggel bír, kitermelésre nem alkalmas. Óskori és ókori régészeti kutatások során az Újvilág (Chile, USA) lăpiss lazuli nyersanyaglelőhelyeit kizárhatjuk, viszont a hamisítványok felderítésében ezen lelőhelyek ismerete is szerepet játszhat.



5.1. ábra. Ismert lăpiss lazuli nyersanyaglelőhelyek: az afganisztáni lelőhely (pirossal jelölve) kiemelt jelentőségű az egyiptomi leletek szempontjából. A szintén általunk vizsgált uráli, bajkái és chilei lelőhelyek narancssárgával jelölve. (Zöldföldi et al. 2006 alapján)

A nehezen beszerezhető, drága lăpiss lazulit a történelem során gyakran helyettesítették a gyakrabban előforduló, ezért olcsóbb azurittal ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Hamar felismerték azonban az azurit kék festékként használatának a hátrányát: az azurit idővel malachittá ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) alakul, és kék színe zöldre változik (Desautels, P. E. 1991).

A Tübingeni Egyetemen Zöldföldi Judittal 2002-ben kezdtünk lápisz lazuli nyersanyagokat vizsgálni. Fő analitikai módszerként a tömbi elemösszetétel roncsolásmentes meghatározására alkalmas prompt-gamma aktivációs analízist választottuk. Kezdeti kutatásaink célja annak megállapítása volt, hogy a PGAA mennyire alkalmas a lápisz lazuli minták geológiai lelőhelyek szerinti elkülönítésére, melyek a jól mérhető ujjlenyomat-szerű geokémiai összetevők.

A PGAA-mérések mellett először a Szépművészeti Múzeum egyiptomi amulettjeinek 2022-es vizsgálata alkalmával használtunk kiegészítő vizsgálatként hordozható XRF-, hordozható közeli infravörös (near-IR – NIR) spektroszkópiai és Raman-spektroszkópiai technikákat, továbbá néhány tárgy felületét hordozható optikai mikroszkóppal is tanulmányoztuk (az eredményeket később ismertetem).



5.2.a-b. ábra. A lápisz lazuli amulettek összetételének meghatározására alkalmazott hordozható közeli infravörös (NIR) és Raman-spektroszkópiai készülékek.

A közeli infravörös (NIR) spektroszkópiai mérések során a mintáról a visszavert elektromágneses sugárzás ad molekuláris összetételi, ill. szerkezeti információt. A közeli infravörös színek hullámhossztartománya 900–2600 nm közötti, felbontása 4 cm^{-1} . Az általunk használt *ArcOptics Rocket* típusú hordozható készülék (5.2.a. ábra) behatolási mélysége néhány mm, a mérés nem igényel mintaelőkészítést, a NIR- és a Raman-spektroszkópiai vizsgálatok azonnali kvalitatív információt nyújtanak a leletek felszíni fázisösszetételéről (Sándor, Sz. 2022).

A közeli infravörös tartományban a molekularezgések felhangjai és kombinációi jelennek meg. Ezek a kombinációs és felharmonikus sávok jellemzően szélesek, a létrejövő spektrum összetett, így az egyes fázisoknak nehéz elkülöníteni a spektrális jellemzőit. A mérések során referenciaspektrumokhoz hasonlítjuk az ismeretlen minta spektrumát. Az összehasonlítás alapján csak félkvantitatív megállapításokat tehetünk, a pontos fázisösszetétel meghatározása NIR-spektroszkópiával nem lehetséges. Ezzel szemben a PGAA alkalmas a lápisz lazuli minták átlagos tömbi („bulk”) elemösszetételének kvantitatív meghatározására.

A Raman-spektroszkópia a minta molekuláinak rezgési és forgási állapotairól nyújt információt. Emellett a Raman-spektroszkópia által a kristályrács és a molekuláris szerkezet is tanulmányozható. A Raman-effektus során a mintára beeső fotonok többsége rugalmasan szóródik (Rayleigh-szórás), azonban egy kis százalékuk rugalmatlanul, ezt nevezzük Raman-szórásnak. A beeső foton energiája és a szétszórt foton energiája közötti különbséget Raman-eltolódásnak hívják. A mérésekhez *MIRA DS XTR (Metrohm)* típusú hordozható készüléket használtunk, 785 nm-es gerjesztő lézerrel (5.2.b. ábra). A Raman-spektrum hullámszámtartománya 400 és 2300 cm^{-1} között van. A közeli infravörös spektroszkópiához hasonlóan a Raman-spektroszkópiai eredményeket is referencia spektrumokhoz hasonlítottuk, ennek egy példája a 5.13. ábrán látható.

5.1. Különböző geológiai eredetű lápisz lazuli és egyéb hasonló nyersanyagok elkülönítése PGAA segítségével

2002 és 2023 között mintegy 150 lápisz lazuli anyagú geológiai és régészeti minta – néhány esetben más, hasonló megjelenésű kék pigment, ill. műtárgy – PGAA-mérését végeztük el. A provenienciavizsgálathoz kezdetben négy fő nyersanyaglelőhelyről – Afganisztánból, a Bajkál-tó vidékéről, az Urál vidékéről, valamint Chiléből –, továbbá 1 db, a Pamír-hegységből származó geológiai referenciamintához jutottunk hozzá, az 5.1. táblázat szerint.

Típus	Lelőhely	db
Afganisztán	Badakshan, Feyzabad, Pejnab, Naadan	41
Urál (Orosz 1)	Irkutsk, ?	7
Bajkál (Orosz 2)	?	13
Chile	?	4
Pamír, Tádzsikisztán	Koh I Lal	1

5.1. táblázat. Az általunk vizsgált lápisz lazuli geológiai referenciaminták lelőhelyei.

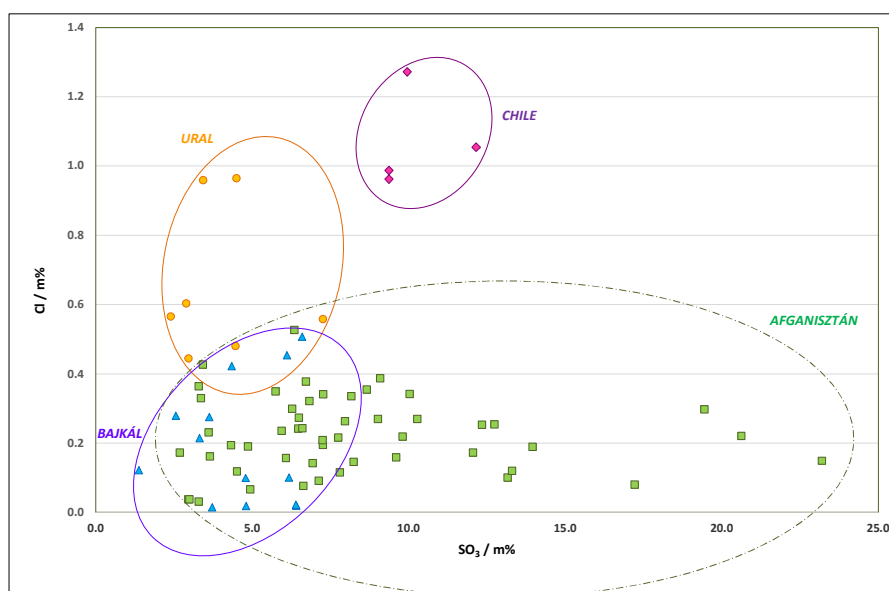
Kezdeti vizsgálataink szerint a PGAA-módszer alkalmas a különböző geológiai eredetű lápisz lazuli minták fő geokémiai összetevőinek – Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, H, S és Cl –, valamint a nyomelemek közül a B, Sm és Gd mennyiségi meghatározására. A fő geokémiai összetevőket oxidos – a változó vegyértékűeket Fe_2O_3 , MnO, ill. SO_3 – formában adtuk meg. Mivel a vizsgált minták sok esetben makroszkóposan is inhomogén összetételt mutattak, a mérések során lehetőség szerint a homogén, kék színű, főként lazuritot tartalmazó részeket sugároztuk be a neutronnyalábbal (lásd még: jelen dolgozat 24. oldal). Ellenőrző mérésekkel megmutattam, hogy az „eredeti” tömbi összetétel jól egyezik a porított és homogenizált minta összetételével (5.2. táblázat).

Minta	Lelőhely	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	SO ₃	Cl
ULL2 / 2574	Ural 2 - tömbi	46.1	11.3	0.11	0.019	11.9	20.7	5.54	0.26	0.52	2.96	0.445
LLU	Ural 2 - por	45.1	11.8	0.13	0.017	11.0	19.3	6.78	0.21	0.72	4.46	0.480
L1	Afganisztán 1- tömbi	45.2	13.4	0.84	0.019	9.7	13.7	8.65	0.75	0.57	6.92	0.142
1LLAF	Afganisztán 1 - por	45.2	12.4	1.64	0.023	10.7	13.3	7.89	1.37	0.54	6.47	0.242
BLL3	Bajkál 3- tömbi	48.6	10.4	0.22	0.019	12.6	17.1	4.73	2.29	0.56	3.31	0.214
LLB3	Bajkál 3 - por	47.0	12.8	0.12	0.018	10.6	14.5	6.09	3.20	0.84	4.34	0.422
CH2	Chile 2- tömbi	45.2	10.4	3.23	0.054	9.9	13.7	5.83	0.50	0.84	9.36	0.987
CHP	Chile - por	44.1	9.5	4.06	0.051	11.5	13.3	5.59	0.45	1.05	9.36	0.962

5.2. táblázat. Tömbi és por formájú uráli, afganisztáni, bajkáli és chilei lápisz lazuli geológiai minták PGAA-val mért összetétele.

Az uráli, bajkáli és chilei geológiai minták pontos lelőhelyei nem voltak számunkra ismertek. Lelőhely szempontjából és a minták számát tekintve a legnagyobb változatosságot – ennek következtében a legnagyobb összetételbeli szórást is – az afganisztáni minták mutatták.

A provenienciavizsgálathoz a fő alkotók szerinti két- és háromváltozós diagramokat készítettem és megvizsgáltam, hogy elkülöníthetők-e a vizsgált fő nyersanyagcsoportok. A vizsgált elempárok közül a S–Cl bizonyult a leginkább diszkriminatívnek (5.3. ábra).



5.3. ábra. Az általunk vizsgált lápisz lazuli minták csoportosítása a PGAA-val mért klór- és kéntartalom szerint.

A mintegy 70 geológiai referenciaminta adataiból készült ábrából látható, hogy a fő lelőhelyek közül a chilei egyértelműen elkülönül a másik háromtól, elsősorban a minták nagy, 0,96–1,27 m% klórtartalma következtében. A chilei minták kéntartalma 9,36–12,15 m% tartományban változik.

Az uráli minták kevésbé szignifikánsan, de viszonylag jól elkülönülnek a bajkáli és afganisztáni mintáktól, viszonylag nagy, 0,44–0,96 m% klórtartalmuk következtében. Sajnos az afganisztáni minták részben átfednek a bajkáli mintákkal, mindkét típus klórtartalma 0,015–

0,51 m% tartományba esik. Míg azonban a bajkái minták kéntartalma szűkebb, 1,4–6,4 m% SO₃ tartományba esik, az afganisztáni minták kéntartalma – feltehetően a több lelőhely miatt – nagyobb szórást mutat, 2,96 m% és 23,2 m% értéket vesz fel.

A SO₃–Cl diagrammal ellentétben a Cl–Fe₂O₃, Cl–Na₂O, SO₃–K₂O és Cl–CaO diagramok nem mutattak ilyen jó diszkriminációt, ezért ezeket nem mutatjuk be a dolgozatban. Hasonlóan nem tudtunk szignifikáns információt nyerni a főkomponens analízis (PCA) eredményeiből sem (Zöldföldi et al. 2011.)

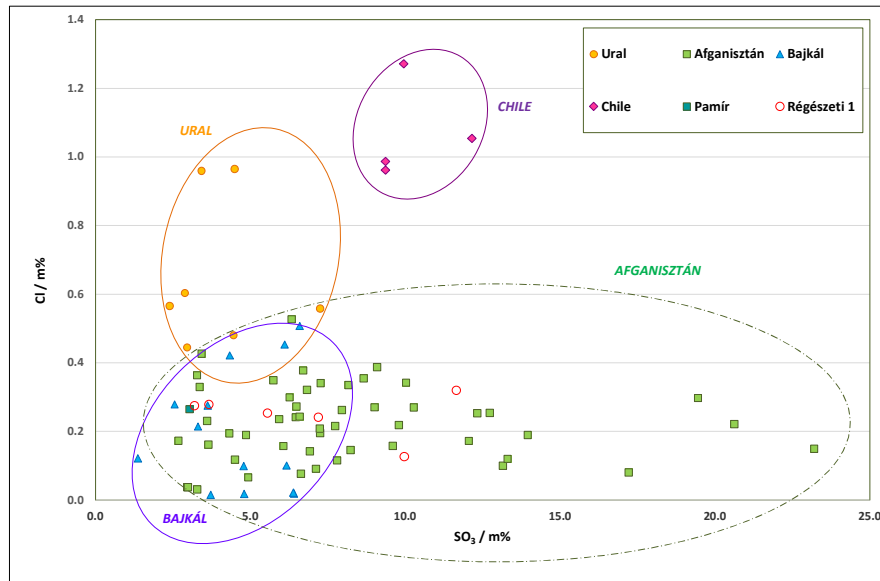
5.2. Lápisz lazuliból készült szíriai, római és egyiptomi régészeti leletek nyersanyag eredetének vizsgálata

A nyersanyag típusokra vonatkozó alapadatok felvételét követően hozzákezdünk régészeti leletek provenienciavizsgálatához. 2010-ben és 2012-ben a mai Szíria területén, Damaszkusztól 180 km-re feltárt, 3500 éves Qatna városából származó leleteket vizsgáltunk. Egy 2002-es ásatás során feltárt, addig bolygatatlan királyi sírból páratlan gazdagságú leletanyag került elő, amely nagy számban tartalmazott féldrágakő – köztük lápisz lazuli – ékszereket (Al-Maqdisi et al. 2003; Pfälzner 2004). Az ásatásról előkerült néhány lápisz lazuli lelet fotója a 5.4. ábrán látható. Sajnos az értékes leletek Budapestre szállítása nem volt megvalósítható, így csak néhány kisebb töredékmintát tudtunk vizsgálni.



5.4. ábra. A qatnai (Szíria) ásatáson előkerült néhány lápisz lazuli lelet fotója. (Zöldföldi, J. 2011.)

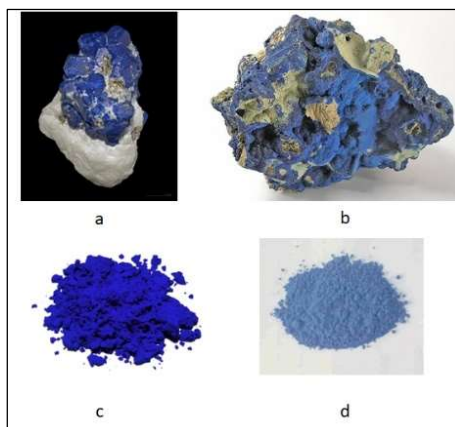
A tárgyak nyersanyag eredetére vonatkozóan, az ókorban kereskedelmi céllal megtehető távolságokat figyelembe véve, ésszerű feltételezésként az afganisztáni, esetleg a tádzsikisztáni (Pamír-hegység) forrás jöhet szóba. Az általunk vizsgált mintegy 10 régészeti lelettöredék és a nyersanyagminták összetételének összehasonlítását az 5.5. ábrán mutatjuk.



5.5. ábra. Lápisz lazuli geológiai referenciaminták és régészeti leletek összehasonlítása a PGAA-val mért klór- és kéntartalom alapján.

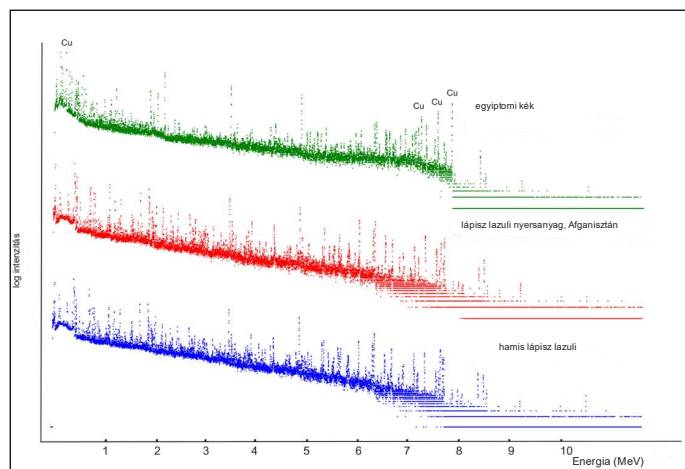
A leginkább diszkriminatív S és Cl mennyisége alapján a Qatnából származó régészeti leletek nagy valószínűséggel afganisztáni lápisz lazuliból készültek. Bár a Pamírból csak egyetlen nyersanyagmintát tudtunk vizsgálni, egyéb összetevői alapján – igen kis titántartalom (0,051 m% TiO₂) és vastartalom (0,12 m% Fe₂O₃) a pamíri eredetet ki tudtuk zárni.

A lápisz lazuli régészeti leletek összetétel-vizsgálata során néhány esetben azonosítottunk látszatra lápisz lazulinak tűnő, ám összetétele alapján más anyagú tárgyakkal. A művészettörténetben ismert, hogy az értékes lápisz lazulit (lazuritot) sokszor az olcsóbb, könnyebben elérhető azurittal (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), vagy a mesterségesen előállított ún. „egyiptomi kékkel” (cuprorivait: CaCuSi₄O₁₀) helyettesítették (Kovalev et al. 2023). A 5.6.a-d. felvételeken bemutatjuk a lazuritot, az azuritot, a mesterséges ultramarint és az egyiptomi kéket.



5.6.a-d. ábra. A lazurit (a), azurit (b), ultramarin (c) és egyiptomi kék (d) fotója. Forrás: Wikipédia.

Bár eltérő makroszkópos tulajdonságuk alapján is látszik a közöttük lévő különbség, elemösszetételük alapján jól megkülönböztethető a lazurit az azurittól, ill. a lápisz lazuli az egyiptomi kéktől. Az azurit és az egyiptomi kék jellemzően nagy mennyiségben rezet tartalmaz, amely a lápisz lazuliban nem mérhető. Ez a különbség kvalitatíve is azonnal látható a prompt-gamma spektrumokból. Az 5.7. ábrán egy egyiptomi kék, egy természetes lápisz lazuli, és egy „hamis” lápisz lazuli (mesterséges ultramarin) minta prompt-gamma spektrumát hasonlítom össze. Az utóbbi kettő PGAA-val nem különböztethető meg, mivel ugyanazokat a fő kémiai összetevőket tartalmazza, az egyiptomi kék PGAA-spektrumában azonban jól láthatók a Cu-vonalak (Kasztovszky, Zs. 2011).



5.7. ábra. Egyiptomi kék, természetes lápisz lazuli, és „hamis” lápisz lazuli (mesterséges ultramarin) minta prompt-gamma spektruma. (Kasztovszky, Zs. 2011).

Hasonló eredményre jutott Káli György is, aki a Budapesti Neutron Centrumban repülési idő neutron-diffrakcióval (TOF-ND) hasonlította össze a lápisz lazuli, az egyiptomi kék, és a szodalit szerkezetét (Kasztovszky, Zs. 2011).

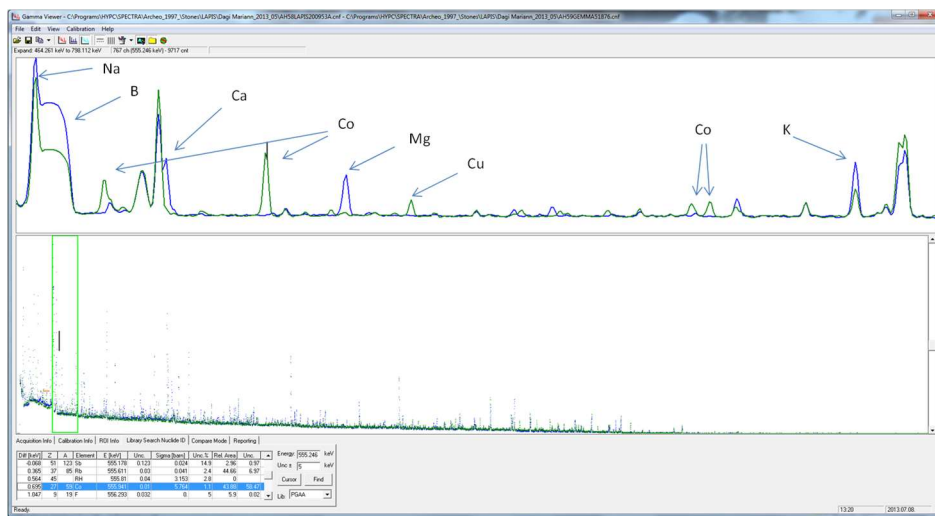
A Szépművészeti Múzeum Antik Gyűjteményéből Dági Marianna megkeresése nyomán 2013-ban, prompt-gamma aktivációs analízissel és neutrontdiffrakcióval vizsgáltunk két római gemmát, leltári számuk 2009.53.A és 51.876. A vizsgálat célja volt annak eldöntése, hogy a gemmák lápisz lazuliból készültek-e. (Kasztovszky et al. 2013)

A PGAA mérések alapján a két minta elemösszetétele jelentősen eltért egymástól (5.3. táblázat). Látható, hogy jelentős eltérések mutatkoztak a két minta Si, Al, Mn, Fe, Co, Cu, Mg, Ca, H, C (CO₃)-tartalmában. A valódi lápisz lazuli gemma fotója az 5.8. ábrán látható.



5.8. ábra. Lápisz lazuliból készült római gemma a Szépművészeti Múzeum Antik Gyűjteményéből (lt.sz. SzM 51.876).

A mért mennyiségi eltérések már a PGAA-spektrumok kvalitatív elemzésekor is láthatóvá váltak (5.9. ábra).



5.9. ábra. A Szépművészeti Múzeum lápisz lazuli (kék vonal) és a nem lápisz lazuli (zöld vonal) gemmái PGAA spektrumának kvalitatív összehasonlítása. (Kasztovszky et al. 2013)

	Lápisz gemma		Nem lápisz gemma	
Főelem	Konc. / m%	Abs. hiba / +/-	Konc. / m%	Abs. hiba / +/-
SiO ₂	45,0	0,7	85,6	0,3
TiO ₂	0,023	0,001	0,077	0,003
Al ₂ O ₃	8,6	0,2	0,88	0,05
MnO	0,054	0,002	0,41	0,01
Fe ₂ O ₃	0,41	0,01	1,15	0,04
CoO	<k.h.		0,41	0,01
CuO	<k.h.		1,29	0,04
MgO	12,0	0,5	0,96	0,05
CaO	15,9	0,4	1,8	0,1
Na ₂ O	3,00	0,07	5,84	0,01
K ₂ O	0,94	0,02	0,63	0,02
H ₂ O	1,43	0,02	0,22	0,01
CO ₂	10,7	1,0	<k.h.	
SO ₃	1,77	0,05	0,30	0,02
Cl	0,168	0,003	0,45	0,01
Nyomelem	Konc. / ppm	Abs. hiba / +/-	Konc. / ppm	Abs. hiba / +/-
B	40,3	0,6	29,5	0,5
Nd	8,9	1,4	10	1,1
Sm	0,33	0,01	0,69	0,05
Gd	0,24	0,01	0,50	0,05

5.3. táblázat. A Szépművészeti Múzeum két római gemmájának PGAA-val mért összetétele. (Kasztovszky et al. 2013)

A TOF-ND-vizsgálatok szintén kimutatták a két gemma anyagának a különbségét. Míg az első minta diffrakciós spektruma megegyezett az afganisztáni lápisz lazuli spektrumával, a második minta a neutrodiffrakciós mérések alapján főként kvarcból áll, feltehetően tökéletlenül megolvasztott (üvegszerű) kvarc vagy üvegolvadékkal összeragasztott kvarcpor.

2021–2022-ben a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteményétől Liptay Éva megkeresésére 30 db kisméretű amulettet vizsgáltunk. Régészeti háttérismeretek alapján azt feltételeztük, hogy a nyersanyagok az ókori Közel-Keleten legnépszerűbb és legismertebb afganisztáni bányákból származtak. A kutatás Zöldföldi Judit IPERION HS mérési pályázatához és Sándor Szende fizika MSc szakos hallgató TDK-dolgozatához kapcsolódik.

Az ókori egyiptomi amulettek állatokat, isteneket, isteni jelképeket vagy miniatűr tárgyakat is formázhattak. Az 5.10. ábrán látható néhány jellegzetes amulett. Az amulettek legtöbbször

sólyom, keselyű, szem, napkorong, szív, vagy más istenség motívumát ábrázolták. A tárgyak ~1–4 cm méretűek és ~0,45–4,83 g tömegűek voltak, méretüket tekintve optimálisak PGAA-mérésre. Az amulettek feltételezhetően lápisz lazuliból készültek. Az általánosan elfogadott régészeti elmélet szerint az egyiptomi lápisz lazuli tárgyak nyersanyaga Afganisztánból, Badakshanból származik, de nem zárható ki a pakisztáni, tádzsikisztáni, sőt a bajkái eredet sem. A vizsgálatok célja a nyersanyag eredetének, vagyis a tárgyak provenienciájának a meghatározása volt.

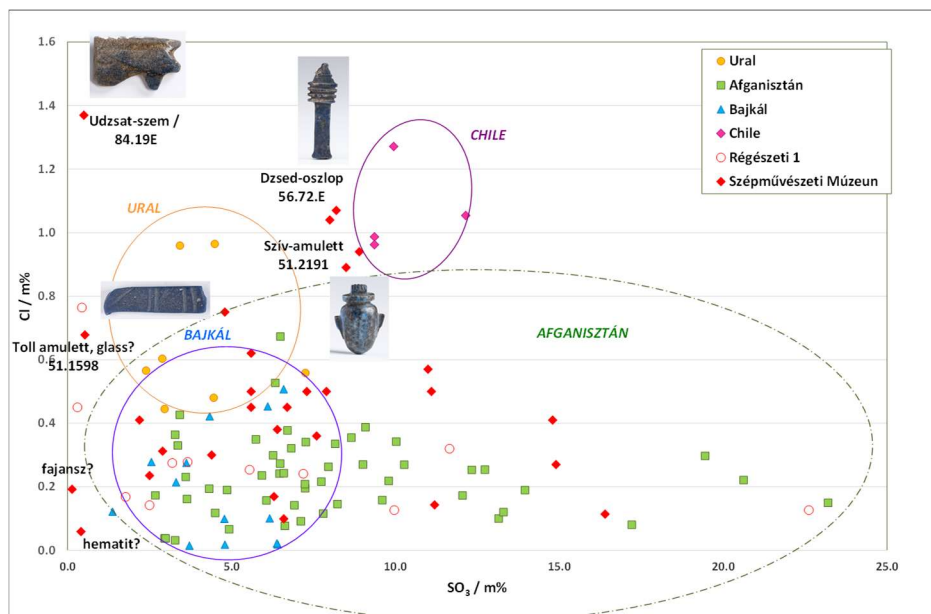
Egy tárgy mind méretében, mind szabad szemmel megkülönböztethető anyagában kivételt képezett. Az ún. Amon-fej koronával, amely szemmel láthatóan nem lápisz lazuliból készült, ennek mérete ~5 cm, súlya ~96 g volt.



5.10. ábra. Néhány PGAA-val vizsgált jellegzetes amulett típus a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteményéből.

Az egyiptomi amulettek nyersanyag eredetének meghatározásához a tárgyak tömbi („bulk”) összetételét PGAA-módszerrel mértük. Korábbi ismereteink szerint a fenti összetevők közül a kén, klór- és vastartalom alapján lehet a legjobban elkülöníteni az egyes nyersanyaglelőhelyekről származó mintákat (Zöldföldi et al. 2004). Ezen túlmenően azt is megvizsgáltuk, hogy az amulettek valóban lápisz lazuliból készültek-e.

Az 5.11. ábrán látható 27, feltételezhetően lápisz lazuliból készült egyiptomi amulett lelet kén- és klórtartalom szerinti összehasonlítását láthatjuk a korábbi nyersanyagminták adataival (Zöldföldi et al. 2004). A nyersanyag-referenciák korábbi mérése alapján az afganisztáni lelőhely jellegzetessége a széles határok között mozgó kén- és klórtartalom. A minták közül az 51.469, 51.2590, 51.491, 51.1702, és 51.481 leltári számú amulett a várakozásainknak megfelelően egyértelműen ide sorolható.

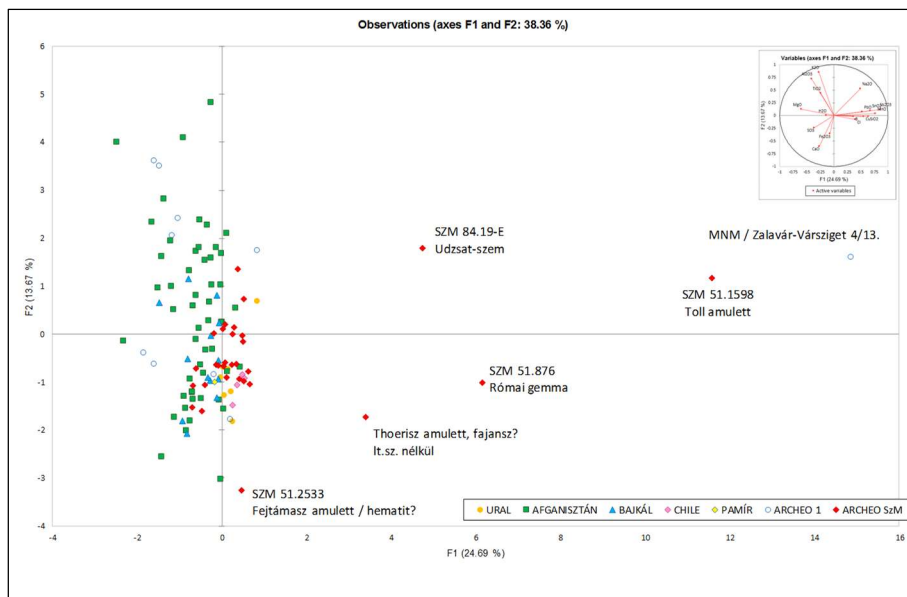


5.11. ábra. A Szépművészeti Múzeum amulettjeinek klór- és kéntartalma, összehasonlítva a geológiai referenciamintákkal. A műtárgyakat piros négyzettel jelöltük. (Sándor, Sz. 2022)

A leletek egy másik csoportja (51.1716, 1.2495, 51.504, 51.2637, 51.464, 51.466 lt.sz.) esetén a mérési adatok alapján nem határozható meg egyértelműen a nyersanyag származási helye, az afganisztáni eredeten kívül elvileg a bajkáli vagy az uráli eredetet sem zárhatjuk ki.

Külön figyelmet érdemelnek a bizonyítottan lápisz lazuliktól különböző, feltehetően más anyagú leletek. Ezek közül az 51.2191-es leltári számmal rendelkező mintát kétszer is mértük a PGAA-berendezéssel, eltérő mérési időt alkalmazva. Az 5.11. ábrán látható, hogy ugyanazon mintán végzett két mérés eredménye hibán belül megegyezik, vagyis a PGAA-módszer eredményei jól reprodukálhatók.

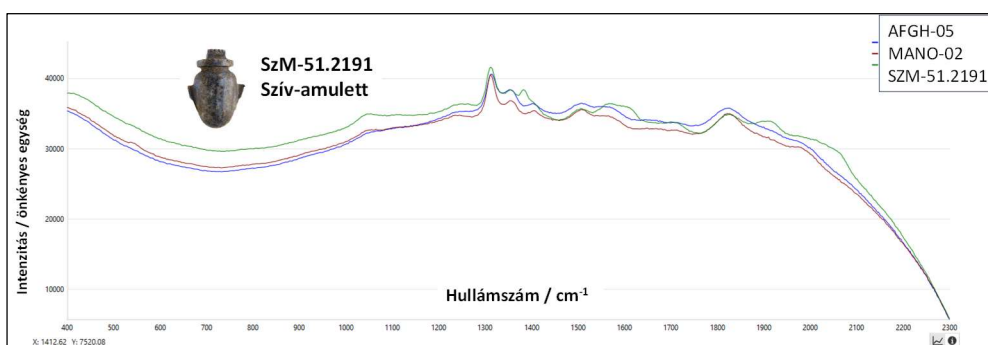
Az egyiptomi amulettek nyersanyagainak jobb elkülönítése érdekében főkomponens analízist végeztem a minták PGAA-val mért összetétel adatain.



5.12. ábra. A PGAA-val mért lápisz lazuli geológiai minták és az egyiptomi amulettek főkomponens analízise.

A főkomponens analízis eredménye az 5.12. ábrán látható. Ezzel a módszerrel sem sikerült lényegesen jobb eredményt elérni a különböző lelőhelyek elkülönítésében. A nem lápisz lazuli minták jól láthatóan különböznek a többitől, a többi minta esetén azonban nem figyelhető meg a minták nyersanyaglelőhelyek szerinti szignifikáns elkülönülése. A főkomponensekben legnagyobb súllyal szereplő összetevők a 5.12.b. ábrán láthatóak. A CaO, a SO₃, SiO₂ adatok mutatják a legnagyobb szignifikanciát a minták esetén. A kiegészítő NIR- és Raman-spektroszkópiai mérések néhány eredményét az alábbiakban ismertetem.

Az 5.13. ábrán a viszonylag nagy klórtartalmú Szív-amulett (lt.sz. SzM 51.2191) Raman-spektrumát hasonlítom össze két afganisztáni eredetű geológiai lápisz-lazuli mintával (AFGH-05 és MANO-02). A Raman-mérések alapján a Szív-amulett afganisztáni lápisz lazuliból készült. (Sándor, Sz. 2022)



5.13. ábra. Két lápisz lazuli referencia minta és régészeti lelet Raman-spektruma. (Sándor, Sz. 2022, © Zöldföldi)

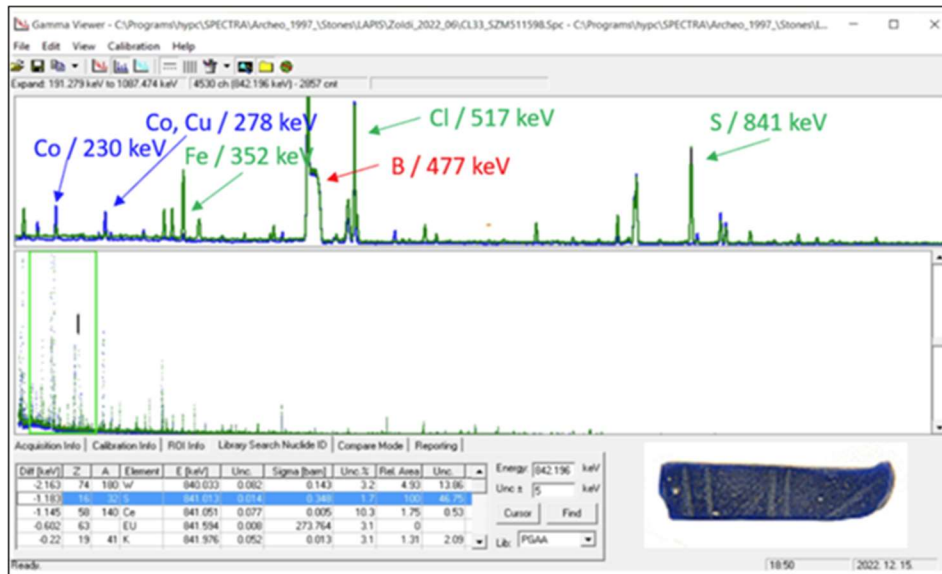
5.2.1. Különleges anyagú egyiptomi amulettek

Toll amulett (ltsz. SzM 51.1598) és Udzsat-szem (ltsz. SzM 84.19-E)

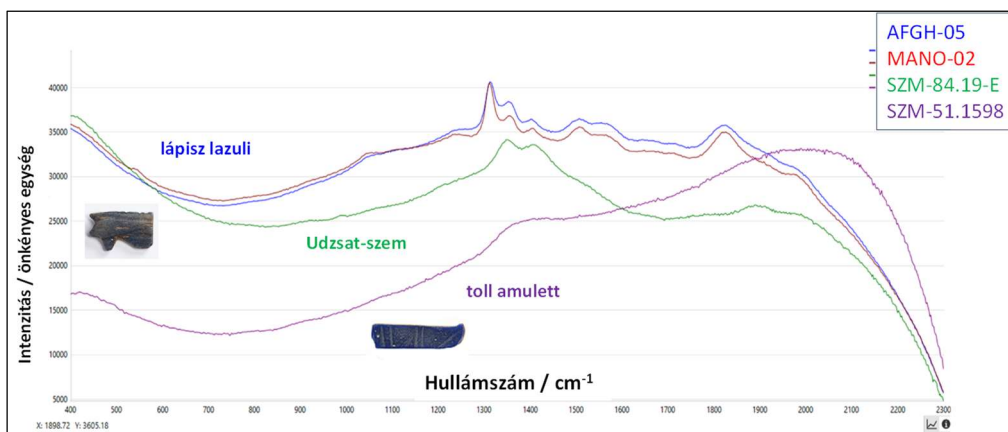
A PGAA-elemzések alapján a toll amulett kis kéntartalommal és nagy klórtartalommal jellemezhető, ezen kívül pedig olyan elemeket is tartalmaz, amelyeket a lápisz lazuli geológiai és régészeti minták nem: található benne kobalt, réz és nagy mennyiségű ólom is (lásd 5.4 táblázat).

A Gamma Viewer programmal grafikusán is összehasonlítottuk a toll amulett PGAA-spektrumát (kékkkel jelölve) egy bizonyosan lápisz lazuli anyagú minta spektrumával (zölddel jelölve) (5.14. ábra). A két minta közötti különbséget jól mutatják pl. a réz, kobalt (278 keV), ill. az ábrán nem látható ólom (7368 keV) vonalai a toll amulett spektrumában. Ezen túlmenően a toll amulett spektrumában nem található magnéziumvonalak, ami a lápisz lazuli egyik fő alkotóeleme. A főelemek, valamint a Co és Cu PGAA-val mért koncentrációértékei (5.4. táblázat) arra utalnak, hogy ez a műtárgy feltehetően üvegből készült. A toll amulett 5.151. ábrán látható, lápiszoktól eltérő Raman-spektruma a fluoreszcencia jelensége miatt nem mutat jellegzetes Raman-sávokat.

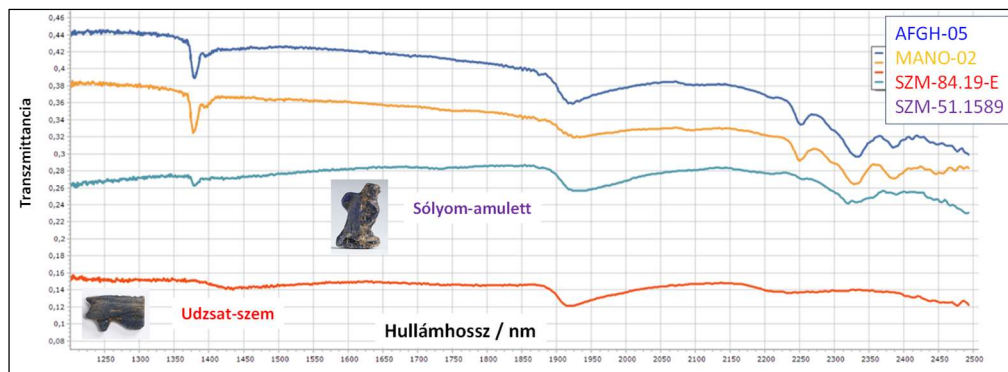
Az egyiptomi amulettek közül az Udzsat-szem klórtartalmát találtuk a legnagyobbak. A minta Raman-spektruma (5.15. ábra, zöld vonal) és NIR-spektruma (5.16. ábra, piros vonal) kvalitatíve mutatja a lápisz lazuli jellegzetességeit, de a lápisz lazulira jellemző sávok nem annyira hangsúlyozottak. A nagy klórtartalom ismeretében feltételezzük, hogy a minta nagymértékű mállottsága okozza a Raman- és NIR-spektrumok torzulását.



5.14. ábra. A toll amulett (ltsz. 51.1598 – kék spektrumrajz) és egy lápisz lazuli (ltsz. 51.491 – zöld spektrumrajz) PGAA-spektrumának összehasonlítása.



5.15. ábra. Két afganisztáni geológiai lápisz lazuli minta és két eltérő anyagú régészeti lelet Raman-spektruma: Udzsat-szem (ltsz. SzM 84.19-E) zölddel jelölve, és toll amulett (ltsz. SzM 51.1598) lilával jelölve. (Sándor, Sz. 2022, © Zöldföldi nyomán)



5.16. ábra. Két afganisztáni lápisz lazuli geológiai, egy lápisz lazuli régészeti minta (Sólyom-amulett – SzM 51.1589) és az eltérő anyagú Udzsat-szem (ltsz. SzM 84.19-E) NIR-spektruma. (Sándor, Sz. 2022, © Zöldföldi nyomán)

	Thot amulett SzM 51.466		Toll amulett SzM 51.1598		Thoerisz amulett		Amon-fej SzM 2019.15E	
	Konc. / m%	Abs. unc. / ±	Konc. / m%	Abs. unc. / ±	Konc. / m%	Abs. unc. / ±	Konc. / m%	Abs. unc. / ±
SiO ₂	44,2	0,7	58,5	0,9	94,1	0,2	30,6	0,6
TiO ₂	0,34	0,01	0,13	0,01	0,044	0,002	0,012	0,002
Al ₂ O ₃	10,2	0,2	1,80	0,1	<k.h.		20,0	0,4
Fe ₂ O _{3t}	1,63	0,05	1,65	0,05	<k.h.		6,7	0,2
MnO	0,121	0,04	0,37	0,01	0,01	0,001	0,103	0,003
MgO	12,5	0,6	<k.h.	-	<k.h.	-	28,0	0,5
CaO	16,1	0,4	3,8	0,1	0,96	0,03	<k.h.	
Na ₂ O	5,4	0,1	14,0	0,4	0,170	0,006	<k.h.	
K ₂ O	1,56	0,04	0,62	0,02	0,086	0,004	<k.h.	
H ₂ O	0,69	0,02	0,22	0,01	2,9	0,2	12,7	0,2
SO ₃	6,2	0,1	0,53	0,05	<k.h.	-	<k.h.	
Cl	0,167	0,03	0,68	0,02	0,199	0,005	0,0013	0,0003
CoO	<k.h.	-	0,22	0,01	<k.h.	-	<k.h.	
NiO	<k.h.		<k.h.		<k.h.		0,141	0,007
CuO	<k.h.	-	0,36	0,01	1,5	0,1	<k.h.	
Sb ₂ O ₃	<k.h.	-	2,6	0,1	<k.h.	-	<k.h.	
PbO	<k.h.	-	14,5	0,9	<k.h.	-	<k.h.	

5.4. táblázat. Egy lápisz lazuli amulett (lt.sz. SzM 51.466), a Toll amulett (lt.sz. SzM 51.1598) – feltételezett üvegpasztá –, egy Thoerisz amulett (lt.sz. nélkül) – feltételezett ún. „egyiptomi fajansz” –, és az Amon-fej – feltételezett szerpentinit – PGAA-val mért összetétele.

Thoerisz amulett



5.17.a-b. ábra. A Thoerisz amulett (eltári szám nélkül) a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteményéből a PGAA-mérést megelőzően (a), a mintatartó keretben (b).

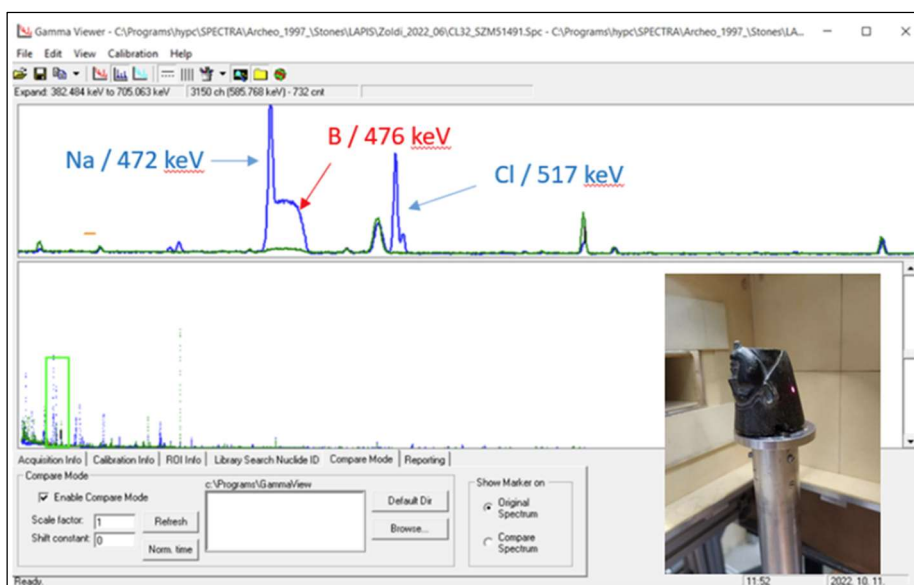
A Thoerisz amulett jellegzetes motívumot, egy kétlábon álló oroslánfejű istenséget ábrázol. Zöldeskék színű anyaga ránézésre is jól megkülönböztethető a lápisz lazulitól (5.17.a-b. ábra).

PGAA-mérések alapján megállapítottam, hogy anyaga 94,1 m% SiO₂, H₂O-tartalma magasabb, mint a lápisz lazulikra jellemző mennyiség, az összes többi főelem (TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O) koncentrációja szignifikánsan alacsonyabb a lápiszokra jellemző értéknél, ezen felül 1,5 m% CuO-t is tartalmaz (5.4. táblázat). A fenti összetétel igazolja azt a feltevést, hogy a Thoerisz amulett ún. egyiptomi fajanszból, azaz magas hőmérsékleten kiégetéssel szinterelt kvarcból (homokból) készült kerámia, amelyhez színezékként rezet adagoltak. (Nicholson et al. 2000).

Amon-fej (ltsz. SzM 2019.15-E)

Az ún. Amon-fej PGAA-mérését a NIPS-NORMA-mérőhelyen végeztük, ugyanis ez a lelet nagyobb méretű az amuletteknél. Ennél a leletnél optikai vizsgálat (szemrevételezés), valamint az előzetes Raman-spektroszkópiai mérések alapján azt vártuk, hogy valamilyen lápisz lazulitól eltérő anyagú kőzetből készült.

A lelet PGAA-spektrumát grafikusan is összehasonlítottuk egy lápisz lazuli spektrummal (5.18. ábra). A zölddel jelölt Amon-fej spektrumon nem található nátrium, illetve a háttér meghaladó bór és klór csúcs, mint a kézzel jelölt lápisz lazuli esetén. Az Amon-fej spektrumában 476 keV-nél nem látható a kiszélesedő bór csúcs, a bór csúcson 472 keV-nél lévő nátrium csúcs, valamint az 517 keV-es klór csúcs sem. A PGAA-elemzések – elsősorban a mért nagy Al-, Fe- és Mg-tartalom – megerősítették a feltevést, hogy ez a lelet szerpentinitből készült (5.4. táblázat).



5.18. ábra. Amon-fej (zölddel jelölve) és jellegzetes lápisz lazuli (kézzel jelölve) spektrum összehasonlítása.

Kutatásaink eredményeit összefoglalva, a PGAA alkalmas lápisz lazuli anyagú régészeti és geológiai minták fő geokémiai összetevőinek mennyiségi meghatározására. A NIR-, a Raman-, és a PGAA-spektroszkópiai adatok is megbízhatóan igazolták a lápisz lazulitól szabad szemmel is eltérőnek mutatkozó, más nyersanyagból készült tárgyak különbözőségét.

A lehetséges nyersanyaglelőhelyek azonosítása a rendelkezésre álló adatok alapján sok esetben nem egyértelmű, mivel a régészetileg feltételezett afganisztáni és bajkáli nyersanyagforrások a mért összetevők alapján nem különülnek el egymástól szignifikánsan.

A nyersanyaglelőhelyek azonosítását (provenienciaanalízist) a jövőben további régészeti tárgyak, ill. referencia minták mérésével, ill. a meglévő adatbázis további statisztikai elemzésével kívánjuk pontosítani.

A lápisz lazuli minták mellett kísérleti jelleggel zöldes színű variszcit (hidratált alumínium-foszfát: $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) féldrágakő minták provenienciakutatásához is végeztünk PGAA próbaméréseket (Zöldföldi et al. 2011c).

VI. fejezet

6. Üvegek archeometriai vizsgálata

Az eddig tárgyalt természetes eredetű, ásványokból, kőzetekből álló anyagokkal ellentétben 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 származnak (Schuler, F. 1959, Goffer, Z. 1980, Wedepohl et al. 2011). A Kr. e. 15–7. századból a Közel-Keleten (Egyiptomban, Szíriában, Mezopotámiában) már magas színvonalú, tudatos üvegyártás folyt (Sayre & Smith 1961), de a Kr. e. 10. században Kínában is megjelent az üvegyártás (Henderson et al. 2018). Az üvegtárgyak készítésének első virágkora a Római Birodalom fennállása alatt volt.

Az üvegek mesterséges előállítása (az olvadék lehülése kristályosodás, az ún. vitrifikáció nélkül) az obszidiánok (vulkáni üvegek) természetes keletkezéséhez nagyon hasonló folyamat. Az üveget szilikátolvadék gyors hűtésével állítják elő. A gyors hűtés következtében az üvegben nincs idő hosszútávú rendezettséget mutató kristályos szerkezet kialakulására, ezért az üveg ún. „röntgenamorf” szerkezetű, rövidtávú rendezettséget mutat. Az üveg fő összetevője a „hálózataalkotó” (network former) SiO_2 , amelynek természetes forrása a kvarchomok és a tört kvarc. További az üvegyártáskor hálózataalkotóként, ill. hálózatmódosítóként a különböző műhelyekben ólmot (PbO), a modern korban bórt (B_2O_3) és foszfort (P_2O_5) adagoltak a nyersanyaghoz. Az üvegszerkezet stabilizálására kalciumot (CaO) és magnéziumot (MgO) adnak.

A tiszta kvarc olvadáspontja 1700 °C körül van, amely túl magas érték ahhoz, hogy lehetővé tegye az üveg előállítását a korai történelmi korokban. Alkáliatartalmú folyósítók hozzáadásával azonban a kvarc (homok) olvadáspontja jelentősen, mintegy $1000\text{–}1200\text{ °C}$ -ra csökkenthető, amely hőmérséklet már elérhető volt az őskori-órkori technikákkal is (Fórizs I., 2008, Artioli, G. 2010). A hozzáadott nátrium (és kálium) – amelynek a természetes forrása a növényi hamu vagy a sziksó (natúr szóda) volt – ún. „folyósítóanyagként” funkcionált, azaz fontos szerepe volt, hogy az üvegyártáskor az üveg olvadási hőmérsékletét csökkentse (Goffer, Z. V. 1980, Henderson 1985). További folyósító adalékként a középkortól kezdve fahamut és ólmot is alkalmaztak. Az üvegekészítés hajnalán természetesen az összetevőket nem állandó recept szerint, nagy pontossággal, hanem meglehetősen ad hoc módon adagolták. A későbbi

korokban, az egyre bőségesebb gyártási tapasztalatok rendelkezésre állásával párhuzamosan egyre precízebb, egy-egy korszakra, műhelyre jellemző receptúrák alakultak ki.

A fentiek alapján a fő összetevők mennyisége szerint a régészeti-történelmi üvegek ún. alaptípusokba sorolhatók, amely alaptípusok egy-egy korszakra, ill. területre (készítési központra) jellemzőek (6.1. táblázat). (Artioli, G. 2010). A római és az egyiptomi üvegek az ún. LMG, kis Mg-tartalmú, nagy Na- és Ca-tartalmú (0–1 m% MgO, 13–20 m% Na₂O, 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% K₂O) az ún. LMHK bronzkori, valamint a középkori európai HKEG (2–14 m% K₂O) és HLEG (3–10 m% K₂O) üveg, míg az ún. „kevert alkáli” üveg – angolul „mixed alkali glass” – változó arányban tartalmaz nátriumot és káliumot (Wedepohl et al. 2011).

Az ún. „facon de Venise” üveg (velencei stílusú üveg, amelynek több változata ismert, pl. a „cristallo”) a 16. században jutott el Velencéből (Muránóból) Nyugat-Európába, a Németalföldre és Angliába. A velencei mesterek kezdetben nagy Na- és kis K-tartalmú levantei hamut használtak ennek az üvegtípusnak az előállításához, később Nyugat-Európában már a nagyobb K-tartalmú változatot is előállították (De Raedt et al. 1999, Cagno et al. 2012).

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

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

6.1. táblázat. A különböző régészeti üvegtípusok elnevezése és jellemző összetevői. Vastag betűvel a karakterizálásra alkalmas összetevők, Artioli, G. 2010 nyomán (*Artioli, G. 2010; **Cagno et al. 2012). 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, színezní vagy akár színteleníteni a nyersanyagot (Pinakidou et al. 2020).

Az egyes színváltozatok elkészítéséhez felhasználható fémeket, Zvi Goffer nyomán az alábbi táblázatban foglaljuk össze (6.2. táblázat) (Goffer, Z. 1980).

Az üveg színe	A színező fém összetevő	Az előállítás kémiai környezete
Fekete	Mn ²⁺ , Cu ⁺	reduktív
Vörös	Cu ⁺ , Au	reduktív
Rózsaszín	Mn ⁴⁺	oxidatív
Sárga	U ⁴⁺ Cd ²⁺	oxidatív reduktív
Zöld	Cu ²⁺ Fe ²⁺ Cr ³⁺	oxidatív reduktív oxidatív
Kék	Cu ²⁺ Co ²⁺	oxidatív reduktív
Ibolya	Mn ³⁺	reduktív
Színtelen	Mn, Sb	

6.2. táblázat. A leggyakoribb üvegszínező és színtelenítő adalékanyagok. (Goffer Z. 1980 nyomán)

A régészeti üvegek fent ismertetett kémiai jellemzőiből következik, hogy a régészeti leletek fő- és mellék-, ill. nyomelem-összetételének meghatározásával szerencsés esetben azonosíthatjuk a korabeli receptúrákat, és ezeken keresztül a műhelyeket, korszakokat is. A folyósítóanyag fajtája például alapvetően meghatározza, hogy tengeri növények hamujának vagy natúr szódának felhasználásával készült nátriumüvegről vagy erdei növények hamujának felhasználásával készült káliumüvegről van-e szó.

A PGAA-mérések szempontból az üveg összetételét tekintve homogénnek tekinthető. Amennyiben a régészeti leletek összetételének mérését nem zavarja a tárgy felületén jelen lévő mállási réteg, a jellemző kémiai összetétel meghatározására egyaránt alkalmazható felületi analitikai módszer, pl. XRF (Polikreti et al. 2011), PIXE (Constantinescu et al. 2018), lézeralációs ICP-MS (Wagner et al. 2012), valamint térfogati („bulk”) analitikai módszer, pl. PGAA. Amennyiben a régészeti üvegtárgy felületén valamilyen mállásból vagy egyéb szennyeződésből származó réteg figyelhető meg, amelyet a vizsgálatot megelőzően nem távolítottak el restaurátor szakemberek, a reprezentatív kémiai összetétel meghatározására kizárólag roncsolásmentes tömbi analitikai módszer alkalmazható. Meg kell említenünk továbbá az üvegtárgyaknál megfigyelhető kilúgozódás (angolul *leaching*) jelenségét (Carron et al. 2015; Majérus et al. 2020), amely a tárgy felszínének a közelében az alkália-és a H-tartalom megváltozását jelenti, és aminek következtében a tömbi módszerrel kapott eredmények jobban tükrözik az üveg eredeti összetételét, mint a felületi módszerrel kapott eredmények. Meg kell

jegyezni továbbá, hogy nem minden kézi XRF-készülék alkalmas az egyik fő üveg összetevő, a Na mennyiségi meghatározására.

6.1. A PGAA módszer validálása régészeti üvegek mérésére

Hasonlóan a kőzetekhez, az üvegek esetében is a PGAA alkalmazhatóságát nemzetközi standard referenciaminták (SRM) mérésével vizsgáltuk (Kasztovszky et al. 2022a). A vizsgálandó üveg SRM mintákat, amelyeket az amerikai National Institute for Standards and Technology (NIST) valamint a New York-i Corning Üvegmúzeum gyártott, úgy választottuk, hogy összetételükben reprezentálják az archeometriai kutatásaink során előforduló fő alapüveg típusokat.

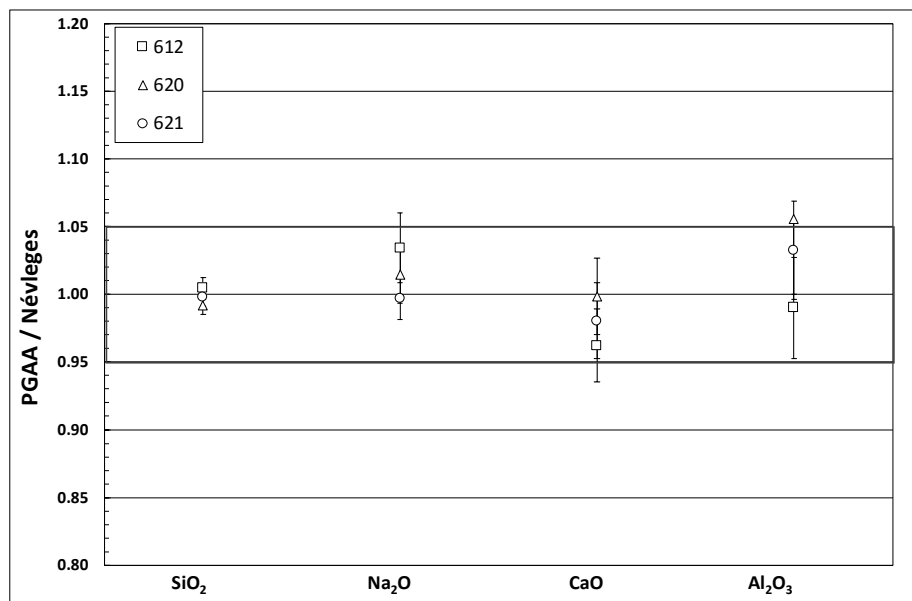
NIST standardok. Az amerikai National Institute for Standards and Technology kibocsátott üvegstandardokat, amelyek közül a NIST 610, 612, 614, 620, 621 – valamennyi nátriumüveg – és az 1412 sorszámúakat mértük PGAA-val. A 610, ..., 617 sz. mintasorozatot úgy állították elő, hogy a fő összetevőket tekintve közel azonos az összetételük – 72 m% SiO₂, 12 m% CaO, 14 m% Na₂O és 2 m% Al₂O₃ (NIST Standard Reference Materials® Catalog 2014), azonban az egységesnek szánt főösszetevő koncentrációk a valóságban szórnak (Hinton 1999). Jelen dolgozatban a NIST 612, NIST 620 és NIST 621 standardok PGAA mérési eredményeit ismertetjük.

Corning standardok. A New York-i Corning Üvegmúzeum (Corning Museum of Glass – CMG) a fő történelmi üvegtípusokra jellemző referenciamintákat készített és forgalmazott. Az „A” és „B” jelű minták összetétele megegyezik a történelmi egyiptomi, mezopotámiai, római, bizánci és iszlám üvegekével, a „C” jelű a történelmi kelet-ázsiai üvegekével, míg a „D” jelű a középkori, valamint a 17–19. századi modern üvegekével. Az „A” és „B” nátriumüveg, a „D” káliumüveg (erdei üveg), míg a „C” nagy ólom- és báriumtartalmú üveg (Brill 1999., Adlington 2017). Ezeket a mintákat az évek során több alkalommal mértük a régészeti üvegekkel kapcsolatos projektek során. Az ismételt mérések lehetőséget adtak a módszer reprodukálhatóságának a vizsgálatára is.

A NIST referenciaminták főösszetevőinek PGAA-val mért koncentráció adatait, valamint ezek névleges értékekhez az ún. „u-score” értékek kiszámításával a 6.3. táblázatban és a 6.1. ábrán mutatjuk be. Az ezekre a mintákra megadott nyomelemek közül kevés mérhető PGAA-val a nagy kimutatási határ miatt, a PGAA-val jól mérhető nyomelemekről (B, Cl, Nd, Sm, Gd) viszont nem közölnek referenciaértéket.

	NIST 612					NIST 620					NIST 621				
	Névl. / m%	Abs. Unc. / %	PGAA / m%	Abs. Unc. / %	u-score	Névl. / m%	Abs. Unc. / %	PGAA / m%	Abs. Unc. / %	u-score	Névl. / m%	Abs. Unc. / %	PGAA / m%	Abs. Unc. / %	u-score
SiO ₂	71.79	0.10	72.1	0.6	0.5	72.08	0.10	71.5	0.5	1.1	71.13	0.05	71	0.5	0.3
Na ₂ O	14.02	0.14	14.5	0.4	1.2	14.39	0.10	14.39	0.3	0.0	12.74	0.05	12.7	0.2	0.2
CaO	11.85	0.12	11.4	0.3	1.3	7.08	0.05	7.1	0.2	0.1	10.71	0.05	10.5	0.3	0.7
Al ₂ O ₃	1.99	0.03	1.97	0.07	0.2	1.80	0.03	1.89	0.1	0.9	2.76	0.04	2.85	0.1	0.8

6.3. táblázat. A főösszetevők (SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃) PGAA-val mért és névleges koncentrációinak összehasonlítása a NIST 612, 620 és 621 standard referenciamintákon. (Kasztovszky et al. 2022)



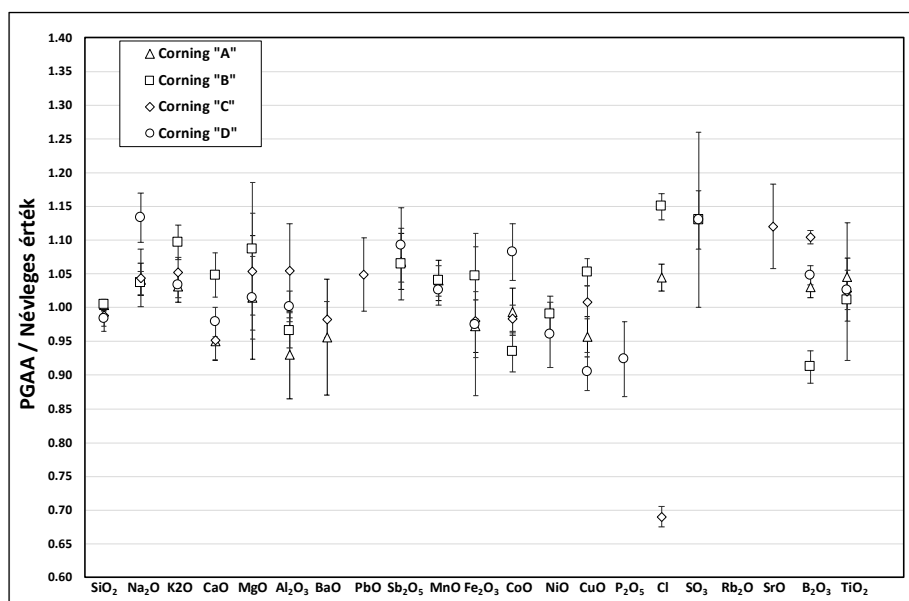
6.1. ábra. A főösszetevők (SiO₂, Na₂O, CaO, Al₂O₃) PGAA-val mért és névleges koncentrációinak összehasonlítása a NIST 612, 620 és 621 standard referenciamintákon. (Kasztovszky et al. 2022)

A NIST 612, 620 és 621 minták főösszetevőinek (SiO₂, CaO, Na₂O, Al₂O₃) PGAA-adatairól elmondhatjuk, hogy mért koncentrációk 5–6%-ánál kisebb mértékben térnek el a névleges értéktől. A NIST 620 és 621 minták esetében a PGAA-mérések eredményét összevetettük SEM-EDX és laboratóriumi (nem hordozható) milli-XRF-berendezés méréseinek eredményeivel. A SiO₂, Na₂O, CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O, Fe₂O₃ és TiO₂ összetevőkre jó egyezést találtunk (Zacharias et al. 2018).

A Corning Museum of Glass „A”, „B”, „C” és „D” referenciamintái esetében a főösszetevők mellett néhány nyomelem PGAA-val mért koncentrációértékeit össze tudtuk hasonlítani a névleges értékekkel (Brill 1999, Vicenzi et al. 2002, Wagner et al. 2012, Adlington 2017). Az összehasonlítás eredményét, a névleges és a mért értéket, valamint a számított u-scoreokat a 6.4. táblázatban és az 6.2. ábrán mutatjuk be.

	Corning "A"				Corning "B"				Corning "C"				Corning "D"			
	Névleges / m%	PGAA / m%	Abs. Unc +/-	u-score	Névleges / m%	PGAA / m%	Abs. Unc +/-	u-score	Névleges / m%	PGAA / m%	Abs. Unc +/-	u-score	Névleges / m%	PGAA / m%	Abs. Unc +/-	u-score
SiO ₂	66.56	66.8	0.5	0.48	61.55	61.9	0.6	0.50	34.87	34.5	0.6	0.69	55.24	54.3	0.6	1.52
Na ₂ O	14.3	14.9	0.3	1.90	17.0	17.6	0.3	1.96	1.1	1.1	0.04	0.47	1.2	1.4	0.04	1.59
K ₂ O	2.87	2.96	0.07	1.27	1.00	1.10	0.03	1.90	2.84	2.99	0.1	1.49	11.30	11.68	0.1	1.60
CaO	5.03	4.8	0.1	1.73	8.56	9.0	0.2	1.50	5.07	4.8	0.1	1.60	14.8	14.5	0.1	0.92
MgO	2.66	2.7	0.2	0.20	1.03	1.1	0.09	0.99	2.76	2.9	0.2	0.74	3.94	4.0	0.2	0.30
Al ₂ O ₃	1.00	0.93	0.06	1.15	4.36	4.21	0.2	0.73	0.87	0.92	0.05	0.93	5.30	5.31	0.05	0.20
BaO	0.46	0.44	0.01	1.40	0.077	< D.L.			11.4	11.2	0.3	0.63	0.51	< D.L.		
PbO	0.073	< D.L.			0.61	< D.L.			36.7	38.5	1.2	1.49	0.48	< D.L.		
Sb ₂ O ₅	1.75	1.87	0.08	1.49	0.46	0.49	0.02	1.34	0.0001	< D.L.			0.97	1.06	0.05	1.67
MnO	1.00	1.04	0.03	1.26	0.25	0.26	0.007	0.82	0.00	< D.L.			0.55	0.56	0.01	0.90
Fe ₂ O ₃	1.09	1.06	0.04	0.73	0.34	0.36	0.02	0.72	0.34	0.33	0.02	0.30	0.52	0.51	0.02	0.58
CoO	0.17	0.17	0.006	0.09	0.046	0.043	0.002	1.34	0.18	0.18	0.01	0.30	0.023	0.02	0.01	0.19
NiO	0.02	< D.L.			0.1	0.099	0.004	0.09	0.02	< D.L.			0.05	0.048	0.002	0.19
CuO	1.17	1.12	0.03	1.58	2.66	2.80	0.06	2.30	1.13	1.14	0.04	0.22	0.38	0.34	0.04	0.87
P ₂ O ₅	0.13	< D.L.			0.82	< D.L.			0.14	< D.L.			3.93	3.63	0.2	1.38
Cl	0.09	0.094	0.002	0.04	0.20	0.184	0.004	0.16	0.10	0.069	0.002	0.31	0.16	0.166	0.003	0.05
SO ₃	0.1	< D.L.			0.49	0.554	0.02	0.10	0.1	< D.L.			0.23	0.26	0.04	0.37
Rb ₂ O	0.01	< D.L.			0.001	< D.L.			0.01	< D.L.			0.005	< D.L.		
SrO	0.10	< D.L.			0.02	< D.L.			0.29	0.325	0.02	1.69	0.06	< D.L.		
B ₂ O ₃	0.20	0.206	0.001	0.57	0.04	0.032	0.0005	0.31	0.20	0.221	0.002	0.20	0.10	0.105	0.001	0.47
TiO ₂	0.79	0.83	0.02	1.61	0.089	0.089	0.003	0.32	0.79	0.81	0.02	0.84	0.38	0.39	0.02	0.45
H ₂ O	n.d.	0.046			n.d.	0.079			n.d.	0.058	0.006		n.d.	0.099	0.008	

6.4. táblázat. Fő- és mellékösszetevők PGAA-val mért és névleges koncentrációinak összehasonlítása a Corning A, B, C és D standard referenciamintákon. (Kasztovszky et al. 2022a)



6.2. ábra. Fő- és mellékösszetevők PGAA-val mért és névleges koncentrációinak összehasonlítása a Corning A, B, C és D standard referenciamintákon. (Kasztovszky et al. 2022a)

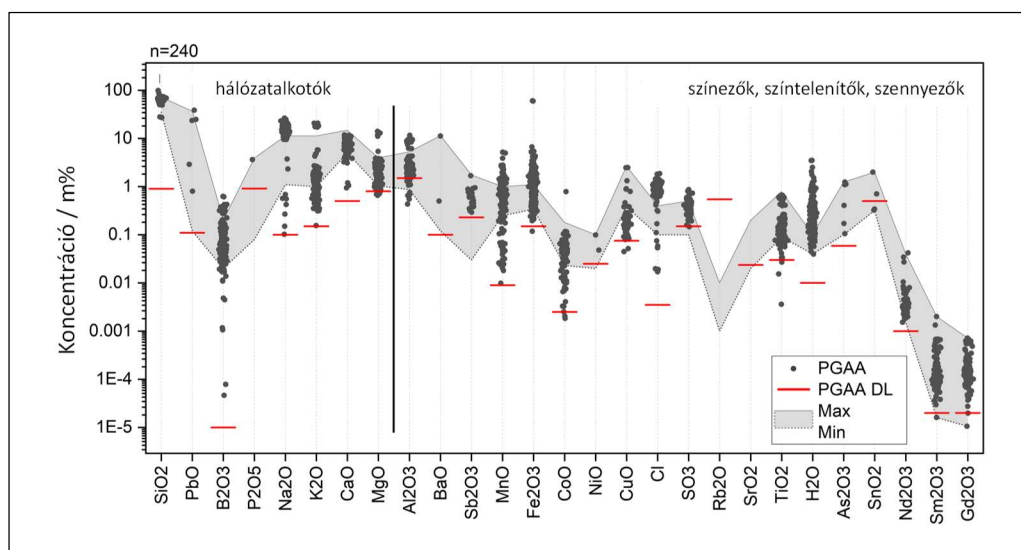
Korábban a CMG „B” és „C” mintákkal végzett validálást egy, az isztambuli Hagia Sofia templom üvegmozaikjainak elemzéséről szóló cikkben mutattuk be (Moropoulou et al. 2016). A mostani validálást kiterjesztettük mind a négy referenciamintára. A PGAA-mérések és a referenciaadatok összehasonlításából megállapíthatjuk, hogy a PGAA-val mért fő- és mellékösszetevők (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, MnO, P₂O₅, TiO₂, Sb₂O₅, CuO, PbO, CoO, BaO, SO₃), valamint a nyomelemek (B, Cl, V, Ni) mért koncentrációi a legtöbb

esetben 5–10% relatív hibán belül egyeznek az irodalomban megadott névleges értékekkel. Néhány esetben, pl. az „A” standard Ba-tartalma, a „B” standard bórtartalma, valamint a „C” és „D” standardok klórtartalma esetén ennél nagyobb eltérést tapasztalunk, amit azzal magyarázunk, hogy a bór és a klór hagyományos analitikai módszerekkel rosszul mérhető. A PGAA bórra és klórra vonatkozó nagy érzékenysége miatt a PGAA-val mért eredményeket megbízhatóbbnak tartjuk. Az „A” minta Ba-tartalma nagyságrendileg a PGAA kimutatási határához (0,1 m%) közeli érték, ezért nagyobb a mért érték bizonytalansága. A nyomelemek közül az irodalomban megadott Cr, V, Zr, Ag, Rb, Sn, Zn, Bi, ill. több esetben a Sb, Ba, Pb koncentrációja ezekben a mintákban a PGAA kimutatási határa alatt van.

Ezen túlmenően a mért PGAA-spektrumokból meghatároztuk a módszer üvegekre vonatkozó jellemző kimutatási határait (kvantifikációs határait) (6.5. táblázat), és összehasonlítottuk azokat az SRM-minták, valamint a több mint 200 régészeti üveg minta méréséből adódó jellemző koncentrációtartományokkal (6.3. ábra).

	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	BaO	P ₂ O ₅	PbO	Sb ₂ O ₅	MnO
<i>k.h.</i>	9.00E-01	1.00E-01	1.50E-01	5.00E-01	8.00E-01	1.50E+00	1.10E-01	9.10E-01	7.00E-01	2.30E-01	9.00E-03
<i>Min.</i>	3.49E+01	1.10E+00	1.00E+00	5.03E+00	1.03E+00	8.70E-01	1.20E-01	8.00E-02	1.20E-01	3.00E-02	2.50E-01
<i>Max.</i>	7.21E+01	1.13E+01	1.13E+01	1.48E+01	3.94E+00	5.30E+00	1.14E+01	3.93E+00	3.67E+01	1.75E+00	1.00E+00
	Fe ₂ O ₃	CoO	NiO	CuO	Cl	SO ₃	RbO	SrO	B ₂ O ₃	TiO ₂	H ₂ O
<i>k.h.</i>	1.50E-01	2.50E-03	2.50E-02	7.50E-02	3.50E-03	1.50E-01	5.45E-01	2.36E-02	1.00E-05	3.00E-02	1.00E-02
<i>Min.</i>	3.40E-01	2.30E-02	2.00E-02	3.80E-01	1.00E-01	1.00E-01	1.00E-03	2.00E-02	2.00E-02	8.90E-02	4.00E-02
<i>Max.</i>	1.10E+00	1.80E-01	1.00E-01	2.66E+00	4.00E-01	5.00E-01	1.00E-02	2.00E-01	2.00E-01	7.90E-01	1.00E-01

6.5. táblázat. A budapesti PGAA-berendezés üvegmintákra jellemző kimutatási határai, minimum és maximum koncentrációértékei PGAA-mérések és irodalmi adatok alapján, m%-ban. (Kasztovszky et al. 2022a)



6.3. ábra. A budapesti PGAA-berendezés üvegmintákra jellemző kimutatási határai, minimum és maximum koncentrációértékei PGAA-mérések és irodalmi adatok alapján. (Kasztovszky et al. 2022a)

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a PGAA-módszer alkalmas az üvegek archeometriájában diagnosztikus jelentőségű fő üveggösszetevők: SiO_2 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , esetenként a PbO , BaO , egyéb elemek: Sb_2O_5 , MnO , Fe_2O_3 , CoO , NiO , CuO , As_2O_3 , SnO_2 , valamint az alapanyagokban található néhány nyomelem B_2O_3 , P_2O_5 , Cl , SO_3 , TiO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 mennyiségi meghatározására. Nem alkalmas viszont néhány, az üvegek archeometriájában fontos szerepet játszó nyomelem, mint a Rb_2O és SrO kimutatására.

A PGAA-val jól mérhető nyomelemek közül kiemelkedő jelentőségű a bór és a hidrogén mérésének a lehetősége. A bór mérése ugyanakkor hagyományos analitikai módszerekkel, különösen abszolút roncsolásmentes módon, nem valósítható meg. A rutinszerűen alkalmazott elektron-mikroszkopos (EPMA) érzékenysége nem elegendő nyomnyi mennyiségű bór mérésére üvegekben (Kunicki-Goldfinger et al. 2008). A PGAA mellett egyedül a lézeralációs ICP-MS képes nyomnyi mennyiségű bór mérésére (Swan et al, 2018) de az ICP-MS érzékenysége nem éri el a PGAA érzékenységét, továbbá a lézernyaláb mikroszkopikus méretű roncsolást okoz a műtárgyon.

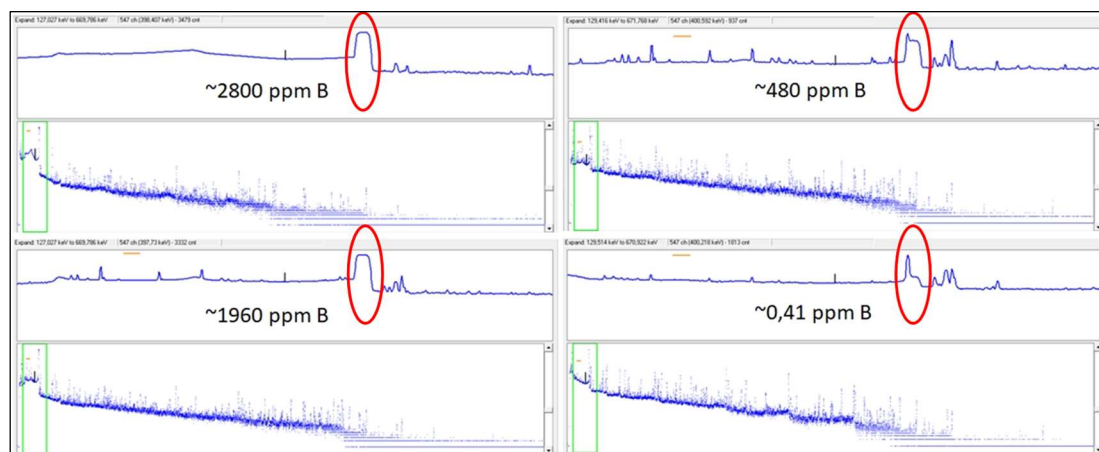
Az irodalomból ismert, hogy a 17. századtól kezdve, a kora barokk korban bórax formájában mesterségesen adagoltak bórt az alapüveghez, kimondottan luxuscélokra szánt ún. kristályüveg tárgyak készítésekor. Az első ismert példa az 1670-es évekből, Bohémiából (Kunicki-Goldfinger 2020), valamint Angliából (Watts, 1975; Dungworth & Brain 2005) származik.

A nagy bórtartalmú kristályüvegekben a bór mennyisége nem volt szigorúan szabályozva, 1–7 m% B_2O_3 (azaz 3100–22000 ppm elemi B) mennyiséget is elérhet. Így a nagy, minimálisan 1–2 m%-os bórtartalom közvetetten egy alsó korlátot adhat a vizsgált üvegtárgy korára (nem lehet régebbi, mint a 17. század).

Ismert továbbá, hogy bizonyos lelőhelyekről származó homok nagy bórtartalma miatt a régészeti üvegekben is mérhető az átlagos (0,5–800 ppm mennyiséget meghaladó (800–2000 ppm), de még mindig nyomnyi mennyiségű bór. A nagy bórtartalommal együtt a kis-ázsiai eredetű nyersanyag jellemzője a nagy Li-tartalom (~0,1 m% Li_2O) (Schibille 2011, Rehren et al, 2014), amely Li-koncentráció még a PGAA kimutatási határa (0,94 m%) alatt van.

A bór szerepét az üvegek archeometriájában, a PGAA alkalmazhatóságát bór mérésére üvegekben kiemelten vizsgáltam. Korábbi eredményeinket (Kasztovszky et al. 2005) megerősítve megállapítottam, hogy a bóra kiemelkedően érzékeny PGAA-módszer kiválóan alkalmas az átlagos nyomnyi bórmentenységet (0,5–800 ppm) tartalmazó, az átlagosnál nagyobb nyomnyi mennyiséget (800–1900 ppm) tartalmazó, feltehetően különleges lelőhelyről származó homokból készült, valamint a mesterségesen adagolt (>2000 ppm) bórt tartalmazó

üvegek gyors, roncsolásmentes elkülönítésére (6.4. ábra). Megjegyzendő, hogy 2500–3000 ppm bórkoncentráció fölött a PGAA-spektrum bórcsúcsnál kisebb energiás tartományában a nagy bórcsúcsból származó Compton-hát elnyomja a spektrum kisenergiás prompt-gamma vonalait. Néhány m% börtartalom fölött a mérőrendszer holtideje az elfogadható szint fölött van.



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

Az idős üvegtárgyak hidrogéntartalma információt adhat az üveg mállottsági fokára (Aurélie-Verney-Carron et al. 2015; Majérus et al. 2020), ennek pontos diagnosztizálásához azonban fontos lenne a hidrogén térbeli eloszlásának a mérése, a felszín közelében néhányszor 10 μm vastagság mentén.

A továbbiakban néhány, a Budapesti Neutron Centrumban általunk végzett, PGAA-méréseken alapuló kutatás eredményeit mutatom be, mint jellemző esettanulmányokat.

2002-től 2023-ig mintegy 600 régészeti, valamint SRM üvegmintán végeztünk PGAA-méréseket. A régészeti leletek vizsgálatára többségében európai uniós együttműködések (NMI3, CHARISMA, IPERION CH, IPERION HS) keretében került sor. A leletek két nagy történelmi korszakhoz és két kutatási együttműködéshez kapcsolódtak. Az együttműködések időrendben a következők voltak:

- Késő középkori és középkor utáni európai üvegek (a kutatásra javaslatot tevő vendégkutató: Jerzy Kunicki-Goldfinger a varsói Institute for Nuclear Chemistry és Technology-ból). 2002 és 2018 között mintegy 190 minta PGAA-mérését és kiértékelését végeztük el a témában.

- Római és bizánci üvegek, elsősorban a Fekete-tenger, Dobrudzsa vidékéről (a kutatásra javaslatot tevő vendégkutatók: néhai Bogdan Constantinescu, valamint tőle függetlenül Roxana Bugoi, mindketten a bukaresti Horia Hulubei National Institute for Nuclear Physics and Engineering-ből). 2012-től 2023-ig mintegy 400 PGAA-mérést végeztünk a témában.

- A fenti két nagy témakör mellett kisebb mintaszámú méréseket végeztünk műkénéi üvegmozaik mintákon (Nikos Zacharias, Peloponnesosi Egyetem), valamint bizánci üvegmozaikokon (Daniela Di Martino, Università degli Studi di Milano-Bicocca).

A vizsgált régészeti leletek általában változatos méretű, de általában maximum néhány centiméteres töredékek voltak. Az üvegek esetében kizárólag PGAA-módszert alkalmaztuk elemösszetétel meghatározására. Az üvegminták homogén volta, valamint az a tény, hogy a minták roncsolása nem volt megengedett, további analitikai módszerek alkalmazását nem tette szükségessé, ill. lehetővé. Meg kell jegyeznünk, hogy sugárvédelmi szempontból figyelmet igényeltek a Na-tartalmú üvegek, mivel a neutronbesugárzás következtében a ^{23}Na -ból 14,96 óra felezési idejű ^{24}Na keletkezik, amely β -sugárzás mellett 1368,6 keV és 2754 keV energiájú gamma-sugárzást is kibocsát. A besugárzott üvegmintákat a mérést követően minden esetben ólomvédelemmel rendelkező tárolóban tartottuk addig, amíg az indukált radioaktivitásuk – mérésekkel ellenőrzötten – a biztonságos szintre, a természetes háttérsugárzás szintjére nem csökkent. Ez az időtartam a gyakorlatban kb. négy–hatszoros felezési idő, azaz 2–3 nap.

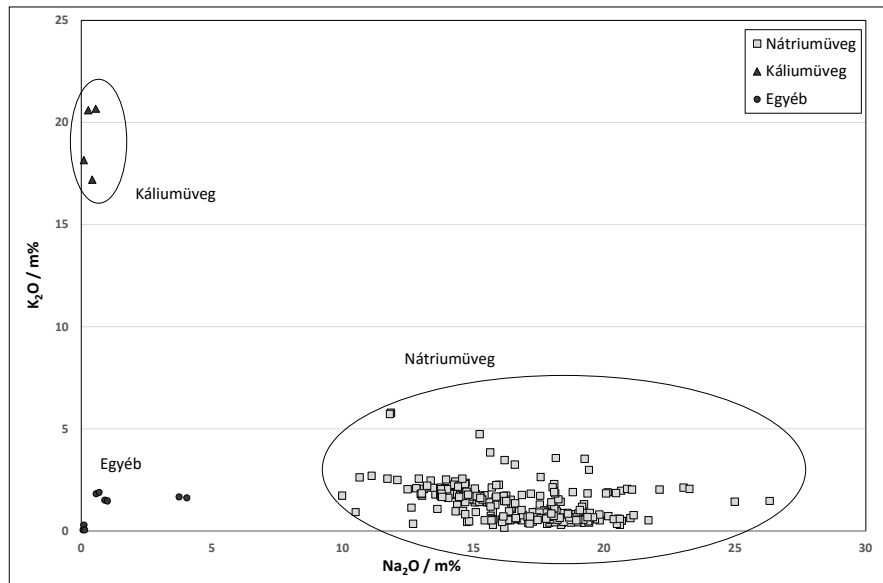
Az üvegek PGAA-mérésében Maróti Boglárka, Szilágyi Veronika és Harsányi Ildikó működtek közre.

6.2. Mükénéi, késő római és bizánci régészeti üvegek PGAA-vizsgálata

A budapesti PGAA-laborban időrendben később, 2011-től kezdve kezdtük el műkénéi – Kr. e. 16–12. sz (Zacharias et al, 2018), késő római, késő antik – Kr. u. 5–6. sz. (Bugoi et al. 2021a, Bugoi et al. 2021b, Bugoi et al. 2022a, Bugoi et al. 2022b) és bizánci – Kr. u. 10–12. sz. (Constantinescu et al. 2018) régészeti üvegek – összességében közel 300 minta – PGAA-mérését. A vizsgált anyag többsége a Fekete-tenger nyugati partjairól, az ókori Histria és Tomis városok területén végzett ásatások leletanyagából származik.

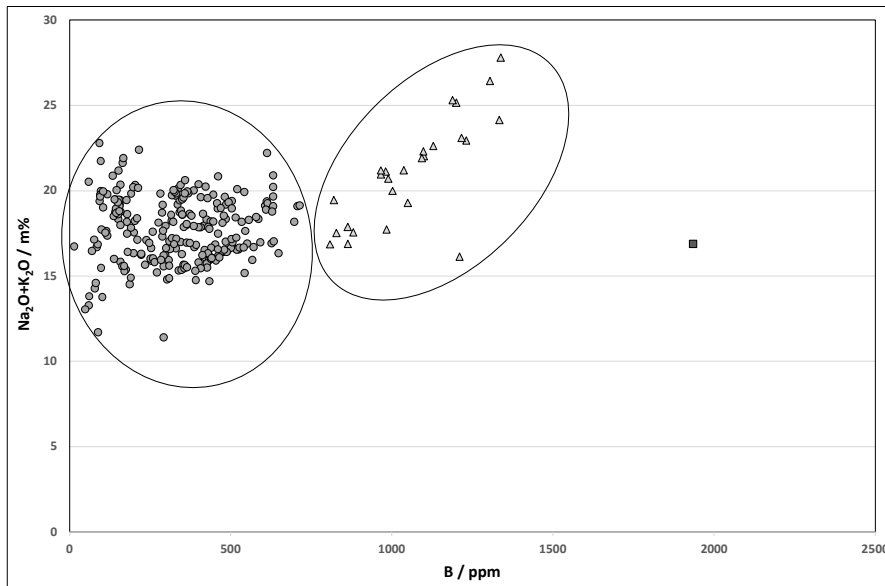
A vizsgált későrómai és bizánci üvegminták többsége nátriumüvegnek bizonyult, 10,0–26,3 m% Na_2O -tartalommal. Néhány bizánci üveget káliumüveggént azonosítottunk, 17,2–20,7 m% K_2O -tartalommal. Néhány, korábban üvegnek feltételezett mintáról összetételük alapján (pl. <5

m% Na_2O - és K_2O -tartalom) bebizonyosodott, hogy más anyagból, pl. feltehetően fajanszból, karneolból, hematitból, borostyánból készültek. (6.5. ábra).



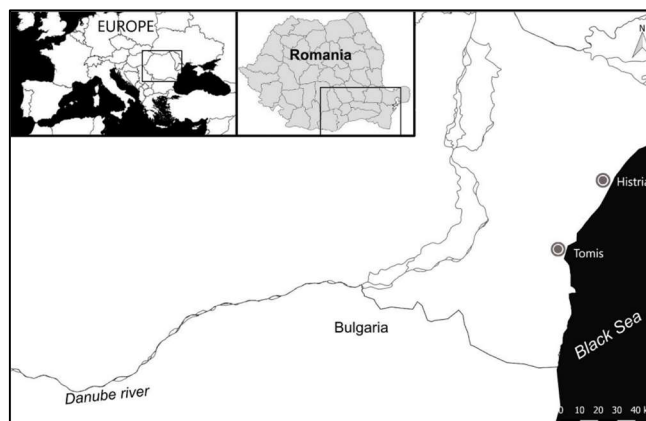
6.5. ábra. Késő római és bizánci üvegek, valamint „üvegszerű” minták elkülönítése Na_2O - és K_2O -tartalom alapján.

Az üvegminták bórtartalom szerint 3 csoportba sorolhatók, az első csoportba a viszonylag kis (14–700 ppm), a másodikba nagyobb (800–1350 ppm) bórtartalmú minták tartoznak. Egy bizánci minta bórtartalma kiemelkedően nagy (~1900 ppm) (6.6. ábra.) A minták lelőhelye/kora és a bórtartalma között nem találtam egyértelmű összefüggést. A viszonylag kis bórtartalmú minták között egyaránt megtalálható későrómai (Histria és Tomis lelőhelyről), valamint műkénéi és bizánci eredetű. A nagy bórtartalmú minták – beleértve az egyetlen kimagaslóan nagy bórtartalmú mintát – szinte kizárólag bizánci üvegek, csupán néhány histriai üveg bórtartalma nagy (810–860 ppm). Az üvegleletek koráról nem állt rendelkezésünkre pontosabb információ.



6.6. ábra. Késő római és bizánci üvegek, elkülönítése $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ -, valamint bórtartalom alapján.

Az általunk eddig vizsgált ókori régészeti üvegminták közül a legnagyobb számú egységes leletegyüttes a Fekete-tenger nyugati partján feltárt Histria és Tomis lelőhelyekről származnak, összességében mintegy 36 a histriai és 15 tomisi lelőhelyről (6.7. ábra). Mostanáig Histria területén korabeli üvegyártásra utaló leleteket (kemencét, öntőformát vagy nyersanyag hulladékot) nem találtak. Tomis területén ugyanakkor hat – korabeli üvegyártásra utaló – kemence maradványait ásták ki régészek. Néhány jellegzetes, PGAA-val vizsgált régészeti lelet fényképe látható a 6.8. ábrán. Szinte valamennyi vizsgált üvegminta eredeti anyagában szintelen, Mn és Sb hozzáadásával szintelenített, vagy anyagában (nem hozzáadott színezővel) színezett volt. Néhány minta mesterséges összetevő hozzáadásával színezett üveg volt. A következő részben részletesen tárgyalom a Histria és Tomis lelőhelyekről származó minták PGAA-eredményeit.



6.7. ábra. A vizsgált késő római üvegek lelőhelyei – Histria és Tomis. (Bugoi et al. 2022b)



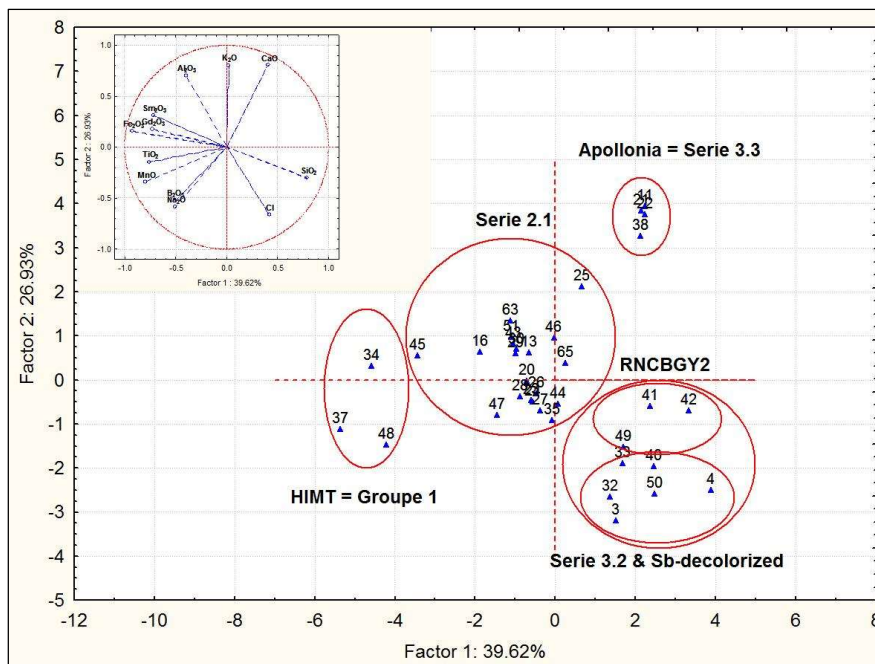
6.8. ábra. Néhány késő római, anyagában színezett üvegtöredék. (Bugoi et al. 2022a, Bugoi et al. 2022b)

A PGAA-mérések eredménye szerint valamennyi vizsgált minta az ún. római alapüveg típusba (*homok – mészkő – natúr szóda* főösszetevők) 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% alattinak adódott.

A vizsgált minták PGAA-val mért összetételeit és csoportosítását az irodalomban ismert üvegtípusoknak megfelelően a 6.6. táblázatban foglaltuk össze (Bugoi et al. 2022a). A többségében histriai mintákat a PGAA-val mért összetételük alapján sikeresen besoroltuk az irodalomból ismert, a korszakra jellemző fő üvegtípusok valamelyikébe (6.9. ábra) (Bugoi et al. 2022a)

Minta / Összetétel (m%)	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	SO ₃	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Cl
Kimutatási határ (m%)	0.1	0.005	0.50	0.05	0.02	1.00	1.0	0.01	0.10	0.09	0.10	0.00005	0.10	0.00005	0.00005	0.003
HIMT Histria átlag (n=4)	65.1	0.552	2.93	2.03	1.97	1.81	5.5	18.1	0.48	0.19	0.38	0.0438		0.00017	0.00026	0.93
HIMT (Freestone, 2005)	64.8		3.18	2.07	2.66	1.29	5.2	18.7	0.44							
Groupe 1 Foy (Foy et al., 2003)	64.5	0.490	2.88	2.28	2.02	1.23	6.2	19.1	0.41							
Série 2.1 Foy Histria átlag (n=19)	65.4	0.157	2.42	1.08	1.21	1.3	7.3	18.6	0.79	0.4	0.4	0.0342		0.00012	0.00015	0.83
Série 2.1 Foy (Foy et al., 2003)	64.4	0.16	2.54	1.35	1.60	1.2	7.8	18.5	0.79							
Série 3.3 Foy Histria átlag (n=4)	67.5	0.088	3.18	0.49	0.03		11.2	14.6	1.0	0.2		0.0163		0.00012	0.00014	0.84
Série 3.3 (Foy et al., 2003)	70.9	0.080	3.00	0.52	0.01	0.67	8.5	14.7	0.69							
Levantine I (Freestone, 2005)	70.6	0.120	3.05	0.48	0.10	0.63	8.1	15.2	0.71							
Série 3.2 Foy Histria átlag (n=4)	69.4	0.083	1.77	0.35	1.01		5.8	18.9	0.55	0.38	0.5	0.0343		0.00009	0.00011	1.14
Série 3.2 Foy (Foy et al., 2003)	68.1	0.090	1.92	0.70	0.95		7.0	18.8	0.44							
Mn-decolorized (Gliozzo, 2017)	67.9	0.150	2.36	0.80	1.27	0.92	7.3	17.6	0.73							
RNCBGY2 Histria átlag (n=3)	71.2	0.079	2.40	0.32	0.43	1.21	6.7	16.1	0.63	0.12		0.0357		0.00011	0.00010	1.10
RNCBGY2 (Gliozzo et al., 2016)	70.6	0.100	2.50	0.40	0.50	0.50	7.7	16.1	0.80							
Imperial Roman (Nenna, 1997)	69.6	0.130	2.59	0.62	0.73	0.59	7.5	16.6	0.75							
NE-I (Silvestri et al., 2018)	69.8	0.070	2.49	0.43	0.47	0.58	7.7	16.6	0.58							
Histria-4	71.5	0.209	0.43	0.38	0.02	0.66	8.3	16.2	0.16	0.93	0.15	0.0198		0.00007	0.00011	1.08
Sb-szintelenített: Histria-40	68.9	0.096	1.74	0.34	0.02	0.87	7.5	18.1	0.43	0.22	0.25	0.0378	0.44	0.00010	0.00010	1.14
Sb-szintelenített (Gliozzo, 2017)	71.3	0.060	1.88	0.35	0.01	0.43	5.5	18.5	0.46				0.40			
Groupe 4 Foy (Foy et al., 2004)	71.0	0.060	1.94	0.34	0.02	0.43	5.6	19.1	0.42				0.63			

6.6. táblázat. A vizsgált késő római, anyagában színezett és szintelenített üvegek PGAA-val mért átlagos összetétele és csoportosításuk. (Bugoi et al. 2022a)



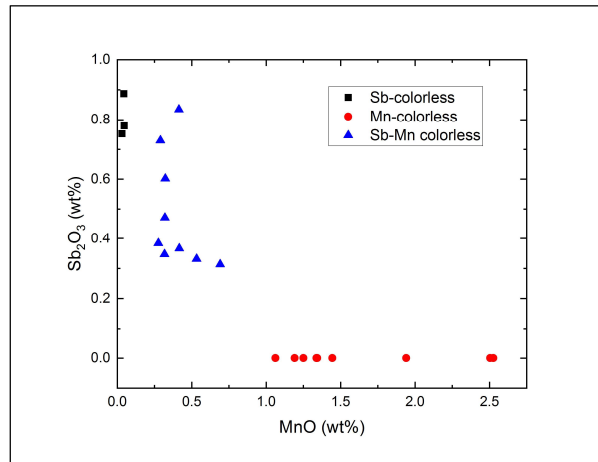
6.9. ábra. A vizsgált szintelen késő római üvegek osztályozása a PGAA-val mért összetételük alapján. (Bugoi et al. 2022a)

A csoportosítás alapján a következőket állíthatjuk a vizsgált mintákról (Bugoi et al. 2021a):

- 3 minta (34, 37 és 48) az ún. HIMT (High Iron Manganese Titan) csoportba (Foy et al. 2003) tartozik, ~2,03 m% Fe_2O_3 , ~1,97 m% MnO és ~0,55 m% TiO_2 -tartalommal. Nagy valószínűséggel ezek az üvegek egyiptomi eredetű, nagy vaskoncentrációjú ilmenitet tartalmazó homok felhasználásával készültek (Freestone et al. 2018).
- A legnagyobb mintaszámú csoportot az ún. *Série 2.1*-hez tartozó minták alkotják, amelyek jellemzői a ~1,08 m% Fe_2O_3 , ~1,21 m% MnO és ~0,16 m% TiO_2 , 7,3 m% CaO , és 18,6 m% Na_2O .
- Jól elkülönülő mintacsoport az ún. *Série 3.3*, amely Apollonia elsődleges üveggyártó műhelyéhez köthető. Ezen minták jellemzője a kiemelkedően nagy (~11,2 m%) CaO -tartalom feltehetően a kemencében keletkező szennyezés eredményeként, a ~14,6 m% Na_2O -, ~0,49 m% Fe_2O_3 -, ~0,03 m% MnO - és ~0,09 m% TiO_2 -tartalom. Ezen üvegek készítéséhez – irodalmi adatok alapján – levantei homokot használtak.
- A 6.9. ábra 4. csoportját, a *Série 3.2*, valamint az ún. RNCBGY2 (Roman Naturally Colored Blue Green Yellow 2 típushoz (Gliozzo et al. 2016)) tartozó minták alkotják. Jellemzőik a kis ~1,77 m% Al_2O_3 és a viszonylag nagy ~18,9 m% Na_2O tartalom.

A szintelen minták esetében megvizsgáltuk, hogy a mért Sb- vagy Mn-tartalmuk alapján feltételezhetjük-e mesterséges szintelenítő adalék hozzáadását a nyersanyaghoz. A RNCBGY2

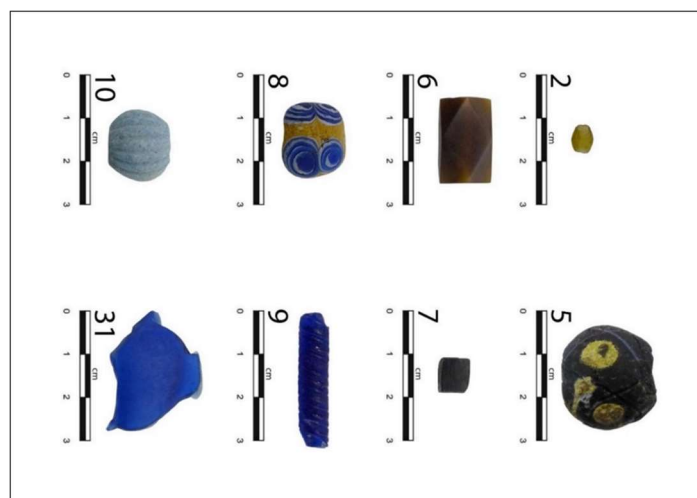
csoporton belül mintegy 20 minta esetében azonosítottunk hozzáadott Sb_2O_3 -t vagy MnO -t szintelenítőként (6.10. ábra).



6.10. ábra. Néhány szintelen üvegminta csoportosítása a szintelenítő (Mn, Sb) mennyisége szerint. (Bugoi et al. 2021)

A vizsgált üvegminták fenti csoportosítása alapján elmondható, hogy többségük elsődleges nyersanyaga feltehetően egyiptomi műhelyekben készült, csupán néhány lelet mutatta a levantei nyersanyageredet összetételbeli jellegzetességeit (Bugoi et al. 2022a).

Az előzőekben tárgyalt, Histriából származó, szintelen vagy természetes színárnyalatú késő római üvegleleten kívül kutatásaink során további 8 db, változatos formájú és mintázatú színes üvegmintát is vizsgáltunk ugyanerről a lelőhelyről (Bugoi et al. 2022b). A vizsgálatunk célja az volt, hogy az összetételi adatok alapján következtetéseket vonhassunk le a tárgyak nyersanyagának eredetére, ill. a készítési technikájára vonatkozóan. A tárgyak fényképe a 6.11. ábrán látható.



6.11. ábra. Histriából származó, mesterségesen színezett üveg és üvegszerű töredékek (Bugoi et al. 2022b)

A PGAA mérési eredmények alapján a következőket állíthatjuk:

- A vizsgált minták közül 3 (Histria-2, 9 és 31) hagyományos római alapüveg típusból készült ($17,27 \pm 1,33$ m% Na_2O ; $7,33 \pm 2,33$ m% CaO ; $67,6 \pm 1,9$ m% SiO_2).
- A borostyánsárga Histria-2 minta jellegzetessége a 2300 ppm SO_3 -tartalom és a 3200 ppm Fe_2O_3 -tartalom.
- A sötétkék színű Histria-9 és Histria-31 mintákban 570 ppm, ill. 1150 ppm CoO -t és 1500 ppm CuO -t azonosítottunk, mint színképzőt.
- A Histria-8 minta opak sárga színű üveg, sötétkék, körkörös vonalakkal megrajzolt „szem” motívummal. Összetételének különlegessége a nagy, 9,31 m% PbO - és az 1,69 m% Sb_2O_3 -tartalom. Ezen összetevők alapján az üveg sárga színét feltehetően az ólom-antimonát ($\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$) pigment adja. A Histria-8 minta kék részeinek színe a 300 ppm CoO -tartalomnak tulajdonítható.
- Érdekes eredmény volt, hogy a borostyánsárga Histria-6 minta, nagy (98,8 m%) SiO_2 -tartalma alapján nem üveg, hanem karneol.
- A Histria-7 minta 90,4 m% Fe_2O_3 -tartalma alapján üvegtől eltérő anyagú, valamilyen vastartalmú ásvány.
- A Histria-10 minta összetétele (86,97 m% SiO_2 ; 3,74 m% Na_2O ; 1,1 m% CaO ; 1,7 m% MgO ; 1,67 m% K_2O) a kezdeti feltételezésekkel ellentétben feltehetően fajansz nyersanyagra utal. A türkiz szín feltehetően az 1,32 m%-nyi CuO -tartalomnak tulajdonítható.

6.3. Középkori és középkor utáni régészeti üvegek PGAA-vizsgálata

2004 és 2018 között mintegy 180 db középkori és középkor utáni régészeti üvegmintát mértünk a budapesti PGAA-laboratóriumban, a varsói Institute of Nuclear Chemistry and Technology munkatársaival (Jerzy Kunicki-Goldfinger, Ewa Panczyk), valamint a Budaörsi Múzeumból Mester Edittel együttműködésben (Kasztovszky et al. 2005, Kasztovszky & Kunicki-Goldfinger 2008).

A vizsgált régészeti leleteket kor és lelőhely szerint a következő csoportokba oszthatjuk (6.7. táblázat). A vizsgált lengyelországi üvegek nem tartoznak egyetlen jól elkülöníthető történelmi csoporthoz. Nagy részük Elbląg és Poznań óvárosának régészeti feltárása során, egykori lakossági hulladékártalókból, csatornákból került elő. Néhány darab magángyűjtemények részét képezi. Többségük származása ismeretlen, mivel Elbląg és Poznań fontos kereskedelmi központok voltak, a leletek feltehetően a környező európai országokból származó

importcikkek. A leleteket a régészeti stratigráfia alapján keltezték (Kasztovszky et al. 2005). Az Amszterdam környékén talált üvegtörödékek többsége szintén korabeli lakossági hulladéktárolókból került elő, viszont eredetük a helyi üvegművességhez köthető.

Egy jellegzetes, 16-17. századi *façon de Venise* típusú, valamint 18. századi üvegekelyhek töredékei láthatók a 6.12. ábrán.

db	Keltezés	Lelőhely	Tulajdonos
18	14-15. sz.	Visegrád, Buda, Diósjenő Lengyelország	Budaörsi Múzeum; <i>magántulajdon</i>
41	16-17. sz.	Elblag, Poznan - Lengyelország	National Museum in Poznań; Polish Maritime Museum Gdańsk; Elblag Museum; <i>magántulajdon</i>
10	keltezés nélkül	Elblag, Lengyelország	Elblag Museum
43	17. sz.	Amszterdam	Archaeological Service Amsterdam
34	keltezés nélkül	Amszterdam	Archaeological Service Amsterdam
11	18-19. sz.	Elblag, Poznan – Lengyelország; Gyertyánosvölgy – Magyarország	Elblag Museum; Budaörsi Múzeum

6.7. táblázat. A vizsgált középkori és középkor utáni üvegleletek kora, lelőhelye, és tulajdonosa.

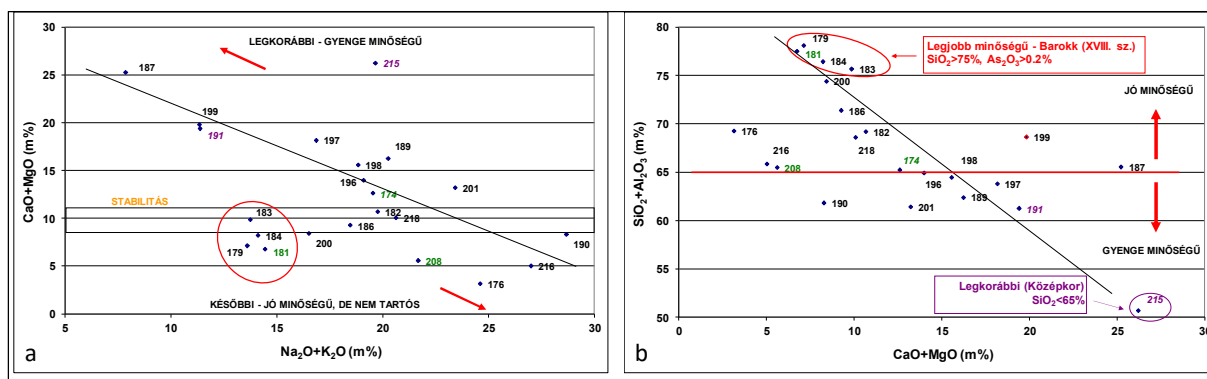


6.12. ábra. 16-17. századi *façon de Venise* típusú üvegekelyhek töredékei. Az Elblagi Múzeum tulajdona, fotó: Piotr Ligier

Az első mérésorozat PGAA-eredményei alapján összefüggést találtam az alkáliatartalom, és a CaO+MgO mennyisége között (6.13.a. ábra) (Kasztovszky et al. 2005). A 6.13.b. ábrán a kis alkáliatartalmú és nagy CaO+MgO-tartalmú minták a legkorábbi, gyenge esztétikai minőségű, míg a nagy alkáliatartalmúak és kis CaO+MgO-tartalmúak a későbbi, esztétikus megjelenésű, de nem feltétlenül tartós üvegtárgyak. Az ábrán külön jelölt viszonylag nagy SiO₂-

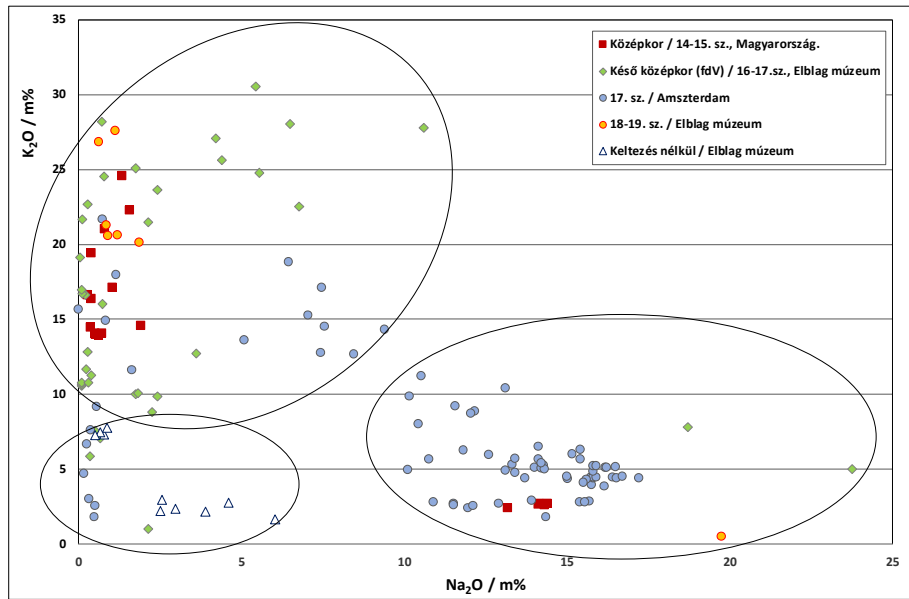
tartalmú 179, 181, 183, 184 számú késői minták jellegzetessége a nagy (0,32–1,02 m% As_2O_3) arzéntartalom. Az arzént a 17. századtól kezdve használták az üveg műtárgyak mesterséges adalékaként, pl. a muranói üvegműhelyekben. Az ún. finomítóként („refining”) hozzáadott As_2O_3 hatására csökkent az üvegolvadékban keletkező buborékok száma. Esztétikai szempontból fontos volt, hogy az arzén adalék hatására javult az üvegek átlátszósága (Formenton et al. 2021).

A 191. sz. darab a nagy (3,8 m% BaO) báriumtartalmával tűnik ki. Mivel a báriumot mesterségesen csak a 19. századtól kezdték adagolni az üvegek alapanyagához, ebben az esetben csak a homok vagy a mészkő természetes eredetű nagy báriumtartalmával magyarázható a mért érték.



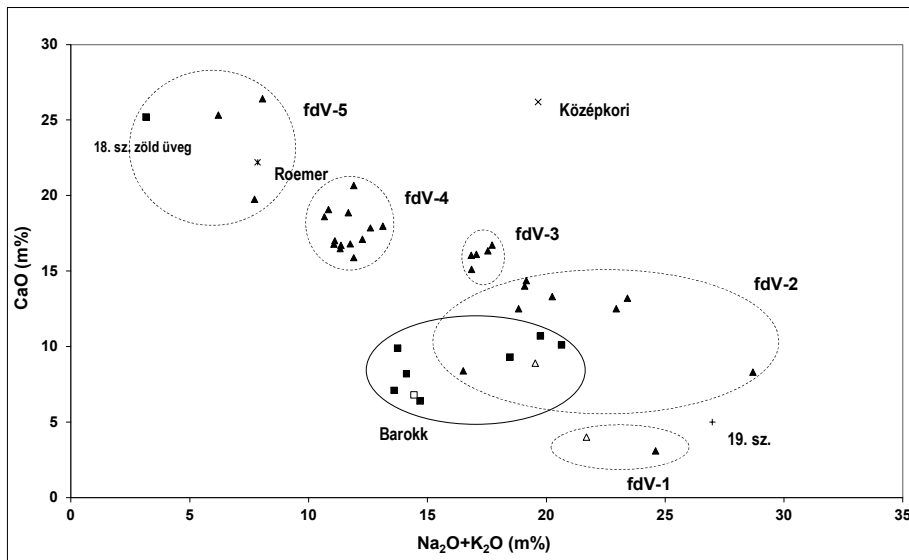
6.13.a-b. ábra. A 2004-ben vizsgált középkori és középkor utáni üvegminták csoportosítása $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}+\text{MgO}$ (a) és $\text{CaO}+\text{MgO}-\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ (b) tartalom alapján. (Kasztovszky et al. 2005)

A PGAA mérések alapján a vizsgált 157 db középkori és középkor utáni üvegminta között mind a nagy (10–25 m% Na_2O) nátriumtartalmú és kis (0,5–10 m% K_2O) káliumtartalmú *nátriumüvegek*, mind a kis (0,1–10 m% Na_2O) nátriumtartalmú és nagy (10,0–30,5 m% K_2O) káliumtartalmú, ún. *káliumüvegek*, mind pedig ún. „kevert” üvegek (Na_2O és $\text{K}_2\text{O} < 10$ m%) előfordulnak (6.14. ábra). A középkori és a 16-17. századi, valamint az elblagi múzeumból származó és a stilisztikai jegyek alapján *façon-de-Venice (fdV)* típusúnak leírt üvegek többsége káliumüvegnek bizonyult. A 17. századi, bizonytalan stilisztikai besorolású amszterdami üvegeket nátriumüveggként azonosítottuk.



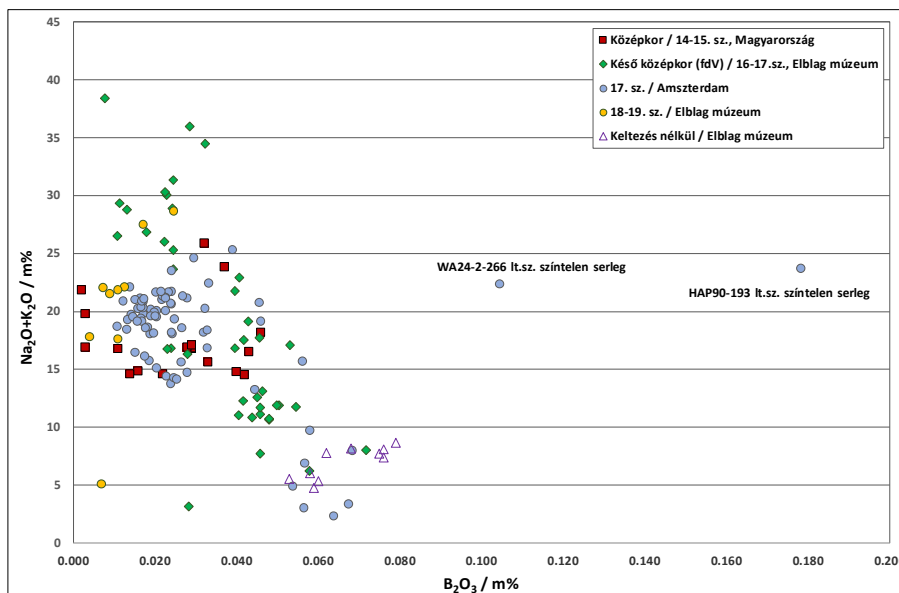
6.14. ábra. A vizsgált középkori és középkor utáni üvegminták csoportosítása Na₂O- és K₂O-tartalom alapján.

A Lengyelországból származó üvegleletek többsége káliumüveg (0,1–6,49 m% Na₂O; 9,87–30,54 m% K₂O), van közöttük továbbá két nátriumüveg (13,71 és 23,75 m% Na₂O; 7,83 és 5,00 m% K₂O) is (6.14. ábra). Az fdV típusú üvegeket CaO ill. alkáliatartalmuk alapján – egyezően a stilisztikai csoportosítással – öt csoportba tudtuk sorolni: „*fdV cristallo*”-szerű és *fdV 1-4* (6.15. ábra). A fenti csoportoktól elkülönült néhány barokk üveg, valamint a következő egyedi darabok: egy késő középkori zöld üveg, egy 19. századi és egy középkori festett üveg. Egy vizsgált „*Roemer*” üveg az *fdV-5* csoportba esik (Kasztovszky & Kunicki-Goldfinger 2008).



6.15. ábra. A vizsgált *façon-de-Venice* (*fdV*) üvegminták csoportosítása Na₂O+K₂O és CaO-tartalom alapján. (Kasztovszky & Kunicki-Goldfinger 2008)

A börtartalmat tekintve sem a leletek kora, sem a lelőhely nem mutatott szignifikáns összefüggést a bór mennyiségével (6.16. ábra).



6.16. ábra. A vizsgált összes középkori és középkor utáni üveg minta csoportosítása Na_2O+K_2O , valamint börtartalom szerint.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a prompt-gamma aktivációs analízis alkalmas tetszőleges korú régészeti vagy modern üveg fő összetevőinek (Si, Na, K, Ca, Mg, esetenként P, Pb) fő összetevőinek mennyiségi meghatározására, ezáltal az alapüveg típusok azonosítására.

Ezen túlmenően, optimális esetben, a Ti, Al, Fe, Mn, Ba mellék- és nyomelemek mennyiségi meghatározása információt adhat a nyersanyagok földrajzi eredetére, valamint segíthet a különböző műhelyekben (régiónokban) készült termékek elkülönítésében.

Végezetül, a PGAA-módszerrel lehetőség nyílik a Cr, Co, Cu, Mn, Fe, As, Sb színeképző, szintelenítő, vagy csillogást, átlátszatlanságot okozó adalékanyagok mennyiségi kimutatására, ezáltal különböző gyártási technológiák kvantitatív jellemzésére.

7. fejezet

7. Összegzés

Értekezésemben bemutattam a Budapesti Kutatóreaktornál 1997-ben kezdeményezésemre indult, és napjainkban is zajló, a prompt-gamma aktivációs analízis örökségtudományi (ezen belül *archeometriai*) alkalmazásaival kapcsolatos kutatások egy részét.

1996-ban, Molnár Gábor vezetésével, az akkori Izotópkutató Intézet Magfizikai Osztályán Belgya Tamás, Révay Zsolt, Kis Zoltán, Fazekas Béla, Östör József és Dabolczi Lajos munkája nyomán készült el a Budapesti Kutatóreaktor 1. sz. neutronvezetőjén a hazai prompt-gamma aktivációs analitikai berendezés első változata. 1996 őszétől Révay Zsolt vezetésével, már az én részvételemmel kerestük a PGAA-módszer lehetséges alkalmazásait.

Nemzetközi irodalmi példák alapján vetettük fel az archeometriai alkalmazások lehetőségét. Az 1998-ban Budapesten rendezett Nemzetközi Archeometriai Szimpóziumot (ISA 1998) megelőző egy évben T. Biró Katalin és Vaday Andrea régészekkel, majd Szakmány György geológussal együttműködve elsőként kezdtünk PGAA próbaméréseket különböző régészeti leleteken, és vizsgáltuk a módszer ilyen jellegű alkalmazási lehetőségeit, elsősorban provenienckiakutatásokban.

Az elmúlt mintegy 25 évben több mint **6100** régészeti leletet és nyersanyagmintát vizsgáltunk a budapesti PGAA laboratóriumban, munkatársaimmal közösen. A különböző lelettípusok közül legnagyobb számban obszidiánból, tűzkőből, kvarcporfirból készült pattintott kőeszközöket, zöldpalából, kékpalából, bazaltból, szaruszirtből, serpentinből, nefritből stb. készült csiszolt kőeszközöket, féldrágaköveket (lápisz lazuli, türkiz, variszkit, karneol), kerámiákat, üvegeket és fémeket (bronz, vas, ezüst, arany) vizsgáltunk. Ismereteink szerint a budapesti laboratórium az egyedüli kutatóhely a világon, ahol a PGAA módszert évtizedeken keresztül zajló, szisztematikus örökségtudományi kutatásokban alkalmazzuk.

A PGAA-módszer vitathatatlan előnye, hogy a kivezetett neutronyalábokkal szinte tetszőleges méretű tárgy „tömbi” összetételét meg lehet határozni mintavétel, valamint a tárgy károsítása, mikroszkopikus vagy makroszkopikus roncsolása nélkül. A nyert összetételi adatok általában nyersanyag eredet (proveniencia-) meghatározására, műhelyazonosításra, ill. hamisítványok kiszűrésére alkalmasak. Ugyanakkor a módszer hátránya, hogy elsősorban a geológiai 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 előállítására ezen felül költséges, a kísérleti berendezések helyhez kötöttek, ami megnehezítheti egyes értékes, korlátozottan szállítható műtárgyak elemzését.

A pattintott kőeszközök tárgycsoportjában a PGAA kiválóan alkalmas a különböző eredetű obszidiánok elkülönítésére (elsősorban a B-, Cl- és Ti-tartalom alapján). A PGAA néhány esetben képes olyan obszidián alcsoportok elkülönítésére, amelyek megkülönböztetése a hagyományos kézi XRF-fel nem lehetséges. Kevésbé alkalmas a módszer nagy (>95 m%) Si-tartalmú kovaközetek változatainak (tűzkő, radiolarit, szarukő, limnokvarcit), ill. a különböző nyersanyaglelőhelyekről származó ezen közeteknek egymástól való megkülönböztetésére.

A PGAA-mérések alapján a csiszolt kőeszközök nyersanyagai közül bizonyos típusokat (szerpentinit, nefrit, homokkő, nagy Mg- és Ca-tartalmú ún. „fehér kő”) jól, más típusokat (zöldpala, kontakt metabázis, kékpala, bazalt, dolerit, metadolerit) kevésbé eredményesen tudunk megkülönböztetni egymástól. A PGAA-módszert más módszerekkel (mágneses szuszceptibilitás mérés, SEM-EDX) kiegészítve sikeresen alkalmaztuk a Kárpát-medencében fellelt csiszolt kőeszközök nyersanyag eredetének azonosítására.

A lápisz lazuli leletek archeometriai kutatása során az általunk vizsgált nyersanyagok közül az uráli és chilei eredetűek (elsősorban S- és Cl-tartalmuk alapján) jól elkülönülnek egymástól és az afganisztáni, valamint bajkáli nyersanyagoktól. Ugyanakkor az afganisztáni és bajkáli nyersanyagok nem minden esetben különböztethetők meg egymástól. A vizsgált szíriai és egyiptomi lápisz lazuli régészeti leletek nyersanyagának többsége afganisztáni eredetűnek bizonyult, de nem minden esetben lehetett egyértelműen azonosítani a nyersanyagok eredetét. A nem lápisz lazuliból készült leletek minden kétséget kizáróan megkülönböztethetőek a gyakran hasonló megjelenésű lápisz lazulitól.

Az üvegek archeometriájában a PGAA-módszer jól alkalmazható a fő üvegalkotók (Si, Na, K, Ca, Mg, esetenként Ba, Pb), valamint további színező, szintelenítő és egyéb adalékanyagok (B, Co, Cu, Mn, Fe) mennyiségi meghatározására. A tömbi összetétel alapján sikerrel azonosítottunk mükénéi, késő római és késő antik, bizánci és középkori üvegtípusokat.

Összességében elmondhatjuk, hogy a prompt-gamma aktivációs analízis a műtárgyak károsítása nélkül értékes információt nyújthat kulturális örökségünk pótolhatatlan emlékeiről a társadalomtudományok számára.

Irodalomjegyzék

- (Adlington 2017) 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>
- (Al-Maqdisi 2003) Al-Maqdisi, M., Dohmann-Pfälzner, H., Pfälzner, P. & Sulkiman, A.: Das königliche Hypogäum von Qatna. *Mitteilungen der Deutschen-Orient Gesellschaft*, 135, (2003) 189-218.
- (Amaldi 1934) Amaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F., Segrè, E.: Radioattività provocata da bombardamento di neutroni - VII. *Ricerca Scientifica* 2, 467-470 (1934).
- (Anderson 1995) Anderson, D. L.: Ceramic glaze analysis by simultaneous in-beam PGAA and XRFS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 192(2) (1995), 281-287.
- (Antoni 2012) Antoni, J.: Útmutató a csiszolt kőeszközök világához, Magyar Nemzeti Múzeum Nemzeti Örökségvédelmi Központ, Felelős kiadó: Dr. Csorba László, Budapest-Szombathely 2012, ISBN: 978-963-88584-5-0
- (Antonović 1997) Antonović, D.: Use of Light White Stone in the Central Balkans Neolithic, *Starinar*, 1997 48:33-39
- (Antonović 2006) Antonović, D., Resimić-Šarić, K & Cvetković, V.: Stone raw materials in the Vinča culture: petrographic analysis of assemblage from Vinča and Belovode, *Starinar*, 2006, 55:53-66.
- (Artioli 2010) Artioli, G.: *Scientific Methods And Cultural Heritage*. (2010) Oxford University Press, ISBN 978-0-19-954826-2, pp. 278-305.
- (Aurélie 2015) Aurélie-Verney-Carron, M.S., Loisel, C., Duhamel, R., Remusat, L. in: Use of hydrogen isotopes to understand stained glass weathering, 13, 2015, pp. 64–67. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2015.07.015>
- (Bajaník 1981) Bajaník, S., Hovorka, D.: The amphibolite facies metabasites of the Rakovec group of Gemericum (The Western Carpathians). *Geologica Carpathica*, 1981, 32 679–705.
- (Baranyai 2019) Baranyai, R. F., Belgya, T., Bottyán, L., Fábíán, M., Füzi, J., Rosta, L., Szentmiklósi, L.: *Budapest Research Reactor - 60 Years of Research & Innovation*, Budapest, 2019.
- (Baxter 2000) Baxter, M. J. & Buck, C. E.: Data handling and statistical analysis. *In*: E. Ciliberto and G. Spoto, eds., *Modern analytical methods in art and archaeology*. (2000) New York: Wiley, pp. 681-746.
- (Baxter 2006) Baxter, M. J.: A review of supervised and unsupervised pattern recognition in archaeometry. *Archaeometry* 48, 4 (2006) 671–694.
- (Bendő 2013) Bendő, Zs.; Oláh, I.; Péterdi, B.; Szakmány, Gy. & Horváth E., *Csiszolt kőeszközök és ékkövek roncsolásmentes SEM-EDX vizsgálata: lehetőségek és korlátok*. *Archeometriai Műhely*, 2013, X/1 51-66.

- (Bendő 2014)** Bendő, Zs., Szakmány, Gy., Kasztovszky, Zs., Maróti, B., Szilágyi, Sz., Szilágyi, V., Biró, K. T.: Results of non-destructive SEM-EDX and PGAA analyses of jade and eclogite polished stone tools in Hungary, *Archeometriai Műhely*, 2014, XI. 4, pp.: 187-205.
- (Bendő 2019)** Bendő, Zs., Szakmány, Gy., Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Oláh, I., Osztás, A., Harsányi, I., Szilágyi, V.: High pressure metaophiolite polished stone implements found in Hungary, *Archaeological And Anthropological Sciences* 11: 1643-1667., 25 p. (2019)
- (Bernardini 2018)** Bernardini, F., Sibilía, E., Kasztovszky, Zs., Boscutti, F., De Min, A., Lenaz D., Turco, G., Micheli, R., Tuniz, C., Montagnari Kokelj, M., Evidence of open-air late prehistoric occupation in the Trieste area (north-eastern Italy): dating, 3D clay plaster characterization and obsidian provenancing, *Archaeol Anthropol Sci*, 10 (2018) 1933–1943. DOI 10.1007/s12520-017-0504-7
- (Bradák 2009) Bradák, B., Szakmány, Gy., Józsa, S., Přichystal, A.: Application of magnetic susceptibility on polished stone tools from Western Hungary and the Eastern part of the Czech Republic (Central Europe). *Journal Archaeological Science*, 2009, 36, 10, 2437–2444.
- (Biró 1984) Biró K. T.: Őskőkori és őskori pattintott kőeszközök nyersanyagának forrásai. *Archaeologiai Értesítő* 111 (1984) 42-52.
- (Biró 1986) Biró, K. T. & Pálosi, M.: A pattintott kőeszközök nyersanyagának forrásai Magyarországon. *MÁFIJ* 1983 (1986) 407–435.
- (Biró 1991) Biró, K. T. & Dobosi, V. T.: *Lithoteca - The Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum*. Magyar Nemzeti Múzeum, 1991, Budapest.
- (Biró 2000a) Biró, K. T. & Dobosi, V. T.: *Lithoteca II. - The Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum*. Magyar Nemzeti Múzeum, 2000, Budapest (eds. Katalin.T. Biró, Viola T. Dobosi, Zs. Schléder)
- (Biró 2000b) Biró, K. T., Szakmány, Gy.: Current state of research on Hungarian Neolithic polished stone artefacts. *Krystalinikum*, 2000, 26, 21-37.
- (Biró 2003) 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.
- (Biró 2005)** Biró, K. T., Markó, A., Kasztovszky, Zs.: 'Red' obsidian in the Hungarian Palaeolithic transition in Central and Eastern Europe, *Praehistoria* 6 (2005) 91-101.
- (Biró 2008) Biró K, T.: Kőeszköz-nyersanyagok Magyarország területén. – Raw materials for stone tools in Hungary. In: *Az ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig*. Bányászat Geotudományok. A Miskolci Egyetem Közleménye 74. Szerk. Szakáll S. Miskolc (2008) 11–38.
- (Biró 2009)** Biró, K. T., Szilágyi, V., Kasztovszky, Zs.: Új adatok a Kárpát-medence régészeti radiolarit forrásainak ismeretéhez, *Archeometriai Műhely*, 2009, VI. 3., pp. 25-44.
- (Biró 2011) Biró, K.T., Ásványok és kőzetek, in Müller Róbert: *Régészeti kézikönyv* pp. 489-492, Magyar Régészeti Szövetség, Budapest, 2011. ISBN 978-963-08-0860-6

(Biró 2014) Biró, K.T., Carpathian obsidians: state of art. In: In: Yamada, M., Ono, A. (Eds.), *Lithic Raw Material Exploitation and Circulation in Préhistory. A Comparative Perpspective in Diverse Palaeoenvironments*, vol. 138. Liège, ERAUL, 2014, pp. 47–69.

(Biró 2021a) Biró, K. T., Kasztovszky, Zs., Mester, A.: New-old obsidian nucleus depot find from Besenyőd, NE Hungary, In: T. Biró, Katalin; Markó, András (szerk.) *Beyond the Glass Mountains: Papers Presented for the 2019 International Obsidian Conference 27-29 May 2019, Sárospatak, Budapest, Magyarország: Magyar Nemzeti Múzeum (2021) pp. 95-108.*

(Biró 2021b) Biró, K. T., Szakmány, Gy., Szilágyi, V., Kovács, Z., Kasztovszky, Zs., Harsányi, I.: The first greenstone axe in Hungary, In: Dobrescu, Roxana; Boroneanț, Adina; Doboș, Adrian (szerk.) *Scripta Praehistorica. Miscellanea in honorem Mariae Bitiri dicata, Suceava, Románia: Editura Cetatea de Scaun (2021) pp. 517-528., 12 p.*

(Borosy 2001) Borosy, A. P., Héberger, K., Horvai, Gy., Kolossváry, I., Lengyel, A. Paksy, L., R., Szepesváry, P., in *Sokváltozós adatelemzés (kemometria)*, Szerk. Horvai, Gy., 2001, Nemzeti Tankönyvkiadó, pp. 84-106.

(Botti 2006) Botti, A., Ricci, M. A., De Rossi, G., Kockelmann, W., Sodo, A.: Methodological aspects of SANS and TOF neutron diffraction measurements on pottery: the case of Miseno and Cuma. *Journal of Archaeological Science*, 33, 3 (2006) 307-319.

(Bowersox 1995) Bowersox, G. W., Chamberlin, B. E.: *Gemstones of Afghanistan* (Geoscience Press, Tucson, Arizona) 1995.

(Bowman 1973) Bowman, H. R., Asaro, F.& Perlman, I.: Composition variations in obsidian sources and the archaeological implications. *Archaeometry* 15 (1973) 123–127.

(Brill 1999) Brill, R. H.: *Chemical Analysis of Early Glasses.* (1999) The Corning Museum of Glass.

(Bugoi 2021) Bugoi, R.; Talmațchi, G.; Szilágyi, V.; Harsányi, I.; Cristea-Stan, D.; Boțan, S.; Kasztovszky, Zs.: PGAA analyses on Roman glass finds from Tomis, *Romanian Journal of Physics* 66, 906 (2021)

(Bugoi 2022a) 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/arcm.12732>

(Bugoi 2022b) Bugoi, R.; Talmațchi, G.; Szilágyi, V.; Harsányi, I.; Cristea-Stan, D.; Boțan, S.P.; Kasztovszky, Zs.: An archaeometric perspective on selected Roman and Late Antique glass finds from Dobrudja, (2022) *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials And Atoms* 511 pp. 84-90. IF: 1.377

(Bugoi 2022c) Bugoi, R; Târlea, A; Szilágyi, V; Harsányi, I; Cliante, L; Achim, I; Kasztovszky, Zs.: Shedding Light on Roman Glass Consumption on the Western Coast of the Black Sea, *MATERIALS* 15:2 Paper: 403, 15 p. (2022)

(Bugoi 2022d) Bugoi, R; Tarlea, A; Szilágyi, V; Harsányi, I; Cliante, L; Kasztovszky, Zs.: Colour and beauty at the Black Sea coast: archaeometric analyses of selected small finds from Histria Romanian *Reports In Physics* 74, 802 (2022)

- (Cagno 2012) Cagno, S., De Raedt, I., Jeffries, T., Janssens, K. Composition of Façon de Venise glass from early 17th century London in comparison with luxury glass of the same age. *In* Integrated Approaches to the Study of Historical Glass - IAS12, edited by Wendy Meulebroeck, Karin Nys, Dirk Vanclooster, Hugo Thienpont, Proc. of SPIE Vol. 8422, 842205
- (Cann 1964) Cann, J. R. & Renfrew, C.: The characterization of obsidian and its application to the Mediterranean Region. *Proceedings of the Prehistoric Society* 30 (1964) 111–133.
- (Coceva 1996) Coceva, C., Brusegan, A., Van der Vorst, C.: Gamma intensity standard from thermal neutron capture in ³⁵Cl. *Nucl. Instrum. Methods* 378, 3, (1996) 511-514.
- (Comar 1969) Comar, D., Crouzel, C., Chasteland, M., Riviere, R., Kellershohn, C.: The Use of Neutron Capture Gamma Radiations for the Analysis of Biological Samples. In: DeVoe, J.R. (ed.) *Modern Trends in Activation Analysis* (NBS Spec. Pub. 312), vol. 1. pp. 114-127. Nat. Bur. of Stand., Washington, DC (1969)
- (Constantinescu 2002) Constantinescu, B., Bugoi, R., Sziki, G.: Obsidian provenance studies of Transylvania's Neolithic tools using PIXE, micro-PIXE and XRF. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189 (2002) 373–377.
- (Constantinescu 2018)** Constantinescu, B., Cristea-Stan, D., Szőkefalvi-Nagy, Z., Kovács, I., Harsányi, I., Kasztovszky, Zs.: PIXE and PGAA – Complementary methods for studies on ancient glass artefacts (from Byzantine, late medieval to modern Murano glass). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 417 (2018) 105-109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2017.07.017>
- (Currie 1968) Currie, L.A.: Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry, *Anal. Chem.* 40 (1968) 586–593.
- (D'Amico 2000) D'Amico, C. Starnini, E.: Eclogites, jades and other HP metaophiolites of the Neolithic polished stone tools from Northern Italy, *Krystalinikum*, 2000, 26, 9-20.
- (D'Amico 2003) D'Amico, C., Starnini, E., Gasparotto, G. & Ghedini, M.: Eclogites, jades and other HP-metaophiolites employed for prehistoric polished stone implements in Italy and Europe, *Periodico di Mineralogia*, 2003, 73/3 17–42.
- (D'Amico 2012) D'Amico, C. & Starnini, E.: Circulation and provenance of the Neolithic „greenstone” in Italy. In: Pétrequin, P., Cassen, S., Errera, M., Klassen, L., Sheridan, A. & Pétrequin, A.M. eds., *Jade. Grandes Haches Alpines du Néolithique Européen. Ve et IVe millénaires av. J.-C.*, Centre de Recherche Archéologique de la Vallée de l'Ain, Gray Chapitre, 2012, 12, 728–743.
- (De Raedt 1999) De Raedt, I., Janssens, K., Veeckman, J.: Compositional distinctions between 16th century ‘facon-de-Venise’ and Venetian glass vessels excavated in Antwerp, Belgium. *J. Anal. At. Spectrom.*, 14 (1999) 493–498.
- (Desautels 1991) Desautels, P. E.: Some Thoughts about Azurite, *Rocks & Minerals.* 66(1) (1991) 14–23. doi:10.1080/00357529.1991.11761595
- (Dobosi 1995) Dobosi, G., Fodor, R.V., Goldberg, S.A.: Late-Cenozoic alkali basalt magmatism in Northern Hungary and Slovakia: petrology, source compositions and relationship to tectonics. *Acta Vulcanologica*, 1995, 7, 199–207.

(Dungworth 2005) Dungworth, D. and Brain, C.: Investigation of Late 17th Century Crystal Glass. Centre for Archaeology Report 21, English Heritage (2005).

(Faryad 1997) Faryad, S. W.: Lithology and metamorphism of the Meliata unit high-pressure rocks. In: GRECULA, P., HOVORKA, D. and PUTIŠ, M. (eds.): Geological evolution of the Western Carpathians. – Mineralia Slovaca – Monograph, 1997, Bratislava, 131-144.

(Foltyn 2000) Foltyn, E.M., Foltyn, E., Jochemczyk, L. & Skoczylas, J.: Basalte und Nephrite im Neolithikum Mittel-Westpolens und der oberschlesischen Region. Krystalinikum, 2000, 26 67–81.

(Formenton 2021) Formenton, G., Gregio, M., Gallo, G., Liguori, F., Peruzzo, M., Innocente, E., Lava, R., Masiol, M.: PM₁₀-bound arsenic emissions from the artistic glass industry in Murano (Venice, Italy) before and after the enforcement of REACH authorisation, Journal of Hazardous Materials 406 (2021) 124294 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124294>

(Foy 2003) Foy, D., Picon, M., Vichy, M., & Thirion-Merle, V. (2003). Caractérisation des verres de la fin de l'Antiquité en Méditerranée occidentale: l'émergence de nouveaux courants commerciaux. In D. Foy & M. D. Nenna (Eds.), Echanges et commerce du verre dans le monde antique (Vol. 24). Monographies Instrumentum. (pp. 41–85. Actes du colloque de l'AIHV, Aix-en-Provence et Marseille, Juin 2001). Monique Mergoil.

(Fórizs 2008) Fórizs, I.: Az üveggészítés Magyarországon a kezdetektől a XVIII. századig, A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, Bányászat, 74. kötet, (2008) 113-136.

(Franceschi 2014) Franceschi, E.: X-Ray Diffraction in Cultural Heritage and Archaeology Studies. Open Access Library Journal, 1 (2014) 437. <http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100437>

(Freestone 2018) Freestone, I. C., Degryse, P., Lankton, J., Gratuze, B., & Schneider, J. (2018). HIMT, glass composition and commodity branding in the primary glass industry. In D. Rosenow, M. Phelps, A. Meek, & I. Freestone (Eds.), Things that travelled, Mediterranean glass in the first millenium CE (pp. 159–190). UCL Press

(Friedel 2008) Friedel, O., Bradák, B., Szakmány, Gy., Szilágyi V. & T. Biró K.: Az Ebenhöch csiszolt kőeszköz gyűjtemény archeometriai vizsgálatának eredményei. Archeometriai Műhely, 2008, 5/3:1-12

(Friedel 2011) Friedel, O., Bradák, B., Szakmány, Gy., Szilágyi, V., Biró, K.T.: Archaeometric Processing of Polished Stone Artefacts from the Ebenhöch Collection (Hungarian National Museum, Budapest, Hungary). In „Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry, 12–16 May 2008, Siena, Italy”, 2011

(Füri 2004a) Füri, J., Szakmány Gy.: A Mihálydy-gyűjtemény csiszolt kőeszközeinek nyersanyag típusai, In: Ilon G (ed.), Momosz III, Óskoros Kutatók III. Összejövételének konferenciakötete, Szombathely, 2004, pp. 461-472.

(Füri 2004b) Füri, J., Szakmány, Gy., Kasztovszky, Zs., Biró, K. T.: The origin of the raw material of basalt polished stone tools in Hungary, Proceedings of 5th Workshop of the IGCP/UNESCO Project No. 442, 2002, Bratislava in Slovak Geol. Mag. 10, 1-2 (2004), 97-104

(Gil 2015) Gil, G., Barnes, J. D., Boschi, C., Gunia, P., Szakmány, Gy., Bendő, Zs., Raczyski, P. & Péterdi, B.: Origin of serpentinite-related nephrites from Gogółów-Jordanów Massif – update. Geological Quarterly 59/3 (2015) 457–472.

- (Glascock 1981) Glascock, M. D.: Practical applications of neutron-capture reactions and prompt gamma rays, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 62, Chapter 4. Paper presented at 4th (n,g) Int. Symp, Grenoble, 7-11 Sept 1981, pp. 641-654.*
- (Glascock 1984) Glascock, M. D., Spalding, T. G., Biers, J. C., Cornman M. F.: Analysis of copper-based metallic artifacts by prompt gamma-ray neutron activation analysis, *Archaeometry* 26, 1 (1984) pp. 96-103.
- (Glascock 1988) Glascock, M. D., Elam, J. M., Cobean R. H.: Differentiation of Obsidian Sources in Mesoamerica, *Proceedings of the 26th International Archaeometry Symposium: University of Toronto, Toronto, Canada, May 16th to May 20th, 1988, pp. 245-251.*
- (Glascock 2003) Glascock, M. D. & Neff, H.: Neutron activation analysis and provenance research in archaeology. *Meas. Sci. Technol.* 14 (2003) 1516–1526.
- (Glascock 2015) Glascock, M. D.: Geological Sourcing, in A. S. Gilbert (ed.), *Encyclopedia of Geoarchaeology*, Springer Science+Business Media Dordrecht 2015 DOI 10.1007/978-1-4020-4409-0,
- (Gliozzo 2016) Gliozzo, E., Turchiano, M., Giannetti, F., & Santagostino Barbone, A. (2016). Late Antique glass vessels and production indicators from the town of Herdonia (Foggia, Italy): New data on CaO-rich/weak HIMT glass. *Archaeometry*, 58, 81–112. <https://doi.org/10.1111/arc.12219>
- (Gmelin 1828) Gmelin, C.G. (1828). "Ueber die künstliche Darstellung einer dem Ultramarin ähnlichen Farbe" *Annalen der Physik und Chemie. 2nd series (in German).* 14 (10): 363–371.
- (Gméling 2005)** Gméling, K., Harangi, Sz., Kasztovszky Zs.: Boron and chlorine concentration in volcanic rocks, an application for prompt-gamma activation analysis, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 265 (2005) 201.
- (Gméling 2014) Gméling, K., Simonits, A., Sziklai László, I., Párkányi, D.: Comparative PGAA and NAA results of geological samples and standards, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2) (2014) 507–516., doi:10.1007/s10967-014-3032-2.
- (Goffer 1980) Goffer, Z. V.: *Archaeological Chemistry: A Sourcebook on The Applications of Chemistry to Archaeology (Chemical Analysis)*, Wiley, 1980., pp. 136-167.
- (Gordus 1968) Gordus, A. Wright, G. A. & Griffin, J. B.: Obsidian Sources Characterized by Neutron-Activation Analysis. *Science* 161 3839 (1968) 382–384.
- (Greenwood 1967) Greenwood, R. C.: Elemental Analysis Using the Neutron Capture Gamma-Ray Technique with a Ge(Li) Detector. *Trans. Am. Nucl. Soc.* 10, (1967) 28-29.
- (Grassi 2004) Grassi, N., Migliori, A., Mando, P.A., Calvo del Castillo, H.: Identification of lapis-lazuli pigments in paint layers by PIGE measurements, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 219–220 (2004) 48–52.
- (Gunia 2000) Gunia, P.: Nephrite from South-Western Poland as potential raw material of the European Neolithic artefacts. *Krystalinikum*, 2000, 26 167–171.
- (Hanna 1981) Hanna, A.G., Brugger, R.M., Glascock, M.D.: The Prompt Gamma Neutron Activation Analysis Facility at MURR. *Nucl. Instrum. Methods* 188, (1981) 619-627.

- (Harangi 1994) Harangi, Sz.: Geochemistry and petrogenesis of the Early Cretaceous continental rift-type volcanic rocks of the Mecsek Mountains, South Hungary. *Lithos*, 1994, 33:303-321.
- (Harangi 1996) Harangi, Sz., Szabó, Cs., Józsa, S., Szoldán, Zs., Árva-Sós, E., Balla, M., Kubovics, I.: Mesozoic igneous suites in Hungary: Implications for genesis and tectonic setting in the Northwestern part of Tethys. *Int. Geol. Rev.*, 1996, 38, 336–360.
- (Harangi 2001) Harangi, Sz.: Neogene to quaternary volcanism of the Carpathian-Pannonian region – a review. *Acta Geologica Hungarica*, 2001, 44, 223–258.
- (Harcos 1997) Harcos T.: Kőszerszámkészítés a neolitikumban és a Savaria Múzeum Velem-Szent Vid-i kőeszközyanaga, *Panniculus*, 1997, 6, 9-41.
- (Henderson 2018) Henderson, J. An, J., Ma, H., The archaeometry and archaeology of ancient Chinese glass: a review. *Archaeometry* 60, 1 (2018) 88–104.
- (Henkelmann 1973) Henkelmann, R., Born, H.J.: Analytical Use of Neutron-Capture Gamma- Rays. *J. Radioanal. Chem.* 16, (1973) 473-481.
- (Hinton 1999) Hinton, R. W.: NIST SRM 610, 611 and SRM 612, 613 Multi-Element Glasses: Constraints from Element Abundance Ratios Measured by Microprobe Techniques. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 23(2), (1999) 197–207. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1999.tb00574.x>
- (Horváth 2001) Horváth, T.: Polished stone tools of the Mihálydy-collection, Laczkó Dezső Museum, Veszprém (archaeological investigation). In „Sites and stones: Lengyel Culture in Western Hungary and beyond” Ed. Regénye, J., Laczkó Dezső Museum, Veszprém, 2001, 87–107.
- (Hovorka 1993) Hovorka, D., Méres, S. & Ivan, P.: Pre-Alpine Western Carpathians basement complexes: Lithology and geodynamic setting. *Mitt. Österr. Geol. Ges.*, 1993, 86 33–44.
- (Hovorka 2000) Hovorka, D., Korikovský, S., Soyák, M.: Neolithic/Aeneolithic blueschist axes: Northern Slovakia. *Geologica Carpathica*, 2000, 51, 345–351.
- (Hovorka 2001) Hovorka, D., Illášová, L., Spišiak, J.: Plagioclase-clinopyroxene hornfels: raw material of 4 Lengyel Culture axes (Svodín, Slovakia) Bratislava: Dionýz Štúr publishers, *Slovak Geological Magazine*, 7/3, 2001, 303-308.
- (Hung 2007) Hung, H-C., Iizuka, Y., Bellwood, P., Nguyen, K.D., Bellina, B., Silapanth, P., Dizon, E., Santiago, R., Datan, I., Manton, J.H.: Ancient jades map 3,000 years of prehistoric exchange in Southeast Asia. *Proc Natl Acad Sci USA* 104 50 (2007) 19745–19750. <https://doi.org/10.1073/pnas.0707304104>
- (IAEA 2013) IAEA Worldwide: Open Proficiency Test for X Ray Fluorescence Laboratories (Issue December), IAEA Laboratories, 2013 Seibersdorf
- (Imai 1995) Imai, N, Terashima, S, Itoh, S, Ando, A: 1994 compilation values for GSJ reference samples, “Igneous rock series, *Geochem. J.* 29 (1) (1995) 91–95, doi:10.2343/geochemj.29.91
- (Ionescu 2010) Ionescu, C. & Hoeck, V.: Mesozoic ophiolites and granitoids in the Apuseni Mts. IMA2010 Field Trip Guide RO2. *Acta Mineral. Petrog.* 2010, Field Guide Ser., 20, 1–44.
- (Irvine 1971) Irvine, T., N. & Baragar, W., R., A.: A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. *Can. J. Earth Sci.*, 1971, 8/5 523–548.

(Ivan 2001) Ivan, P., Méres, Š., Putiš, M. & Kohút M.: Early Paleozoic metabasalts and metasedimentary rocks from the Malé Karpaty Mts. (Western Carpathians): Evidence for rift basin and ancient oceanic crust. *Geologica Carpathica*, 2001, 52 67–78.

(Ivan 2015) Ivan, P., Méres, S.: Geochemistry of amphibolites and related graphitic gneisses from the Suchý and Malá Magura Mountains (central Western Carpathians) – Evidence for relics of the Variscan ophiolite complex. *Geol. Carpath.*, 2015, 66, 347–360. <https://doi.org/10.1515/geoca-2015-0030>

(Jolliffe 2016) Jolliffe, I. T. & Cadima, J.: Principal component analysis: a review and recent developments. *Phil. Trans. R. Soc. A* 374: (2016) 20150202. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2015.0202>

(Józsa 2001) Józsa, S., Szakmány, Gy., Oravecz, H., Csengery, P.: Preliminary petrographic report on blueschists, the materials of Neolithic polished stone tools from Hungary. *Slovak Geological Magazine* 7/4, 2001, 351-354.

(Judik 2001) Judik, K., Biró, K. & Szakmány, Gy.: Petroarchaeological research on the Lengyel Culture polished stone axes from Aszód, Papi földek. in: Regenye, J. (ed.): *Sites and Stones: Lengyel culture in Western Hungary and beyond.* - Directorate of the Veszprém county Museums, Veszprém, 2001, 119-129.

(Jwa 2018) Jwa, Y-J; Yi, S; Jin, M-E; Kasztovszky, Zs.; Harsányi, I; Sun, G-M. Application of prompt gamma activation analysis to provenance study of the Korean obsidian artefacts, *Journal of Archaeological Science: Reports* 20 (2018) 374–381.

(Kabaciński 2015) Kabaciński, J., Sobkowiak-Tabaka, I., Kasztovszky, Zs., Pietrzak, S., Langer, J.J., Biró K.T., Maróti B.: Transcarpathian influences in the early Neolithic of Poland. A case study of Kowalewko and Rudna Wielka sites, *Acta Archaeologica Carpathica* 50 (2015) 5-32.

(Kanth 2019) Kanth, A. P., Singh, M. R.: Vibrational spectroscopy and SEM-EDX analysis of wall painted surfaces, Orchha Fort, India, *Journal of Archaeological Science: Reports* 24 (2019) 434–444.

(Kasztovszky 2000) Kasztovszky, Zs., Révay, Zs., Belgya T., Molnár G. L.: Non-destructive analysis of metals by prompt-gamma activation analysis at the Budapest Research Reactor, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 244, No.2 (2000) 379-382.

(Kasztovszky 2004) 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 2005) Kasztovszky, Zs., Kunicki-Goldfinger, J. J., Dzierzanowski, P., Nawrońska, G., Wawrzyniak, P.: Történelmi üvegek roncsolásmentes vizsgálata prompt gamma aktivációs analízissel és elektron-mikroszondával (in Hungarian), *Archeometriai Műhely*, 2005, II.1. 48-56.

(Kasztovszky 2008a) 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.

(Kasztovszky 2008b) Kasztovszky, Zs., Kis, Z., Belgya, T., Kockelmann, W., Imberti, S., Festa, G., Filabozzi, A., Andreani, C., Kirfel, A., Biró, K. T., Dúzs, K., Hajnal, Zs., Kudejova, P., Tardocchi, M., and the Ancient Charm Collaboration: Prompt gamma activation analysis and time of flight neutron

diffraction on 'black boxes' in the 'Ancient Charm' project, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 278, No.3 (2008) 661-664.

(Kasztovszky 2008c) Kasztovszky, Zs., Kunicki-Goldfinger, J.: Újabb eredmények az üvegek archeometriai vizsgálatában prompt gamma aktivációs analízis segítségével (in Hungarian), Archeometriai Műhely V.3. (2008) 51-57.

(Kasztovszky 2009) Kasztovszky, Zs., Szilágyi, V., Biró, K. T., Težak-Gregl, T., Burić, M., Šošić, R., Szakmány, Gy.: Horvát és bosnyák régészeti lelőhelyekről származó obszidián eszközök eredetvizsgálata PGAA-val, Archeometriai Műhely VI. 3. (2009) 5-14.

(Kasztovszky 2011) Kasztovszky, Zs.: A Budapesti Neutronközpont szerepe az európai kulturális örökség kutatásában – CHARISMA, Magyar Tudomány 10 (2011) 1238-1246.

(Kasztovszky 2013) Kasztovszky, Zs., Káli, Gy., Zöldföldi, J.: Non-destructive investigations of two Roman gems for the Museum of Fine Arts, Budapest, Research Report, Centre for Energy Research HAS, 2013, pp. 1-9.

(Kasztovszky 2014) Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Kis, Z.: Prompt Gamma Activation Analysis of the Nyírlugos obsidian core depot find, Journal of Lithic Studies 11 (2014) 151-163.

(Kasztovszky 2018a) Kasztovszky, Zs., Lázár, K., Kovács Kis, V., Len, A., Füzi, J., Markó, A., Biró, K. T.: A novel approach in the mineralogy of Carpathian mahogany obsidian using complementary methods, Quaternary International 467 (2018) 332-341.

(Kasztovszky 2018b) Kasztovszky, Zs., Maróti, B., Harsányi, I., Párkányi, D., Szilágyi, V., 2017. A comparative study of PGAA and portable XRF used for non-destructive provenancing archaeological obsidian. Quaternary International 468 (2018) 179-189.

(Kasztovszky 2018c) Kasztovszky, Zs., Přichystal, A.: An overview of the analytical techniques applied to study the Carpathian obsidians, Archeometriai Műhely XV/3, (2018) 187-196.

(Kasztovszky 2019) Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Nagy-Korodi, I., Sztáncsuj, S. J., Hágó, A., Szilágyi, V., Maróti, B., Constantinescu, B., Berecki, S., Mirea, P.: Provenance study on prehistoric obsidian objects found in Romania (Eastern Carpathian Basin and its neighbouring regions) using Prompt Gamma Activation Analysis, Quaternary International 510 (2019) 76–87.

(Kasztovszky 2022a) Kasztovszky, Zs., Maróti, B., Szentmiklósi, L., Gméling, K., Applicability of prompt-gamma activation analysis to determine elemental compositions of silicate-based cultural heritage objects and their raw materials, Journal of Cultural Heritage 55 (2022) 356–368.

(Kasztovszky 2022b) 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](https://doi.org/10.1007/978-3-030-60016-7_pp_95-144).

(Kereskényi 2018) Kereskényi E., Szakmány Gy., Fehér B., Kasztovszky Zs., Kristály F., Rózsa P.: New archaeometrical results related to Neolithic blueschist stone tools from Borsod-Abaúj-Zemplén County, Hungary. Journal of Archaeological Science: Reports, 17, (2018) 581-596.

(Kereskényi 2020) Kereskényi, E., Szakmány, Gy., Fehér, B., Harsányi, I., Szilágyi, V., Kasztovszky, Zs., Tóth, M. T.: Archaeometrical results related to Neolithic amphibolite stone implements from Northeast Hungary, *Journal of Archaeological Science: Reports* 32 (2020) 102437

(Kereskényi 2023) Kereskényi, E.; Fehér, B.; Kristály, F.; Szilágyi, V.; Kasztovszky, Zs. & Szakmány, Gy. (2023): Provenance of polished stone tools from the Baradla Cave, Aggtelek, NorthHungary, *Archeometriai Műhely* XX/1 pp. 1–22.

(Kilikoglou 1996) Kilikoglou, V., Bassiakos, Y., Grimanis, A.P., Souvatzis, K.: Carpathian obsidian in Macedonia, Greece. *Journal of Archaeological Science* 23 (1996) 343–349.

(Kis 2015) Kis, Z., Szentmiklósi, L., Belgya, T.: NIPS–NORMA station – a combined facility for neutron-based non-destructive element analysis and imaging at the Budapest Neutron Centre. *Nucl. Instrum. Methods* 779 (2015) 116–123.

(Kluge 2018) Kluge, E.J., Stieghorst, C., Wagner, F.E., Gebhard, R., Réva, y Zs., Jolie, J.: Archaeometry at the PGAA facility of MLZ – Prompt gamma-ray neutron activation analysis and neutron tomography, *Journal of Archaeological Science: Reports*, 20, (2018) 303-306.

(Kockelmann 2006) Kockelmann, W., Siano, S., Bartoli, L., Visser, D., Hallebeek, P., Traum, R., Linke, R., Schreiner, M., Kirfel, A.: Applications of TOF neutron diffraction in archaeometry. *Appl. Phys. A* 83, (2006) 175–182. DOI: 10.1007/s00339-006-3503-6

(Koller 1985) Koller, F.: Petrologie und Geochemie der Ophiolite des Penninikums am Alpenstrand. *Jahrb. Geol. Bundesanst.*, 1985, 128, 83–150.

(Kovalev 2023) Kovalev, I., Rodler, A. S., Brøns, C., Rehren, T.: Making and working Egyptian blue – a review of the archaeological evidence, *Journal of Archaeological Science* 153 (2023) 105772

(Kudějová 2005) Kudějová, P., Materna, T., Jolie, J., Türler, A., Wilk, P., Baechler, S., Kasztovszky, Zs., Réva, y Zs., Belgya, T.: On the construction of a new instrument for cold-neutron prompt gamma-ray activation analysis at the FRM-II, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 265, 2, (2005) 221–227.

(Kudějová 2008) Kudějova, P., Meierhofer, G., Zeitelhack, K., Jolie, J., Schulze, R., Türler, A., Materna T.: The new PGAA and PGAI facility at the research reactor FRM II in Garching near Munich, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 278, 3, (2008) 691–695

(Kunicki 2008) Kunicki-Goldfinger, J. J., Pańczyk, E., Dierżanowski, P., Waliś, L., Trace element characterization of medieval and post-medieval glass objects by means of INAA and EPMA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 278, No.2 (2008) 307–311. <https://doi.org/10.1007/s10967-008-0507-z>

(Kunicki 2020) Kunicki-Goldfinger, J. J. (2020). *Szkło w Europie Środkowej od późnego średniowiecza do XVIII wieku. Skład chemiczny – uwarunkowania i interpretacja.* Warszawa, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej.

(Lea 1934) Lea, D.E.: Combination of Proton and Neutron. *Nature* 133, 24 (1934)

(Lindstrom 1987) Lindstrom, R.M., Zeisler, R., Rossbach, M.: Activation Analysis Opportunities Using Cold Neutron Beams. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 112, (1987) 321-330.

- (Lindstrom 1993) Lindstrom, R.M., Zeisler, R., Vincent, D.H., Greenberg, R.R., Stone, C.A., Mackey, E.A., Anderson, D.L., Clark, D.D.: Neutron Capture Prompt Gamma-Ray Activation Analysis at the NIST Cold Neutron Research Facility. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 167(1) (1993) 121-126.
- (Liritzis 2020) Liritzis, I., Laskaris, N., Vafiadou A., Karapanagiotis I., Volonakis, P., Papageorgopoulou, C., Bratitsi, M.: Archaeometry: an overview. *Scientific Culture*, Vol. 6, No. 1, (2020), pp. 49-98. Open Access. Online & Print. DOI: 10.5281/zenodo.3625220
- (Liu 2011) Liu, Y., Deng, J., Shi, G., Yui, T-F., Zhang, G.: Abuduwayiti, M., Yang, L., Sun, X., Geochemistry and petrology of nephrite from Alamas, Xinjiang, NW China, *Journal of Asian Earth Sciences*, 2011, 42, 3, 440-451.
- (Liu 2022) Liu, G-L., Kazarian, S. G.: Recent advances and applications to cultural heritage using ATR-FTIR spectroscopy and ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Analyst* 147 (2022) 1777–1797.
- (Livingston 2014) Livingston, R.A., Al-Sheikhly, M., Grissom, C., Aloiz, E., Paul, R.: Feasibility study of prompt gamma neutron activation for NDT measurement of moisture in stone and brick, *AIP Conference Proceedings* 1581, 828 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4864907>
- (Lombard 1968) Lombard, S.M., Isenhour, T.L.: Neutron Capture Gamma-Ray Activation Analysis Using Lithium Drifted Germanium Semiconductor Detectors. *Anal. Chem.* 40, 1990-1994 (1968)
- (Mackey 2004) Mackey, E.A., Anderson, D.L., Liposky, P.J., Lindstrom, R.M., Chen-Mayer, H., Lamaze, G.P.: New Thermal Neutron Prompt Gamma-ray Activation Analysis Instrument at the National Institute of Standards and Technology Center for Neutron Research. *Nucl. Instrum. Methods B226(3)* (2004) 426-440.
- (Majérus 2020) Majérus, O., Lehuédé, P., Biron, I., Alloteau, F., Narayanasamy, S., Caurant, D.: Glass alteration in atmospheric conditions: crossing perspectives from cultural heritage, glass industry, and nuclear waste management, *Npj Mater. Degrad.* 4 (1) (2020), doi:10.1038/s41529-020-00130-9.
- (Markó 2003)** Markó, A., Biró, K. T., Kasztovszky, Zs.: Szeletian felsitic porphyry: non-destructive analysis of a classical Paleolithic raw material, *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hung.* 54 (2003) 297-314.
- (Maróti 2018) Maróti, B., Révay, Zs., Szentmiklósi, L., Kleszcz, K., Párkányi, D., Belgya, T.: Benchmarking PGAA, in-beam NAA, reactor-NAA and handheld XRF spectrometry for the element analysis of archeological bronzes, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 317, (2018) 1151–1163.
- (Marschall 2005)** Marschall, H.R., Kasztovszky, Zs., Gméling, K., Altherr, R.: Chemical analysis of high-pressure metamorphic rocks by PGNAA: Comparison with results from XRF and solution ICP-MS, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 265 (2005) 339.
- (Martin 2020) 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.
- (Milić 2014) Milić, M.: pXRF characterisation of obsidian from central Anatolia, the Aegean and central Europe. *J. Archaeol. Sci.* 41 (2014) 285-296.

(Molnár 1997) Molnár, G., Belgya, T., Dabolczi, L., Fazekas, B., Révay, Zs., Veres, Á., Bikit, I., Kis, Z., Östör, J.: The new prompt gamma-activation analysis facility at Budapest, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 215 (1997) 111-115.

(Molnár 1998) Molnár, G.L., Révay, Zs., Paul, R.L., Lindstrom R.M.: Prompt-gamma activation analysis using the k_0 approach, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, 234 (1998) 21-26.

(Molnár 2002) Molnár, G.L., Révay, Zs., Belgya, T.: Wide energy range efficiency calibration method for Ge detectors, *Nucl. Instrum. Meth. A* 489 (2002) 140-159.

(Montgomery 2014) Montgomery, R. R.: SRM NIST Standard Reference Materials Technical Catalog. (2014) NIST Pubs.

(Moorey 1994) Moorey, P. R. S., *Ancient mesopotamian materials and industries: the archaeological evidence* (Clarendon press, Oxford) (1994) 85-92.

(Moropoulou 2016) Moropoulou, A., Zacharias, N., Delegou, E.T., Maróti, B., Kasztovszky, Zs.: Analytical and technological examination of glass tesserae from Hagia Sophia, *Microchemical Journal* 125 (2016) 170-184.

(Nicholson 2000) Nicholson, P.T. and Peltenburg, E.: Egyptian faience. In Nicholson, P.T. and Shaw, I. (eds.) *Ancient Egyptian Materials and Technology*. Cambridge: Cambridge University Press, (2000) pp. 177-194.

(Nikl 2002) Nikl, A., Szakmány, Gy., Biró, K. T.: Petrological-Geochemical Studies of Neolithic Stone Tools from Tolna County, Hungary. In Jerem, E., Biró, K. T. (eds.) *Archaeometry 98. Proceedings of the 31st Symposium, Budapest, April 26-May 3. Vol. II. BAR International Series Oxford, 2002, 1043/2, 777-781.*

(Nöller 2019) Nöller, R., Feldmann., Kasztovszky, Zs., Szőkefalvi-Nagy, Z., Kovács, I, Characteristic Features of Lapis Lazuli from Different Provenances, Revised by μ XRF, ESEM, PGAA and PIXE, *Journal of Geological Resource and Engineering* 7 (2019) 57-69.

(Nyíró et al. 2022) Nyíró, Á. A., Holl, B., & V. Szabó, G.: Rescue excavation in Aggtelek-Baradla in 2019. *Dissertationes Archaeologicae* 3/10 (2022) 29–46.

(Oravec 2004) Oravec, H. & Józsa, S.: Archaeological and petrographic investigation of polished stone tools of the Neolithic and Copper Age period from the collection of the Hungarian National Museum. *Slovak Geological Magazine*, 2004, 10:105-134.

(Oravec 2005) Oravec, H. & Józsa, S.: A Magyar Nemzeti Múzeum újkőkori és rézkori csiszolt kőszerszámainak régészeti és petrográfiai vizsgálatainak eredményei. *Archeometriai Műhely*, 2005, 2/1:23-47.

(Orphan 1970) Orphan, V. J., Rasmussen, N. C., Harper, T. L., 1970, *Line and Continuum Gamma-Ray Yields from Thermal Neutron Capture in 75 Elements, Report DASA 2570 (GA 10278)* (Gulf General Atomic).

(Osipowicz 2018) Osipowicz, G., Chachlikowski, P., Orłowska, J., Kasztovszky, Zs., Siuda, R., Weckwert, *Late Palaeolithic and Mesolithic Treatment and Use of Non-flint Stone Raw Materials:*

Material Collection P.: From Site 17 at Nowogród, Golub-Dobrzyń District, Poland, *Archaeologia Polona*, 56: 2018, 103 – 125

(Oura 1999) Oura, Y., Saito, A., Sueki, K., Nakahara, H., Tomizawa, T., Nishikawa, T., Yonezawa, C., Matsue, H., Sawahata, H.: Prompt gamma-ray analysis of archaeological bronze, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 239(3), (1999), 581-585.

(Paul 2000) Paul, R. L. & Lindstrom, R. M.: Prompt gamma-ray activation analysis: Fundamentals and applications, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 243, 2000, 181-189.

(Péterdi 2011) Péterdi, B., Szakmány, G., Judik, K., Dobosi, G., Kovács, J., Kasztovszky, Zs. and Szilágyi, V.: Bazalt anyagú csiszolt kőeszközök közettani és geokémiai vizsgálata (Balatonöszöd - Temetői dűlő lelőhely), *Archaeometriai Műhely*, 2011, VIII 33-68.

(Péterdi 2014) Péterdi, B., Szakmány, Gy., Bendő, Zs., Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Gil, G., Harsányi, I., Mile, V., Szilágyi, Sz.: Possible provenances of nephrite artefacts found on Hungarian archaeological sites (preliminary results), *Archeometriai Műhely*, 2014. XI. 4, pp.: 207-222.

(Pfälzner 2006) Pfälzner, P.: Syria's royal tombs uncovered. *Current World Archaeology*, 15, (2006) 12-22.

(Phillips 1976) Phillips, G.W., Marlow, K.W.: Automatic Analysis of Gamma Ray Spectra from Germanium Detectors. *Nucl. Instrum. Methods* 137, (1976) 525-536.

(Pinakidou 2020) Pinakidou, F., Katsikini, M., Paloura, E.C., Osan, J., Czyzycki, M., Migliori, A., Palamara, E., Zacharias, N., Karydas, A.G.: Transition metal chromophores in glass beads of the classical and Hellenistic period: Bonding environment and colouring role. *Spectrochimica Acta Part B* 171 (2020) 105928 <https://doi.org/10.1016/j.sab.2020.105928>

(Polikreti 2011) Polikreti, K., Murphy, J. M. A., Kantarelou, V., Karydas, A. G.: XRF analysis of glass beads from the Mycenaean palace of Nestor at Pylos, Peloponnesus, Greece: new insight into the LBA glass trade, *Journal of Archaeological Science* Volume 38, Issue 11, (2011) 2889-2896. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2011.05.003>

(Pollmann 1999) Pollmann, H.O.: Obsidian Bibliographie. Artefakt und Provenienz. Bochum Verlag des Deutschen Bergbau-Museums, (1999) pp. 1–151.

(Přichystal 2000) Přichystal, A.: Stone raw materials of Neolithic / Aeneolithic polished artefacts in the Czech Republic: the present state of knowledge. *Krystalinikum* 26, 2000, 119-136.

(Přichystal 2013) Přichystal, A.: Lithic raw materials in prehistoric times of Eastern Central Europe. Masaryk University, 2013, Brno, p. 284.

(Re 2012) Re, A.: A provenance study of lapis lazuli: The “Collezione Medicea” case study, *Il Nuovo Cimento* 35 C, 5 (2012) 201-210. DOI 10.1393/ncc/i2012-11322-6

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

(Révay 2001b) Révay, Zs., Molnár, G. L., Belgya, T., Kasztovszky, Zs., Firestone R. B.: A New γ -Ray Spectrum Catalog And Library For PGAA, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 248 (2001) 395-399.

(Révay 2004a) Révay, Zs., Belgya 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.

(Révay 2004b) Révay, Zs., Belgya, T., Kasztovszky, Zs., Weil, J. L., Molnár, G. L.: Cold neutron PGAA facility at Budapest, Nucl. Instr. And Methods in Physics Research B 213 (2004) 385-388.

(Révay 2005) Révay, Zs.; Belgya, T.; Molnár, G. L., Application of Hypermet-PC in PGAA, J. Radioanal. Nucl. Chem., 265 (2005) 261 – 265.

(Révay 2009a) Révay, Zs.: Determining elemental composition using prompt γ activation analysis, Anal. Chem. 81, (2009) 6851-6859.

(Révay 2009b) Révay, Zs.: Standardnélküli mennyiségi elemzés a prompt-gamma aktivációs analitikában, MTA doktori értekezés, Budapest, 2009.

(Révay 2015) Révay, Zs., Kudějova, P., Kleszcz, K., Söllradl, S., Genreith C.: In-beam activation analysis facility at MLZ, Garching, Nuclear Instruments and Methods A 799, (2015) 114–123.

(Romanelli 2021) Romanelli, G., Festa, G., Onorati, D., Preziosi, E., Ulpiani, P., Andreani, C., Senesi, R.: Time-resolved prompt-gamma activation analysis at spallation neutron sources and applications to cultural heritage, security, and radiation protection. Physics Open 7 (2021) 100073 <https://doi.org/10.1016/j.physo.2021.100073>

(Rosen 1988) Rosen, L. V.: Lapis lazuli in geological and in ancient written sources., Jonsered, Sweden: Paul Åströms förlag (1988). ISBN 13: 9789186098735

(Rossbach 1991) Rossbach, M.: Multielement Prompt γ Cold Neutron Activation Analysis of Organic Matter. Anal. Chem. 63, (1991) 2156-2162

(Rómer 1866) Rómer F.: Műrégészeti kalauz. Ősrégészet, különös tekintettel Magyarországra. I. Őskori műrégészet, Pest, 1866.

(Sayre 1961) Sayre, E.V. and Smith, R.W.: Compositional Categories of Ancient Glass. Science, 133, (1961) 1824-1826. <http://dx.doi.org/10.1126/science.133.3467.1824>

(Sándor 2022) Sándor, Sz.: Roncsolásmentes analitikai módszerek alkalmazása lápisz lazuliból készült régészeti leletek eredetvizsgálatára. Tudományos diákköri dolgozat, (témavezető: Kasztovszky Zsolt) Eötvös Loránd Tudományegyetem (2022).

(Schackley 1995) Shackley, M. S.: Sources of archaeological obsidian in the greater American Southwest: an update and quantitative analysis. American Antiquity, 60(3), (1995) 531–551.

(Schackley 1998) Schackley, M. S.: Gamma Rays, X-Rays and Stone Tools: Some Recent Advances in Archaeological Geochemistry. Journal of Archaeological Science 25 (1998) 259–270.

(Schibille 2011) Schibille, N.: Late Byzantine Mineral Soda High Alumina Glasses from Asia Minor: A New Primary Glass Production Group, PLoS ONE 6 4 (2011) 18970.

(Schléder 1999) Schléder, Zs., Biró, K. T.: Petroarchaeological studies on polished stone artifacts from Baranya county, Hungary. Janus Pannonius Múzeum Évkönyve, 1999, Pécs, 43, 75-101.

(Schuler 1959) Schuler, F., Ancient glassmaking techniques: The molding process, *Archaeology*, 12, 1 (1959), 47-52.

(Šída 2009) Šída, P. & Kachlík, V.: Geological setting, petrology and mineralogy of metabasites in a thermal aureole of Tanvald granite (northern Bohemia) used for the manufacture of Neolithic tools. *J. Geosci.*, 2009, 54, 269–287

(Sobkowiak-Tabaka 2015) Sobkowiak-Tabaka, I., Kasztovszky, Zs., Kabaciński, J., Biró, K.T., Maróti, B., Gméling, K.: Transcarpathian contacts of the Late Glacial Societies of the Polish Lowlands, *Przełęcz Archeologiczny* 63 (2015) 5-28.

(Söllradl 2014) Söllradl, S.: Developments in prompt gamma-ray neutron activation analysis and cold neutron tomography and their application in non-destructive testing, Ph.D. dissertation, Universität Bern, 2014.

(Smith 2004) Smith, G. D., & Clark, R. J. H.: Raman microscopy in archaeological science, *Journal of Archaeological Science*, 31(8) (2004) pp. 1137-1160.

(Starnini 1998) Starnini, E. & Szakmány, Gy.: The lithic industry of the Neolithic sites of Szarvas and Endrőd (South-Eastern Hungary): techno-typological and archaeometrical aspects. *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae*, 1998, 50: 279–342.

(Starnini 2007) Starnini, E., Szakmány, Gy. & Whittle, A.: Polished, ground and other stone artefacts. In: WHITTLE, A. (ed.): *The Early Neolithic on the Great Hungarian Plain. Investigation of the Körös culture site of Ecsegfalva 23, County Békés.* – *Varia Archaeologica Hungarica XXI.*, 2007, Budapest, 667-676.

(Starnini 2015) Starnini, E., Szakmány, Gy., Józsa, S., Kasztovszky, Zs., Szilágyi, V., Maróti, B., Voytek, B., Horváth, F.: Lithics from the Tell Site Hódmezővásárhely-Gorzsa (Southeast Hungary): typology, technology, use and raw material strategies during the Late Neolithic (Tisza Culture). In: Hansen S, Raczky P, Anders A, Reinburger A (eds) *Neolithic and Copper Age between the Carpathians and the Aegean Sea; chronologies and technologies from the 6th to the 4th millennium BCE*, *Archäologie in Eurasien* 31, (2015) pp. 105–128.

(Stieghorst 2016) Stieghorst, C., Kuhnen, H.-P., Neumann, J. P., Plonka C.: Provenance Analysis of Roman Limestone from the Moselle Valley via Neutron Activation: Research of the Johannes Gutenberg-Universität Mainz (Germany), *Proceedings of Roman ornamental stones in North-Western Europe*, Tongeren, Belgium, 20 Apr 2016 - 22 Apr 2016

(Suda 2018) Suda, Y., Grebennikov, A. V., Kuzmin, Y. V., Glascock, M. D., Wada, K., Ferguson, J. R., Kim, J. C., Popov, V. K., Rasskazov, S. V., Yasnygina, T. A., Saito, N., Takehara, H., Carter, T., Kasztovszky, Zs., Biró, K. T., Ono, A.: Inter-laboratory validation of the WDXRF, EDXRF, ICP–MS, NAA and PGAA analytical techniques and geochemical characterisation of obsidian sources in northeast Hokkaido Island, Japan, *Journal of Archaeological Science: Reports* 17 (2018) 379-392.

(Swan 2018) Swan, C. M., Rehren, T., Dussubieux, L., Eger, A. A.: High-boron and high-alumina Middle Byzantine (10th– 2th Century CE) glass bracelets: A Western Anatolian glass industry, *Archaeometry* 60, 2 (2018) 207–232.

(Swider 2004) Swider, J.R., Walters, W.B.: Evaluation of sensitivity and resolution enhancement in cold neutron prompt γ -ray activation analysis using neutron lenses. *Nucl. Instrum. Methods B226*, (2004) 659-666.

(Szakmány 1996) Szakmány, Gy.: Results of the petrographical analysis of some samples of the ground and polished stone assemblage. In: Makkay, J.- Starnini, E.- Tulok, M: Excavations at Bicske Galagonyás (part III). The Notenkopf and SopotBicske cultural phases. - Società per la Preistoria e Protostoria della Regione Friuli-Venezia Giulia, Quaderno 6. Trieste, 1996, 224-241.

(Szakmány 2004) Szakmány, Gy., Kasztovszky Zs.: Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA), a new method in the archaeological study of polished stone tools and their raw materials, European Journal of Mineralogy Vol. 16. No. 2. (2004) 285-295.

(Szakmány 2009a) Szakmány, Gy: Magyarországi csiszolt kőeszközök nyersanyag típusai az eddigi archeometriai kutatások eredményei alapján, Archeometriai Műhely, 2009, VI, 1, 11–29

(Szakmány 2009b) Szakmány, Gy., Starnini, E., Horváth, F., Szilágyi, V., Kasztovszky, Zs.: Investigating trade and exchange patterns during the Late Neolithic: first results of the archaeometric analyses of the raw materials for the polished and ground stone tools from Tell Gorzsa (SE Hungary), ΜΩΜΟΣ VI. (Ed. Ilon G.) Szombathely, 2009. Óskoros kutatók VI. Összejövedele. Kőszeg, 2009. március 19–21. Nyersanyagok és kereskedelem pp. 363–377.

(Szakmány 2011) Szakmány, Gy., Kasztovszky, Zs., Szilágyi, V., Starnini, E., Friedel, O., Biró, K.T.: Discrimination of prehistoric polished stone tools from Hungary with non-destructive chemical Prompt Gamma Activation Analyses (PGAA), European Journal of Mineralogy, 2011, 23, 883-893.

(Szakmány 2013) Szakmány, Gy., T. Biró, K., Kristály, F., Bendő, Zs., Kasztovszky, Zs., Zajzon, N., Távolsági import csiszolt kőeszközök nagynyomású metamorfítokból Magyarországon, Archeometriai Műhely 10/1 (2013) 83-92.

(Szakmány 2014) Szakmány, Gy., Bendő, Zs., Péterdi, B., Kasztovszky, Zs., Biró, K. T.: Magyarországi leletanyagokban fellelt „zöldkő” nyersanyagú csiszolt kőeszközök újabb archeometriai vizsgálati eredményei. Kőkor Kerekasztal, 2014, Budapest, Absztrakt kötet p. 2.

(Szakmány 2016) Szakmány, Gy, Józsa, S, Bendő, Zs, Kasztovszky, Zs., Horváth, F: Magyarországon előkerült hornfels (mész-szilikát szarusirt) anyagú csiszolt kőeszközök nyersanyaglelőhelyének felkutatása, Archeometriai Műhely 13/1 (2016) 43-54.

(Szeliga 2021) Szeliga, M., Kasztovszky, Zs., Osipowicz, G., & Szilágyi, V.: Obsidian in the Early Neolithic of the Upper Vistula basin: origin, processing, distribution and use - a case study from Tominy (southern Poland), Praehistorische Zeitschrift, 96(1) (2021) 19–43. <http://doi.org/10.1515/pz-2021-0014>

(Szentmiklósi 2010) Szentmiklósi, L., Belgya, T., Révay, Zs., Kis, Z.: Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest Research Reactor. J. Radioanal. Nucl. Chem. 286, (2010) 501-505.

(Szentmiklósi 2021) Szentmiklósi, L., Kis, Z., Maróti, B., Horváth, L.Z.: Correction for neutron selfshielding and gamma-ray self-absorption in prompt-gamma activation analysis for large and irregularly shaped samples, J. Anal. At. Spectrom. 36 (1) (2021) 103–110., doi:10.1039/D0JA00364F.

(Szikszai 2018) Szikszai, Z. et al. Report on in-situ/ex-situ methodologies for monitoring radiation damage on CH materials/samples / IPERION CH D6.2. Deliverable report, 2018.

(Szilágyi 2022) Szilágyi, V., Szakmány, Gy., Józsa, S., Szilágyi, K., Harsányi, I., Kasztovszky, Zs., Kovács, Z.: Magyarországi dolerit-metadolerit csiszolt kőeszközök nyersanyagának lehetséges

származási helyei. In: 12. Kőzettani és Geokémiai Vándorgyűlés, 22–24 September 2022, Absztrakt kötet. Szerk.: Fehér B., Molnár K., Lukács R., Czuppon Gy., Kereskényi E. (2022) p. 130.

(Taylor 1976) Taylor, R. E. (ed.): *Advances in Obsidian Glass Studies: Archaeological and Geochemical Perspectives*. Park Ridge: Noyes Press (1976).

(Terashima 1994) Terashima, S., Imai, N., Itoh, S., Ando, A., Mita, N.: 1993 compilation of analytical data for major elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, Igneous rock series. *Bull. Geol. Surv. Jpn.* 45, (1994) 305-381.

(Tosi 1990) Tosi, M., Vidale, M.: 4th millennium BC lapis lazuli working at Mehrgarh, Pakistan, *Paléorient* 16, 2 (1990) 89-99.

Uhlir, K., Griesser, M., Buzanich, G., Wobrauschek, P., Strelci, C., Wegrzynek, D., Markowicz, A. and China-Cano, E. (2008) Applications of a new portable (micro) XRF instrument having low-Z elements determination capability in the field of works of art, *X-Ray Spectrom.*, vol. 37, pp. 450-457

(Váczai 2017) Váczai, B., Szakmány, Gy., Kasztovszky, Zs., Starnini, E., Nebiacolombo, F.: A Előzetes eredmények a magyarországi nagynyomású metaofiolit anyagú csiszolt kőszeközök származási helyének pontosításához, *Archeometriai Műhely* 2017, XIV.2. 69-84.

(Váczai 2019) Váczai, B., Szakmány, Gy., Starnini, E., Kasztovszky, Zs., Bendő, Zs., Nebiacolombo, F. A., Giustetto, R., Compagnoni, R.: High-pressure meta-ophiolite boulders and cobbles from northern Italy as possible raw-material sources for “greenstone” prehistoric tools: petrography and archaeological assessment, *European Journal of Mineralogy* 31: 5-6 pp. 905-917 (2019)

(Vasco 2020) Vasco, G., Serra, A., Manno, D., Buccolieri, G., Calcagnile, L., Buccolieri, A.: Investigations of byzantine wall paintings in the abbey of Santa Maria di Cerrate (Italy) in view of their restoration, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 239 (2020) 118557.

(Vicenzi 2002) Vicenzi, E. P., Eggins, S., Logan, A., Wysoczanski, R.: Microbeam characterization of corning archeological reference glasses: New additions to the Smithsonian Microbeam Standard collection. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 107 (6), (2002) 719. <https://doi.org/10.6028/jres.107.058>

(Visy 2003) Visy, Zs.: *Magyar régészet az ezredfordulón* (2003), Főszerk.: Visy Zsolt, Nemzeti Kulturális Örökség Minisztériuma Műemléki Főosztálya, Budapest, pp. 473-477.

(Vogt 1982) 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.

(Wagner 2012) Wagner, B., Nowak, A., Bulska, E., Hametner, K., Günther, D.: Critical assessment of the elemental composition of Corning archeological reference glasses by LA-ICP-MS. *Anal Bioanal Chem* 402 (2012) 1667–1677. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5597-8>

(Wagner 2016) Wagner, F. E., Gebhard, R., Häusler, W., Wagner, U., Albert, P., Hess, H., Révay, Z., Kudejová, P., Kleszcz, K.: Study of archaeological iron objects by PGAA, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction, *Hyperfine Interact* 237 (2016) 30.

(Watkinson 2014) Watkinson, D., Rimmer, M., Kasztovszky, Zs., Kis, Z., Maróti, B., Szentmiklósi, L.: The use of neutron analysis techniques for detecting the concentration and distribution of chloride ions in archaeological iron, *Archaeometry* 56 (5) (2014) 841–859, doi:10.1111/arc.12058.

(Watts 1975) Watts, D. C.: How did George Ravenscroft discover lead crystal? *The Glass Circle* 2. R. J. Charleston, W. Evans and A. Polak. Woking, Unwin Brothers Ltd: (1975) 71-84.

(Wedepohl 2011) Wedepohl, K. H, Simon, K, Kronz, A.: Data on 61 chemical elements for the characterization of three major glass compositions in late antiquity and the middle ages, *Archaeometry* 53, 1 (2011) 81–102. doi: 10.1111/j.1475-4754.2010.00536.x

(Weigand 1977) Weigand, P. C., Harbottle, G., Sayre, E. V., in *Exchange Systems in Prehistory*, T. K. Earle & J. E. Ericson, Eds., Academic, New York, p. 15.

(Williams-Thorpe 1984) Williams-Thorpe, O., Warren, S.E. & Nandris, J.G.: The distribution and provenance of archaeological obsidian in Central and Eastern Europe. *Journal of Archaeological Science* 11 (1984) 183–212.

(Wyart 1981) Wyart, J., Bariand, P., Filippi, J.: Lapis lazuli from Sar-e-Sang, *Gems & Gemology*, 17 (1981) 184-190.

(Yi 2016) Yi, S., Jwa, Y.: On the provenance of prehistoric obsidian artifacts in South Korea. *Quat. Int.* 392, (2016) 37-43

(Yonezawa 1993) Yonezawa, C.: Prompt γ -Ray Analysis of Elements Using Cold and Thermal Reactor Guided Neutron Beams, *Anal. Sci.* 9 (1993) 185-193.

(Zacharias 2018) Zacharias, N., Kaparou, M., Oikonomou, A., Kasztovszky, Zs.: Mycenaean glass from the Argolid, Peloponnese, Greece: A technological and provenance study. *Microchemical Journal*, 141, (2018) 404–417. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.027>

(Zhang 2011) Zhang, Z.W., Gan, F.X. & Cheng, H.S.: PIXE analysis of nephrite minerals from different deposits. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 2011, 269 460–465.

(Zöldföldi 2003) Zöldföldi, J., Kasztovszky, Zs.: Non-destructive prompt-gamma activation analysis (PGAA) in provenance study of lapis lazuli, *Proceedings of the Int. Conference on Archäometrie und Denkmalpflege*, Universitate Berlin, 2003, (eds. O. Hahn, C. Goedicke, R. Fuchs, I. Horn) pp. 194-196.

(Zöldföldi 2004) Zöldföldi, J., Kasztovszky, Zs., Mihály, J., Richter, S.: Honnan származik a lápisz lazuli? Roncsolásmentes eredetvizsgálat prompt gamma aktivációs analízis segítségével (in Hungarian), *Archeometriai Műhely*, I.1. (2004) 16-22.

(Zöldföldi 2006) Zöldföldi, J., Richter, S., Kasztovszky, Zs., Mihály, J.: Where does Lapis Lazuli come from? 34th International Symposium on Archaeometry, Zaragoza, 2004, E-book: <http://www.dpz.es/ifc/libros/ebook2621.pdf>, Institución „Fernando el Católico” (C.S.I.C.) Exma. Diputación de Zaragoza, 2006, pp. 353-361.

(Zöldföldi 2011a) Zöldföldi, J., Kasztovszky, Zs., Szilágyi, V., Csedreki, L., Kertész, Zs., Szikszai, Z., Uzonyi, I., Szőkefalvi-Nagy, Z., Kocsonya, A., Kovács, I., Mihály, J., Sánta, Zs., Káli, Gy.: Comprehensive database on lapis lazuli by PGAA, PIXE, external-beam PIXE, FTIR and TOF-ND methods. *TECHNART 2011 Conference*, Berlin, Germany, 26-29 April, 2011.

(Zöldföldi 2011b) Zöldföldi, J. Gemstones at Qatna Royal Tomb: Preliminary Report, December 2011, In book: Interdisziplinäre Studien zur Königsgruft in Qatna, Edition1, Publisher: Harrassowitz Verlag, Editors: P. Pfälzner, pp. 235-248.

(Zöldföldi 2011c) Zöldföldi, J., Csedreki, L., Kertész, Zs., Szikszai, Z., Szökefalvi-Nagy, Z., Kocsonya, A., Kovács, I., Kasztovszky Zs.: Comprehensive database on variscite by μ -PIXE, external-beam PIXE and PGAA methods, in: Abstract book of TECHNART 2011 Non-destructive and microanalytical techniques in art and cultural heritage, Berlin, Germany. P81

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom az MTA Izotópkutató Intézet egykori főigazgatójának, Prof. Wojnárovits Lászlónak és az Energiatudományi Kutatóközpont főigazgatójának, Dr. Horváth Ákosnak, hogy lehetővé tették a kutatásaimat, és a jelen értekezés megírását.

Köszönöm Prof. Takács Erzsébetnek és Prof. Schiller Róbertnek, hogy ösztönöztek a dolgozat mielőbbi megírására.

Köszönöm egykori és jelenlegi munkatársaimnak, Bajnok Katalinnak, Dr. Belgya Tamásnak, Buczkó Noéminek, néhai Dabolczi Lajosnak, néhai Dr. Fazekas Bélának, Dr. Gméling Katalinnak, Dr. Harsányi Ildikónak, Káli Györgynek, Dr. Kis Zoltánnak, Dr. Kovács Imrénének, Dr. Len Adélnak, Dr. Maróti Boglárkának, néhai Prof. Molnár Gábornak, Dr. Révay Zsoltnak, Dr. Rosta Lászlónak, Dr. Szentmiklósi Lászlónak, Dr. Szilágyi Veronikának, Prof. Szőkefalvi-Nagy Zoltánnak, hogy támogatólag részt vettek a Budapesti Kutatóreaktornál folyó örökségtudományi kutatásokban.

Köszönöm Dr. Baranyai Rózsának, Gajdos Ferencnek, Juhász Péternek és a Budapesti Kutatóreaktor valamennyi munkatársának, hogy biztosították a technikai hátteret a kutatásokhoz.

Hálásan köszönöm Takácsné Dr. Biró Katalinnak és Dr. Szakmány Györgynek az évtizedeken keresztül átívelő inspiráló közös munkát, és az értekezésem rendkívül alapos, fáradságot nem kímélő átnézését. Köszönöm továbbá Dr. Roxana Bugoinak, Dr. Czajlik Zoltánnak, Dr. Dobosi Violának, Dr. Gyarmati Jánosnak, Dr. Kereskényi Erikának, Dr. Kiss Viktóriának, Dr. Kevély Flórának, Dr. Jerzy Kunicki-Goldfingernek, Dr. Kulcsár Gabriellának, néhai Dr. Liptay Évának, Dr. Markó Andrásnak, Dr. Péterdi Bálintnak, Dr. Vaday Andreának, hogy a közös munka során újabb és újabb kérdésekkel ösztönözték a kutatást.

Köszönöm a Magyar Nemzeti Múzeumnak, a Néprajzi Múzeumnak, a Szépművészeti Múzeumnak, a miskolci Herman Ottó Múzeumnak, a nyíregyházi Jósza András Múzeumnak, a szegedi Móra Ferenc Múzeumnak és a veszprémi Laczkó Dezső Múzeumnak, hogy biztosították a hozzáférést a vizsgálati anyagokhoz.

Végezetül, hálásan köszönöm Feleségemnek és Gyermekeimnek, hogy mellettem álltak a hétköznapiakban, és bátorították a dolgozat megírására.

Budapest, 2023. 07. 19.