

LÉZERINDUKÁLT PLAZMASPEKTROSKÓPIA: AZ ARCHEOMETRIAI ÉS RESTAURÁTORI ELEMENALITIKA GYORS ÉS HATÉKONY ESZKÖZE

LASER INDUCED PLASMA SPECTROSCOPY: A QUICK AND EFFICIENT TOOL FOR ELEMENT ANALYSIS IN CONSERVATION AND ARCHEOMETRY

MÁRTON ZSUZSANNA^{1,2}, CSÓKA ÁDÁM²

¹MTA-PTE Nagyintenzitású Terahertzes Kutatócsoport, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6

²PTE Fizikai Intézet, 7624 Pécs, Ifjúság útja 6

E-mail: marton@fizika.ttk.pte.hu

Abstract

Selected metal artefacts from excavations, collections and standard suppliers were studied by LIBS spectrometry. Qualitative elemental analysis of base metal, coating and corrosion layers of artefacts made of different alloys were performed in relation to the emerging specific questions regarding restoration or identification of the given object. This paper focuses on the characteristic features of the LIBS spectroscopy, which make it a plausible choice for a first, quick analysis of metallic artefacts in conservation studios or in archaeometry. The importance of the adjustable spatial resolution and the necessity of statistical evaluation of the measurement data are emphasised.

Kivonat

Ásatásból, múzeumi gyűjteményből és standard ötvözeteket forgalmazó cégtől származó fém tárgyakat vizsgáltunk LIBS spektroszkópiával. Kvalitatív elemanalízist végeztünk a tárgyak tömbanyagán, felületi bevonatán és a rajtuk található korróziós rétegen, hogy ennek segítségével választ adhassunk az adott tárgyak azonosításával, restaurálásával kapcsolatos specifikus kérdésekre. A jelen cikk a LIBS spektroszkópia azon tulajdonságaira fókuszál, melyek különösen alkalmassá teszik a módszert fémtárgyak gyors analizésére a restaurátor műhelyben vagy az archeometriában. Kiemeljük a mintavételi hely változtatható méretének fontosságát és a mérések statisztikai módszerekkel való kiértékelésében rejlő lehetőségeket.

KEYWORDS: LIBS, PCA, BRONZE, ALLOY

KULCSSZAVAK: LIBS, PCA, BRONZ, ÖTVÖZET

Bevezetés

A lézerindukált plazma spektroszkópia (angol neve alapján röviden LIBS) napjainkra széles körben elterjedt és továbbra is rohamosan fejlődő analitikai módszer (Cremer & Radziemsky 2006, Hegazy et al. 2014). Viszonylagos egyszerűsége, rugalmassága miatt sikeresen alkalmazzák elemazonosításra a legkülönbözőbb tárgyakon a meteoritoktól (Kovács, 2014) a marsi kőzeteken át (McCanta et al, 2013) a műtárgyakig (Ciliberto 2000), miközben természetesen nagyszámú egyéb, kifinomult elemanalitikai módszerrel kell versenyeznie. Ezek a módszerek kvalitatív vagy kvantitatív eredményekkel szolgálnak. Különböznek egymástól a mérés elvében, érzékenységükben, reprodukálhatóságukban, a minta előkészítés módjában, a méréssel járó roncsolás mértékében, térbeli felbontásukban és egyéb paramétereikben.

A LIBS előnyei közé tartozik, hogy gyakorlatilag bármilyen anyagon alkalmazható, nincs szükség mintavételre, a mérés gyors, könnyen megismételhető, a mintavételi terület átmérője

néhány mm-től néhány mikronig egyszerűen változtatható (Osticioli et al. 2008), a mélységi felbontás 1-100 mikronos nagyságrendű. A periódusos rendszer minden eleme vizsgálható LIBS segítségével. Mindezek az előnyök bizonyos esetekben kompenzálják azt a ténytet, hogy kvantitatív eredményeket csak kalibrációs görbék ismeretében (Legnaioli 2012) vagy a viszonylag nehézkes és gyakran pontatlan CF-LIBS algoritmus használatával (Corsi 2006) szolgáltató a LIBS technika.

A fém régészeti leletek és műtárgyak esetében sokszor van szükség az ötvözetek alkotóelemeinek gyors, kvalitatív azonosítására, pl. restaurálás előtti állapotfelmérés (Fotakis 2006) vagy akár kronológiai osztályozás (Fortes et al. 2005) céljából. A flexibilis és minimál-invazív mintavétel lehetővé teszi ötvözetek inhomogenitásának vizsgálatát, különböző tárgyak átlagos összetételének összehasonlítását, kis koncentrációjú szennyezőanyagok kimutatását az ötvözetben. Az alábbiakban néhány olyan mérési eredményt mutatunk be, amelyek rávilágítanak a LIBS

technika archeometriai és restaurátori alkalmazásának előnyeire.

Eszközök, módszerek, anyagok

A LIBS mérés

A LIBS spektroszkópia lényege az, hogy lézeres ablációval (Bauerle 2000) plazmát keltünk a vizsgálni kívánt anyagból, majd a plazmafelhő által emittált fény spektrumát detektáljuk. A kísérleti elrendezés sematikus ábráját korábbi cikkünkben közöltük (Tóth & Márton 2010).

A LIBS mérésekhez egy Thunder Art típusú, Q-kapcsolt Nd:YAG lézer 1064 nm-es hullámhosszú, 8 ns-os impulzusait használtuk. A plazma fényét fényvezető szálon át vezettük az Andor Mechelle 5000 típusú, iStar DH734-18F-03 kapuzható, erősített CCD kamerával felszerelt spektrográfba. A mért spektrális tartomány 250-800 nm, a spektrális felbontás 500 nm-en 0,05 nm, a spektrumok több mint 20000 intenzitás adatból állnak.

A Nd:YAG lézer fókuszfoltjának átmérőjét 0,4-0,8 mm közt változtatva a felületi energiasűrűség néhány tized és néhány J/cm² közt változott a mintavételek során. Az egy impulzussal eltávolított réteg vastagsága a fém minőségétől (pl. felületi oxid réteg, korrózió), valamint az impulzus energiájától függ, tipikusan néhány mikron és néhány tíz mikron közt változik.

A vizsgált tárgyak:

Az elmúlt években számos fémtárgyon végeztünk LIBS vizsgálatot. Ezek közül mutatunk be néhány olyan eredményt, melyek jól szemléltetik a LIBS technika archeometriai alkalmazásában rejlő lehetőségeket.

Ismeretlen eredetű bronz szobor (azonosító: MP2014), vizsgálatok céljából letétbe helyezve a Magyar Nemzeti Múzeum Országos Restaurátor és Restaurátorképző Központjában. A vizsgálat célja a szobor bronz anyagának homogenitás vizsgálata, öntéstechnikai jellemzők azonosítása.

Két darab, restaurálás alatt álló orvosi szék felületéről származó minták. A vizsgálat célja az acél tömbanyag fém bevonatának azonosítása.

Római kori lelethez (Cserdi, Horgas dűlő, 2014.03.20.) tartozó bronz veretek és az azokat

díszítő ezüst rozetták. A vizsgálat célja a készítés technikájára utaló adatok gyűjtése.

Középkori öntőműhely (Pécs, Széchenyi tér, K.93.45) leletéből származó bronz tál töredék. A vizsgálat célja az ötvözet anyagainak azonosítása, az ön felületi feldúsulásának kimutatása.

Ismert összetételű bronz etalon (BE4, Deutsches Kupferinstitut CuSn12-C, **1. táblázat**) és ugyanabból az anyagból egyszéri újraöntés után készített minta. A vizsgálat célja az összetétel újraöntés következtében bekövetkező változásának kimutatása.

A spektrumok elemzése

A fenti vizsgálatokhoz nem állt rendelkezésünkre elegendő etalon kalibrációs görbék felvételére, és a CF-LIBS algoritmus használatához szükséges atomi adatok a cinkre vonatkozóan nem ismertek kellő pontossággal, ezért kvalitatív elemzést végeztünk. Mindazonáltal sok esetben a kvalitatív eredmények is elegendőnek bizonyultak a feltett restaurátori, régészeti kérdések megválaszolásához, másrészt jó indikációt jelentenek arra, hogy milyen további vizsgálatokat érdemes végezni az adott tárgyakon.

A spektrumvonalak azonosítását korábban felvett referencia spektrumokkal való összehasonlítás és a NIST adatbázis:

<http://www.nist.gov/pml/data/handbook/index.cfm>

segítségével végeztük. Az inhomogenitás vizsgálatokhoz és a minták közötti különbségek kimutatásához a főkomponens analízis (PCA) nevű kemometriai eljárást használtuk (Shlens 2009). Főkomponenseknek az elemzésben használt összes spektrumból képzett adatmátrix sajátvektorait nevezzük. A kis sajátértékekhez tartozó főkomponenseket elhanyagoljuk, és az első néhány főkomponens függvényében vizsgáljuk a spektrumokat. Az úgynevezett score-plot egy koordináta-rendszer, melynek tengelyeit két tetszőlegesen választott főkomponens vektor alkotja. Egy spektrum ebben a koordináta-rendszerben egy pontként ábrázolható, melynek koordinátái a spektrum és az adott tengelyhez tartozó főkomponens vektor skaláris szorzataként számolhatók. Két spektrum annál inkább hasonlít egymáshoz, minél közelebb helyezkednek el az őket reprezentáló pontok a score-ploton.

1. táblázat: A BE4 jelű minta nominális összetétele és az azonosított spektrumvonalak

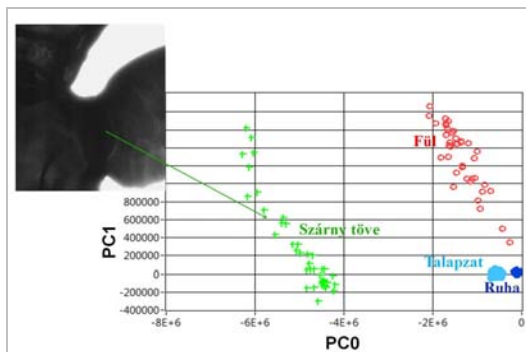
Table 1.: A BE4 jelű minta nominális összetétele és az azonosított spektrumvonalak angolul

	Cu	Ni	P	Pb	Sn	Al	Fe	Mn	S	Sb	Si	Zn
Elemarány (%)	85-88.5	<2	<0.6	<0.7	11-13	0.01	0.2	0.2	0.05	0.15	0.01	0.5
Főbb azonosító spektrumvonalak (nm)	10 vonal	353.45, 361.94	-	405.78	23 vonal	394.4, 396.15	273-275.5 vonal	-	-	-	-	330.26

Eredmények

MP2014 bronzszobor

A szobor patinázott felülete első pillantásra egységesnek látszik, ám közelebbről vizsgálva felfedezhetők a sérülések, illesztések nyomai. A LIBS mérések jelentették az első kísérletet a szobor anyagának vizsgálatára, ezért a mintavételi helyeket a szabad szemmel azonosítható jellemző területeken választottuk. Az azonosított spektrumvonalak alapján az ötvözet fő összetevői réz, ón, cink, és ólom. A különböző helyeken főlvevett spektrumok esetenként jelentős különbségeket mutatnak (**1. ábra**), ami utalhat arra, hogy az ötvözetet a szobor öntésekor állították elő, nem előre elkészített ötvözetből dolgozott az öntőmester. Az inhomogenitás másik oka a különböző felületek korrózióknak való különböző kitettsége lehet. Ez különösen akkor valószínű, ha a szobrot hosszú ideig szabad téren tartották. A később elkészült röntgen képek tanúsága alapján számos javítás, foltozás is felfedezhető a szobron. A LIBS mintavételi helyek nem ezekre a területekre estek. A továbbiakban tervezzük a javítások és a szobor alapanyagának összehasonlítását LIBS spektrumaik alapján.

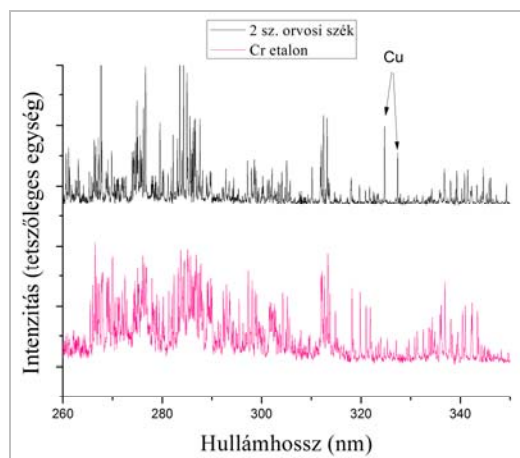
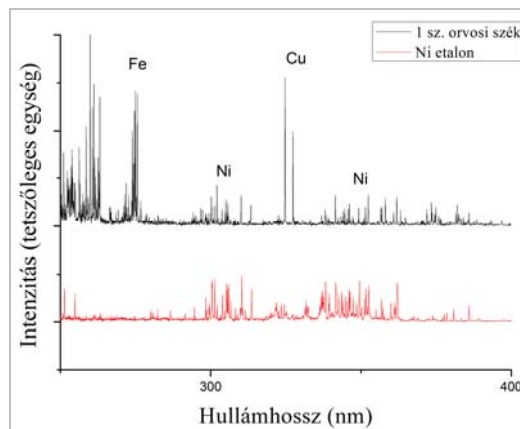


1. ábra: Bronzszobor különböző helyein felvett spektrumok a PCA score-ploton ábrázolva. A spektrumok hely szerinti elkülönülése a bronz inhomogenitására utal.

Fig. 1.: PCA score plot of spectra taken from different spots of a bronze sculpture. Separation of the spectra by the sampling spot refers to the inhomogeneity of the sculpture's material

Orvosi székek bevonatának vizsgálata

A restaurátori kérdés arra vonatkozott, hogy nikkelt vagy krómozott a restaurálandó orvosi székek bevonata. A LIBS spektrumok alapján egyértelműen megállapítható, hogy az 1. számú minta bevonata nikkelt (**2a ábra**), míg a 2. számúé krómozott (**2b ábra**).



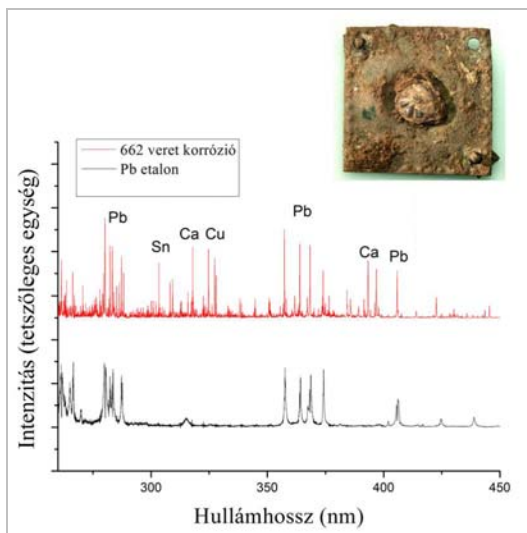
2. ábra: Ni (a) és Cr (b) bevonat muzeális orvosi székek fém alkatrészein

Fig. 2.: Spectra of the thin Ni (a) and Cr (b) layer on metal parts of 19th century medical chairs

Érdeemes megemlíteni, hogy mindkét spektrumban megtaláltuk a réz legjellemzőbb, 324.75 és 327.39 nm-es vonalait is, valamint az 1. székről vett mintában a szék tömbanyagából származó vas vonalak is megjelennek.

Római kori bronz veret ezüst rozettával

Bronzként és ezüstként azonosítottuk a minták anyagát. A restaurátori kérdés arra vonatkozott, hogy hogyan rögzíthették az ezüst rozettát a bronz lemezen. A rozetta belső felének közepén talált fehér színű anyag spektrumában jelenlevő intenzív ón és ólom vonalak (Pb 287.33 357.27, 363.96, 367.15, 368.35, 373.99, 405.78 nm, Sn 303.41, 317.50 nm) alapján arra következtettünk, hogy a rögzítés lágyforrasztással történt, és a fehér színű anyagmaradvány ólom- és ón-oxidból áll. (**3. ábra**)



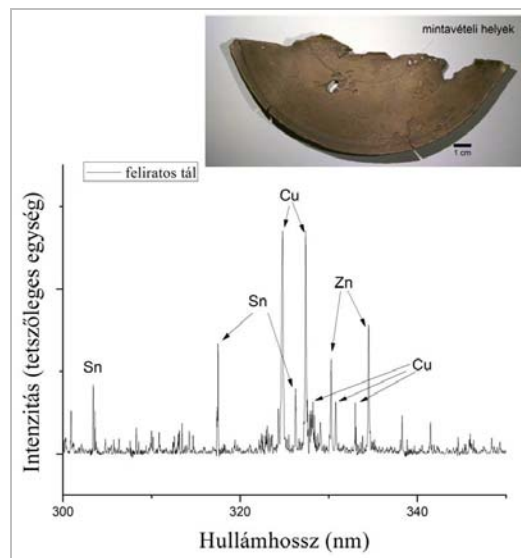
3. ábra: A rézveret és az ezüst rozetta illesztési helyén talált korrodált anyagmaradványok lágyforrasztásra utaló spektruma

Fig. 3.: The spectrum of the whitish corroded material found in between the bronze embossing and the silver rosetta (red) compared to the spectrum of the lead etalon (black). The presence of lead, tin and copper lines in the spectrum is an indication that the rosetta had been fixed onto the bronze plate by soldering.

Középkori bronz tál

A pécsi Széchenyi téren feltárt öntőműhelyből több különböző mintadarabot is megvizsgáltunk. A fém hulladék darabokat tiszta rézként és ólomként azonosítottuk. A feliratos tál töredék anyaga bronz, fő alkotóelemei réz, ón és cink (**4. ábra**).

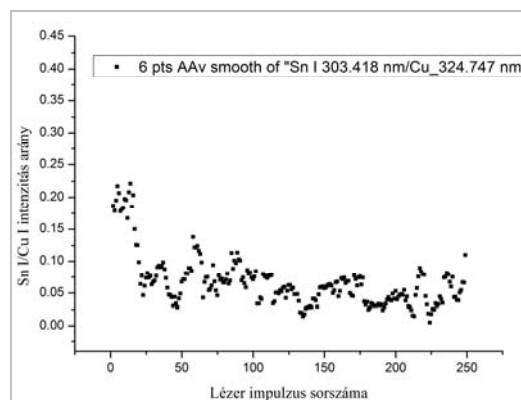
Az archeológiai bronz leletekkel kapcsolatban ismert tény, hogy a felületi korróziós rétegben az ón feldúsul a tömbanyagbeli koncentrációhoz képest (Arafat et al. 2013), és ez korlátozza az összetétel meghatározás pontosságát a felületi mérések alapján. Az effektus kimutatására 250 spektrumból álló sorozatot vettünk fel miközben a mintavétel ugyanazon a ~0.6 mm²-es felületen történt (a lézer energiasűrűsége ~2.5 J/cm²). Így tehát a nagyobb sorszámú lézerimpulzushoz tartozó spektrum egyben az anyag mélyebb rétegéhez tartozik. A lövésről lövésre eltávolított réteg vastagságának pontos meghatározására ebben a kísérletben nem volt módunk. A réz-ón koncentráció arány jellemzéséhez az ón 303.418 nm-es és a réz 324.747 nm-es vonalának intenzitásarányát használtuk. Ezt az arányt a lövésszám függvényében ábrázolva meglehetősen zajos függvényt kapunk, amiben az első 20-25 lövésig csökkenő tendencia figyelhető meg, majd az adatok egy konstans érték körül mutatnak nagy szórást.



4. ábra: Középkori bronz tál töredék spektruma

Fig. 4.: Spectrum from a bronze plate fragment

Ez utóbbi több faktor következménye: egyrészt a lézerimpulzusok energiájának szórása okozza, másrészt az, hogy a vizsgált anyag mikroszkopikus skálán inhomogén, esetenként dendrites szerkezetű (Martorano 2000). A tendencia jobb kimutatása érdekében 6 pontos mozgóátlag simítást alkalmaztunk az adatokra. Így egyértelműen láthatóvá vált az ón/réz intenzitásarány csökkenése az első 25 lövésre, majd a hányados konstans érték körüli ingadozása (**5. ábra**).



5. ábra: Az ón 303.418 nm-es és a réz 324.747 nm-es vonalának intenzitásaránya a felületre es? impulzusszámnak (és ezzel együtt a felület? mért mélységnek) a függvényében

Fig 5.: Intensity ratio of chosen tin (303.418 nm) and copper (324.747 nm) lines as a function of the ordinal number of the sampling laser shot, (and thus as a function of the depth measured from the surface)

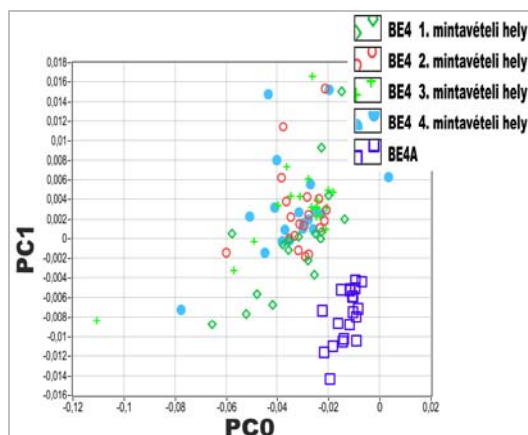
További mérésorozatot tervezünk végezni, amellyel megvizsgáljuk, hogy az ón/réz arány 25 lövés után is jelenlevő kváziperiodikus ingadozása összefügghet-e az ötvözet dendrites szerkezetével..

A fenti, mélységi felbontással kapott mérési eredménynek gyakorlati haszna lehet archeometriai vizsgálatokban. Rámutat arra, hogy a felületi méréseket fenntartással kell kezelni akkor is, ha azok kvantitatív módszerrel történtek. Az ötvözetek inhomogenitása miatt hasznos, ha az összetétel meghatározáshoz használt minta laterális mérete elegendően nagy. A mikroanalitikai technikáktól csak nagyszámú mintavételi hely esetén remélhetünk elegendően pontos eredményt.

A jövőben kontroll vizsgálatokat tervezünk végezni annak a feltételezésnek a bizonyítására, hogy azonos anyagú, azonos helyen tárolt tárgyakon a feltehetően hasonló korróziós folyamatok miatt, hasonló lefutású görbéket kapunk az ötvözetek különböző fémekhez tartozó spektrumvonalainak intenzitásarányára.

Bronz etalon eredeti állapotában és újraöntés után

A restaurátori kérdés ebben az esetben az volt, hogy a LIBS segítségével megállapítható-e az eredeti bronz etalon (BE4) és a belőle újraöntés után készített minta (BE4_A) összetétele közti különbség, LIBS spektrumaik alapján. Az egyetlen lézermimpulzussal mért spektrumok fentebb tárgyalt nagy szórása miatt, erre a kérdésre több mérés statisztikai kiértékelésével tudunk csak megnyugtató választ adni.



6. ábra: Az újraöntött (BE4A) mintáról vett spektrumok jól elkülönülnek a PCA score-plot-on az eredeti ötvözetben (BE4) mért spektrumoktól, míg az eredeti minta különböző területein felvett spektrumok alkotnak elkülönülő csoportokat a mintavétel helye szerint. Ez az újraöntéskor bekövetkező összetétel változásra utal.

Fig. 6.: Spectra taken from the original BE4A bronze sample are separated on the score plot from the spectra that were taken from four different spots of the recast BE4_1, 2, 3, 4 samples

A főkomponens analízist használtuk az elemzéshez. Amint az a **6. ábrán** látható, a BE4_A mintán mért spektrumok a score-ploton elkülönülnek a BE4 minta spektrumaitól, míg a BE4 minta különböző helyein mért spektrumok – bár nagy szórást mutatnak – nem különülnek el egymástól a mintavétel helye szerint. Ezzel igazoltuk, hogy az ötvözet újraöntés hatására bekövetkező összetétel változása LIBS segítségével kimutatható. Természetesen magukat a spektrumokat vizsgálva is megfigyelhetünk különbségeket a vonal intenzitás arányokban, de egy adott mintavételi helyen éppen a lézermimpulzusról lézermimpulzusra bekövetkező nagy változások miatt, statisztikai elemzés nélkül nem állapítható meg, hogy ezeket a különbségeket az óhatatlanul fellépő szórás vagy a minták különbözősége okozza.

Az **1. táblázatban** feltüntetjük a BE4 minta nominális összetételét. Az általunk felvett LIBS spektrumokban egyértelműen azonosított elemeket vastag betűvel jelöljük, és megadjuk az azonosításhoz használt jellemző spektrumvonalakat. Látható, hogy a LIBS mérésekkel elérhető kimutatási határ elemenként változik, másrészt a spektrumvonalak esetleges átfedése miatt, függhet az ötvözet alkotóelemeitől is.

Összefoglalás

A LIBS gyors, érzékeny, minimál-invazív elemanalitikai módszer. Kézenfekvő választás, ha ötvözetek legfontosabb összetevőinek kvalitatív analizésére van szükség, vagy ha azt akarjuk eldönteni, hogy két fémtárgy anyaga azonosnak tekinthető-e. A lézer fókuszálásával és az impulzus energiájának szabályozásával tág határok közt változtatható a mintavételi térfogat, így optimalizálható a mérés térbeli felbontása és a jel-zaj viszony.

A fentiekben néhány példán mutattuk be a módszer restaurátori, archeometriai alkalmazhatóságát, tulajdonságait. Rámutattunk, hogy a LIBS alkalmas a fémek felületi rétegében bekövetkező eleműdulás kimutatására, valamint statisztikai elemzéssel megkülönböztethető egy ötvözet a belőle újraöntéssel előállított anyagtól.

A LIBS egyszerű, gyors vizsgálati módszer, mindenképpen helye van egy jól felszerelt, alapvető laboratóriumi technikával is ellátott múzeumi restaurátor műhelyben.

Köszönetnyilvánítás:

A szerzők köszönetüket fejezik ki Szatmáriné Bakonyi Eszter restaurátornak, Varga Máté és Szabó Máté régészeknek és Merencsics Tibornak a vizsgált mintadarabok biztosításáért és a problémafelvetésekért.

A jelen tudományos közleményt a Pécsi Tudományegyetem alapításának 650. évfordulója emlékének szenteljük.

Irodalom

ARAFAT, A., NA'ESB, M., KANTARELOUC, V., HADDAD, N., GIAKOUMAKI, A., ARGYROPOULOS, V., ANGLOS, D. AND KARYDAS A-G. (2013): Combined in situ micro-XRF, LIBS and SEM-EDS analysis of base metal and corrosion products for Islamic copper alloyed artefacts from Umm Qais museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage* **14** 261–269.

BÄUERLE, D. (2000): *Laser Processing and Chemistry*, Springer, New York, 788 pp.

CILIBERTO, E. & SPOTO, G. (2000): *Modern analytical methods in art and archaeology. Chemical analysis, monographs on analytical chemistry and its applications*. Vol. 155, John Wiley, New York, 784 pp. .

CORSI, M., CRISTOFORRETTI, G., HIDALGO, M., LEGNAIOLI, S., PALLESCHI, V., SALVETTI, A., TOGNONI, E. & VALLEBONA, C. (2006): Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils. *Applied Geochemistry* **21** 748–755

CREMERS, D. A. & RADZIEMSKI, L. J. (2006): *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. John Wiley, New York, 302 pp.

FORTES, F. J., CORTES, M., SIMÓN, M. D., CABALIN, L. M. & LASERNA, J. J. (2005): Chronocultural sorting of archaeological bronze objects using laser-induced breakdown spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **554** 136–143.

FOTAKIS, C. ed. (2006), *Lasers in the preservation of cultural heritage; Principles and applications*. Taylor & Francis, New York, 306 pp.

HEGAZY, H., ABDEL-WAHAB, E.A., ABDEL-RAHIM, F. M., ALLAM, S.H. & NOSSAIR, A.M.A. (2014): *Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy*. *Appl. Phys.* **B 115** 173–183.

KOVÁCS, J., SAJÓ, I., MÁRTON, ZS., JÁGER, V., HEGEDŰS, T., BEREZ, T., TÓTH, T., GYENIZSE, P. & POBODNI, A. (2015): Csátalja, the largest H4–5 chondrite from Hungary. *Planetary and Space Science* **105** 94–100.

LEGNAIOLI, S., LORENZETTI, G., PARDINI, L., PALLESCHI, V., DIAZ PACE, D.M., ANABITARTE GARCIA, F., GRASSI, R., SORRENTINO, F., CARELLI, G., FRANCESCONI, M., FRANCESCONI F.&

BORGOGNI R. (2012): Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling. *Spectrochimica Acta Part B* **71-72** 123–126.

MARTORANO, M. A. & CAPOCCHI, J. D. (2000): Effects of Processing Variables on the Microsegregation of Directionally Cast Samples. *Metallurgical and Materials Transactions A* **31A** 3137–3148.

MCCANTA, M. C., DOBOSH, P. A., DYAR, M. D. & NEWSOM, H. E. (2013): Testing the veracity of LIBS analyses on Mars using the LIBSSIM program. *Planetary and Space Science* **81** 48–54.

OSTICOLI, I., WOLF, M. & ANGLOS D. (2008): An optimization of parameters for application of a laser-induced breakdown spectroscopy microprobe for the analysis of works of art. *Applied Spectroscopy* **62/11** 1241–1249.

SHLENS, J. (2009): *A Tutorial on Principal Component Analysis*. Version 3.01. <http://www.sn1.salk.edu/~shlens/pca.pdf>

TÓTH, T. F. & MÁRTON, ZS. (2010): Műtárgyak vizsgálata LIBS spektroszkópiával. *Archeometriai Műhely* **7/2** 141–147.

ARCHEOMETALLURGIA ÉS/VAGY ARCHEOMETRIA ÖSSZHANG ÉS EGYEDI VONATKOZÁSOK AZ ARGUM PROJEKTJEINEK TÜKRÉBEN

ARCHAEOMETALLURGY AND/OR ARCHAEOOMETRY CONSISTENCY AND SPECIFITIES FROM THE POINT OF VIEW OF THE ARGUM'S PROJECTS

TÖRÖK BÉLA

Miskolci Egyetem, Metallurgiai és Öntészeti Intézet, 3515 Miskolc-Egyetemváros

Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportja (ARGUM)

E-mail: bela.torok@uni-miskolc.hu

Abstract

This study was made on the basis of the presentation had been held on a symposium entitled „From the microscope to the reactor: development of the analytics of the archaeological metal artifacts in recent decades” organized on the occasion of Celebration of Hungarian Science on 27.11.2014. It is about archaeometallurgy as interdisciplinary research field which is closely connected to archaeometry with slightly different manner and pluralistic nature. The paper focuses on the possibilities of material testing of metal artifacts and introduction or specific and general experiences of the Archaeometallurgical Research Group of University of Miskolc (ARGUM) as an organizational example related to the implementation of research work

Kivonat

A tanulmány a 2014. november 27-én, a Magyar Tudomány Ünnepe alkalmából megrendezett, „Mikroszkóptól a reaktorig: az utóbbi évtizedek fejlődése a régészeti fémleletek analitikájában” című előadóülésen elhangzott előadás alapján készült. A többi prezentációtól némileg eltérő módon, kissé „plenáris” jelleggel az archeometallurgiáról, mint az archeometriával szorosan összefüggő, interdiszciplináris kutatási területről szól. Ezen belül fókuszba kerülnek a fém tárgyak anyagvizsgálati lehetőségei, illetve a kutatások lebonyolítása kapcsán szervezeti példaként a Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportjának (ARGUM) bemutatása, valamint az ARGUM-projektek egyedi és általános tapasztalatai.

KEYWORDS: ARCHAEOETALLURGY, ARCHAEOOMETRY, MATERIAL TESTS, RESEARCH STRATEGY

KULCSSZAVAK: ARCHEOMETALLURGIA, ARCHEOMETRIA, ANYAGVIZSGÁLATOK, VIZSGÁLATI STRATÉGIA

Archeometria és/vagy archeometallurgia

Az archeometria és az archeometallurgia, mint speciális kutatási területek egzakt meghatározása, egymáshoz való viszonya, metszetük, különbségük nem teljesen egyértelmű a hazai tudományos palettán, de még a külföldi szakirodalomban, szakmai körökben sem. Az mindenesetre nem vitatott, hogy alapvetően a régészet szolgálatában álló, azzal direkt kapcsolatban lévő, interdiszciplináris, sőt multidiszciplináris jellegű területekről beszélünk, de a behatárolások, szerepkörök tekintetében már általában több bizonytalanság, elérő álláspont és gyakorlat mutatkozik.

Az archeometria vonatkozásában ehelyett nem bocsátkoznék részletes bemutatásra, definíciószerű taglalásra, hiszen erről tetemes mennyiségű szakirodalom megjelent már, és nem csak külföldön. Hazánkban archeometriai vizsgálatokat már a 19. század második felétől próbáltak

kapcsolni régészeti kutatásokhoz, két jellemző példája ennek Rómer Flóris és Pulszky Ferenc tevékenysége volt az obszidiánok (Rómer, 1867), illetve a réz- és bronzleletek (Pulszky, 1881) körében. A klasszikus régészeti vizsgálatok mellett aránylag hamar kialakult a főként kémiai, fizikai és egyéb természettudományos vizsgálatokra – köztük jelentős mértékben az anyagvizsgálatokra – épülő archeometria alapvető tevékenységi körei a leletfelderítés, kormeghatározás, származási hely meghatározása, illetve a szerves és szervetlen anyagok vizsgálata terén (Járó-Költő, 1988).

A manapság is dinamikusan – sőt, a műszeres vizsgálatok, az adatfeldolgozási, adatkezelési módszerek rohamos technikai, technológiai fejlődésének köszönhetően egyre dinamikusabban – fejlődő archeometriával kapcsolatosan már a kezdetektől megjelentek és mindmáig érzékelhetők azok a nehézségek, problémák, amelyek alapvetően éppen annak interdiszciplinaritásából fakadnak. A

geofizikai jellegű területi vizsgálatoktól, illetve a kormeghatározási módszerektől – ahol a C-14 vizsgálat elterjedése jelentett markáns átalakulást – most némileg eltekintve, az anyagvizsgálatok terén néhányszor megfogalmazódtak már a régész és az anyagvizsgáló természettudós, mérnök közötti „kommunikációs nehézségekből”, a vizsgálat céljának, stratégiájának, lehetőségeinek, illetve a kapott eredmények felhasználhatóságának nem teljesen egyező értelmezéséből eredő problémák (T. Biró 2010).

A fémleletek mindig is kiemelt fontosságúak voltak az ásatásokon, de a fém tárgyak, fémeszközök kultúrtörténeti értéke, néha „kincs”-jellege mellett a múlt század közepétől kezdve a „Mi is ez?”, „Miből van?” kérdések mellett egyre gyakrabban, aztán rendszeresen megfogalmazódtak meg a „Hogyan készült?” „Hogyan, mire használták?” felvetések is. Ebből eredően a kutatások, vizsgálatok már nemcsak a leletek, lelőhelyek anyagi, szerkezeti vizsgálatára fókuszáltak, hanem előtérbe kerültek a különböző fémek előállításával, alakításával, öntésével, kezelésével kapcsolatos – évszázadokon át használt, de gyakran teljesen a múltba vesző – technológiák, technikák modern műszaki ismereteink és műszeres lehetőségeink segítségével történő minél részletesebb leírása, meghatározása, esetenként újra felfedezése.

Az eredendően régészeti-ipartörténeti jellegű érdeklődés bővülése, differenciálódása hozta létre az archeometrián belül az archeometallurgiának, mint speciális tudományos kutatási területnek a csíráit. A relatíve fiatal, de dinamikusan fejlődő tudományterület szervezeti háttere a 60-as, 70-es években alakult ki Európában, főként angol-szász területen (1962: Historical Metallurgy Society, 1966: Comité pour la Siderurgie Ancienne /az UISPP-n belül/, 1972: Institute for Archaeo-Metallurgical Studies /University College London/), négyévente megrendezett nemzetközi konferenciája (Archaeometallurgy in Europe) is mindössze negyedik alkalommal lesz megrendezve 2015 nyarán, Madridban. Az archeometria legkiemelkedőbb nemzetközi rendezvényén (International Symposium of Archaeometry) külön szekcióban (Metals and Metallurgical Ceramics) szintén van lehetőség archeometallurgiai kutatásokról beszámolni, illetve értesülni.

Elmondható tehát, hogy az archeometallurgia az iparrégészet és technikatörténet indíttatásából, illetve az ahhoz kapcsolódó archeometria talaján jött létre, azonban az archeometallurgia bizonyos tevékenységei mára már túlnőnek az archeometrián. A modern ipar műszaki köreiben a *metallurgia*, a szűkebb értelemben vett kohászat – amely jellegéből és termelési volumenéből fakadóan vaskohászatra és fémkohászatra osztható –, amely a vas és egyéb fémek nemfém állapotukból (ércék oxidjaiból, szulfidjaiból, stb.) való kinyerését jelenti

valamilyen piro-, hidro-, esetleg elektrometallurgiai úton. Innen kiindulva, az archeometallurgia – mint terminus technicus – korabeli, már letűnt metallurgiai módszerek, eljárások, technikák a régészek által feltárt maradványainak, emlékeinek műszaki, természettudományos jellegű tanulmányozását jelentheti. A valóság viszont ennél jóval árnyaltabb. Az archeometallurgiának talán még az archeometriánál is jellemzőbb sajátossága az interdiszciplinaritás. Ez már kialakulásának jellegéből is fakad; az egyes iparrégészeti ásatásokon előkerült, vas- és fémelőállítással, illetve alakításukkal, felhasználásukkal kapcsolatos leletek korrekciós definíálásához, értelmezéséhez több okból is szükségük volt-van a régészeknek műszaki anyagvizsgálatokra. Ebből kiindulva célszerű feleleveníteni az archeometallurgia mára kialakult négy alapvető tevékenységi területét (Török, 2010; Török, 2011), egyúttal feltüntettem azt is, hogy az egyes tevékenységi körök mely szakmai területekhez kapcsolódnak leginkább:

1.) A vas- és fémelőállításhoz és -feldolgozáshoz direkt vagy indirekt módon köthető régészeti leletek anyagvizsgálata, azok azonosítása, kémiai, ásványtani összetételének, makro- és mikroszerkezetének leírása, készítés- és alakítástechnológiai nyomok kutatása, vizsgálata, de ide sorolható a releváns lelőhelyek sajátosságainak, szerkezetének vizsgálata is. → Archeometria.

2.) A korabeli „szakmai tevékenységek” elméletének, fizikai-kémiai, metallurgiai és technológiai jellemzőinek minél pontosabb megfogalmazása. → Kohászat-fémtechnológiák, kémiai metallurgia.

3.) Korhűsége törekvő rekonstrukciós kísérletek, valamint laboratóriumi kísérletek, amelyekben a feltételezett korabeli technikát, technológiát illetve azok speciális sajátosságait lehet vizsgálni, mérni, tesztelni, így kontrolálni az 1-2. pontban leírt tevékenységek megállapításait. → Kísérleti régészet.

4.) Az archeometallurgiai vizsgálatok eredményeinek szinkronizálása különböző korszakok, népek fémkultúrájának direkt és indirekt történeti vonatkozásaihoz. → Történettudomány, technikatörténet, néprajz.

A fentiekből is kitűnik, hogy az archeometallurgia témakörébe sorolhatók nem csak a vas- és fémelőállítás (metallurgia), de az alapanyagokkal kapcsolatos további tevékenységek is (felületi alakítás, kovácsolás, öntés, ötvözés, díszítés, esetleges hőkezelés, stb.), amelyet az anyagvizsgálatok, illetve egyéb speciális vizsgálatok - pl. kovácstűzhelyek, öntőminták, fennmaradt számszámok tanulmányozása - egyértelműen jeleznek.

Az anyagvizsgálatot (archeometriát) érintő tevékenységi kör kapcsán, a vizsgálati cél és jelleg alapján további tagolást lehet tenni:

a.) Kémiai összetétel megállapítására szolgáló vizsgálatok, ércek, salakok, kemencedarabok, félkész és késztermékek, hulladékanyagok, fémötvözők mennyiségi összetételének megállapítására, az alkotók minőségi és mennyiségi jellege alapján (XRF, ICP, AAS, EDS, PG(N)AA, EPMA, PIXE és bizonyos esetekben még a hagyományos nedves kémiai módszerek is nagyon hasznosak).

b.) Ásványi összetétel megállapítására szolgáló vizsgálatok, alapvetően ércek, salakok, kerámia tárgyak (pl. kemencefalazat-darabok, agyagfűvőkák, agyag öntőformák, stb.) esetében (XRD, XRPD).

c.) Anyagszerkezeti vizsgálatok. Főként a fémtárgyak esetében alkalmazott mikroszkópia (OM, SEM) tartozik ide, de például elektronmikroszkópos vizsgálatot érc- és salakmintán is érdemes elvégezni bizonyos esetekben. Ide sorolandók még a fémtárgyakon elvégzett roncsolásmentes anyagszerkezeti vizsgálatok (pl. röntgenvizsgálatok, felületi maradó feszültség vizsgálata röntgendiffrakcióval) illetve az esetleges mechanikai és keménységvizsgálatok.

Az archeometallurgia területéhez tartozó rekonstrukciós kísérletek gyökerei korábbról erednek, mint gondolnánk. Természetesen az utóbbi évtizedekben egyre népszerűbb kísérleti régészet e téren is megtette hatását, mindazonáltal a nagyipari kohászat berkeiben mindig is mutatkozott érdeklődés a régi technikák, technológiák gyakorlati felelevenítésére, nagyrészt szakmai hagyományörzés, a látványos események által vezérelve. Kimondottan tudományos alapú, lehető legrészletesebben korhű, archeometriai vizsgálatok eredményeit felhasználó, rekonstrukciós kísérletekről, illetve egyes jellemzőket, paramétereket vizsgáló, archeometallurgiai laboratóriumi kísérletekről igazából csak az utóbbi néhány évtizedben beszélhetünk. Nem teljesen korhű, de dokumentált rekonstrukciós kísérletre azonban már a múlt század közepétől Magyarországon is találunk példát (Heckenast et al, 1968).

Az eddig említett tevékenységi köröknek mintegy konklúziója, ugyanakkor „kiteljesítése” lehet, ha az egyes fémek technológiáival kapcsolatos archeometallurgiai vizsgálati és elméleti megállapítások segítségével történettudományi következtetéseket is lehet tenni. Ez manapság szakmailag még néha kényes kérdés, viszont dimenziója roppant változatos. Ide tartozik az egyes történeti népek, birodalmak fémkultúrája különbözőségének, fejlődésének történelemformáló hatása – mint átfogó kérdéskör – ugyanúgy, mint

egyed, akár speciális leletegyüttes készítési-, szerkezeti- és származási jellemzőinek meghatározása.

Régész, anyagvizsgáló, archeometallurgus – feladatok, nehézségek

Ki is az archeometallurgus? Leegyszerűsített megközelítésben olyan, lehetőleg történettudománnyal kapcsolatos, párhuzamos képzettségű metallurgus (kohómérnök), akinek nyilvánvaló, határozott orientáltsága van a régészet irányába. Mindazonáltal, az „ideális” archeometallurgus – a technikatörténeti, iparrégészeti affinitású kohómérnök-anyagmérnök, aki valamilyen mértékben a kapcsolódó természettudományos vizsgálati eredményeket is be tudja építeni munkájába – természetesen még meglehetősen ritka és nem csak Magyarországon. Ezért kiemelt fontosságú, különösen ezen relatíve fiatal, de dinamikus fejlődő kutatási terület tudományszerveződési szakaszában, az egyes szakterületek képviselőinek egymás eredményeit megfelelő határfokkal értelmezni, hasznosítani tudó, egységes rendszerű együttműködése.

Az archeometallurgia fent említett komplex tevékenységi köreivel kapcsolatosan is megjelennek a főként az interdiszciplinaritás okozta problémák. Az anyagvizsgálatok terén a „klasszikus” kommunikációs gondok, ha lehet, a terület speciális mivolta miatt még inkább felerősödnek. Nagyon gyakran a talált leletről a régész csak feltételezni tudja, hogy egyáltalán mi lehet, munkafázishoz kötni pedig még nehezebb. (Milyen fémmel, annak előállításával vagy feldolgozásával kapcsolatos a lelet?) A késztermék vas- és fémleletekkel kapcsolatosan sem sokkal könnyebb a helyzet. Gyakori kérdés régész oldalról, a „vizsgáljátok meg, mit lehet róla kideríteni...”, amely aztán az anyagvizsgáló oldaláról is vezethet csalogka, a régészet, technikatörténet számára nem igazán feldolgozható, vagy éppen nem is értelmezhető eredményhez, ha a vizsgálatot végző nem ismeri az adott, több száz, vagy akár több ezer éves tárgyhoz kötődő speciális tulajdonságokat, vagy akár annak technikatörténeti környezetét. Talán első hangzásra túlzásnak tűnik, de az egzakt eredményt az is szolgálja, ha a vizsgálatot végzőnek van fogalma arról, mit jelentett a korabeli készítőnek és felhasználónak az alapanyag, a tárgy – legyen az vas, arany, ékszer vagy salakdarab – materiális és eszmei értelemben egyaránt, illetve milyen technikai ismeretei lehettek.

Az anyagvizsgálatokkal kapcsolatosan tipikus, régtől fogva élő probléma azok esetisége, így a különböző vizsgálati körülmény, módszer, infrastruktúra, mintavételi stratégia miatti nehéz összehasonlíthatóság (Szabó 2010). Az egyes hazai és külföldi archeometallurgiai vizsgálatok eredményeihez nem mindig lehet könnyen

hozzájutni – az alkalmazott módszer, mérési stratégia részleteihez még nehezebben – az eredmények saját kutatáshoz történő szinkronizálása pedig újabb nehézséget okozhat. Ha ehhez hozzávesszük még a régész és a műszaki-természettudományos szakember közötti, korábban említett, eseti vizsgálatok alkalmával rendszeres „eltérő nyelvezetet”, akkor belátható, miért töltheti be számos archeometriai-archeometallurgiai vizsgálat eredményhalmaza a külsőre imponáló, de lehetőségeihez mérten kevés tudományos hasznosítást hordozó fejezet szerepét a régészeti feldolgozásban.

Az archeometallurgiai tevékenységek 2.) pontjában említettekkel kapcsolatosan a „legszűkebb keresztmetszet” hazánkban – de talán Európában is – az, hogy relatíve kevés a szakember (kohómérnök, anyagmérnök, technológus), s közülük még kevesebbnek van igazán affinitása a régmúlt idők már letűnt eljárásaival érdemben foglalkozni. A rekonstrukciós kísérletekkel kapcsolatosan pedig – a már említett „látványossági-ismeretterjesztési faktoron” kívül – feltétlenül megjegyzendő, hogy a tudományos kutatást hatáson és hitelesen szolgáló eredményekhez mérési stratégia szempontjából gondosan megtervezett, reprodukálható kísérletsorozatokra (!) van szükség, amely a technológia heterogenitása és jellemző esetlegessége miatt igen nehéz feladat. Jellemző tévedés lehet azt hinni, hogy ha sikerült terméket előállítani (kovácsolható bucavasat kohósítani, bronzfibulát önteni, stb.) akkor minden esetben egészen biztos, hogy ezzel teljes egészében, hitelt érdemlően reprodukáltuk a korabeli technikát és technológiát (néha a régészeti leletek tanúbizonyságának kissé háttérbe szorításával). Az adott technológia részleteinek feltárásához gyakorta célravezetőbb a laboratóriumi, modern műhelyi körülmények között meghatározott paraméter(ek) céltudatos mérésére, vizsgálatára irányuló kísérletek, de ellenpontként akár az is, ha nem a mai, modern technikához szokott gondolkodásunkkal próbáljuk megérteni a korabeli ember gyakran spirituális viszonyát ahhoz a „csodához”, ami a kőből-földből fémeket eredményezett. A komplex ismeretek, tapasztalatok alapján aztán a technológia egészét már lehet korhűen rekonstruált körülmények között igazolni.

Az archeometallurgiai vizsgálatok – alapvetően a régészeti feldolgozáson keresztül – történettudományi, technikátörténeti jellegű felhasználásáról, eredményeinek beépítéséről ehelyütt részletesen nem szólnék, mivel ez az előző három tevékenységi kör konzekvens következménye kell(ene), hogy legyen. Mindazonáltal a fentiekben említett komplex feladat- és problémakör megoldásaként – de legalábbis enyhítéseként – adódik a minél

gyakortább tudományos fórumok, találkozók mellett az egységes, általánosan elfogadott és értelmezhető vizsgálati protokollrendszer kialakítása, lehetőleg a nemzetközi trendhez igazodva. Ennek záloga, hogy az elszigetelt, személyes lehetőségekkel élő eseti vizsgálatok alakuljanak át homogén stratégiával lebonyolított, lehetőleg minél nagyobb volumenű kutatások egységeivé, amelyeket leghatékonyabban interdiszciplináris jellegű, tudatosan összeállított kutatócsoport tud végrehajtani. Egy archeometallurgiai kutatócsoportban többek között régészeknek, ipartörténészeknek, metallurgusoknak, analitikusoknak, anyagvizsgálóknak, geológusoknak, mineralógusoknak de ezen kívül technikusoknak, sőt informatikusoknak is helye van.

Az ARGUM kutatócsoport – példák, tapasztalatok

Az előző fejezetekben felvázolt összefüggések, trendek, nehézségek gyakorlati megvalósulási példáiként a 2011-ben alakult Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportjának (ARGUM) néhány kutatási projektjét említeném meg. A Miskolci Egyetem universitas-jellegéből adódó páratlan interdiszciplináris kutatási környezetet kihasználva – az egyetemen anyagtudományi, földtudományi, bölcsész, régész, gépész-informatikai, illetve ezen kívül még jogász, közgazdász, egészségügyi és zenetudományi képzés is működik – az alapítók 10-20 éves hasonló jellegű kutatói előéletére, tapasztalatára építve, illetve az egyre szaporodó archeometallurgiai jellegű vizsgálati igényre reagálva, projektszerűen, de folyamatosan működő interdiszciplináris jellegű kutatócsoport jött létre, kiválóan felszerelt kutatási infrastruktúrával. Ez az ország első és máig egyetlen archeometallurgiai kutatócsoportja, vezetője jelen sorok írója. A hat fővel alakult, jelenleg nyolcfős, de tovább bővítendő kutatócsoport tagjairól, munkájáról az ARGUM hivatalos honlapján (www.archeometallurgia.hu) vagy www.argum.hu) lehet többet is megtudni.

A csoport munkájában – amellet, hogy természetesen a régész, történész, illetve anyag- és kohómérnöki hallgatók speciális oktatását és számukra a témakör irányába történő inspirációt is végzi – fajsúlyos szerepet kapnak a vas- és fémművességgel kapcsolatos, archeometriai jellegű anyagvizsgálatok. A metallurgiai fázist tekintve az eddigi vizsgálatok alapvetően a korai középkori (avar, honfoglalás- és Árpád-kori) bucavas-kohászat folyamatára, maradványainak vizsgálatára fókuszáltak, ahol a leletek sokszínűsége (ércék, salakok, adalékanyagok, kemencék, tűzhelyek darabjai, stb.) a teljes anyagvizsgálati spektrum (kémiái, anyagszerkezeti, ásványtani) használatát indokolja. A fém tárgyak vonatkozásában viszont

jóval szélesebb a vizsgálati paletta a fémfajtákat (réz, bronz, nemesfémek, vas), illetve a vonatkozó korszakokat (a rézkortól a 17. századig) tekintve. A régészeti fémleletek archeometriájában (metallografiájában) a vizsgálati protokollja szerint a Műszaki Anyagtudományi Kar Komplex Képelemző és Szerkezetvizsgáló Laboratóriumának (LISA), illetve a Műszaki Földtudományi Kar Ásvány- és Kőzettani Tanszékének műszeres infrastruktúráját használó ARGUM megkülönböztet roncsolásos és roncsolás mentes vizsgálatokat.

A roncsolás mentes vizsgálati módszerek és céljaik:

- Radiográfia: a gyártási technológia körülményeire utaló bizonyítékok, jellemző technológiai sajátosságok kimutatása.
- Felületi maradó feszültség röntgendiffrakciós vizsgálata: a gyártási technológia körülményeire utaló feszültségeloszlás meghatározása.
- Felületi röntgendiffrakciós, Gandolfi kamerás diffrakciós, SEM-EDS és WDS vizsgálatok: kis mennyiségű felületi szennyeződések azonosítása, a gyártási, tárolási körülményekre vonatkozó felszíni információk beszerzése, egyúttal a röntgendiffraktómetér segítségével fázisazonosítás, bevonati rétegvizsgálatok.
- Felületi morfológia vizsgálata fény-mikroszkóppal.
- Felületi keménységmérés nem szúrásos elven.

A roncsolásos vizsgálatok történhetnek mintavétel nélkül, ilyen a szúrásos felületi keménységvizsgálat (HV) és a felület alatti ötvözőelem eloszlás vizsgálata (GDOS) a gyártási technológia körülményeire, illetve az alapanyag eredetére utaló bizonyítékok, jellemző technológiai sajátosságok kimutatására. A mintavétellel történő vizsgálatok egy része nagy pontosságú kémiai összetétel-elemzés (ICP), illetve javarészt szerkezetvizsgálat (OM, SEM, EDS, WDS, EBSD), amely immár az anyag teljes keresztmetszetében szolgálhat a gyártási technológia körülményeire, az alapanyag eredetére utaló bizonyítékok, jellemző technológiai sajátosságok kimutatására.

Az elmúlt 4-5 évben az ARGUM fémvizsgálati projektjei folyamán számos egyedi, illetve általánosnak mondható jellemző volt megfigyelhető. A vastárgyak vizsgálata alkalmával általános tapasztalat, hogy lehetőség szerint érdemesebb restaurálást megelőző állapotban lebonyolítani a minta kivágását, még ha ilyenkor vastag korróziós és egyéb szennyező réteg vonja is be a felületet. A restauráláskor rákerülő anyagok (pl. klór) azonban zavaró tényező lehet EDS vizsgálatkor az elemspektrum felvételénél, arról nem is beszélve, hogy a későbbi helyreállítás is némileg egyszerűbb lesz technikailag. Mivel a több

száz év alatt a vastárgyak felülete gyakorlatilag egyébként is elkorrodált, gyakorta – a környezet függvényében – a vékonyabb keresztmetszetű részek teljesen átrozsdásodtak, a régészek „nyugodtabb szívvel” veszik, engedélyezik az anyag roncsolásos vizsgálatát. Vastárgyak szövetszerkezetének vizsgálatakor az esetek döntő többségében alacsony karbontartalmú (0.2-0.6%), relatíve lágy, perlit-ferrites szerkezetet találunk. Az anyag heterogenitását rendszerint a karbontartalom, azaz a perlit hányadának területenkénti változó mennyiségű eloszlása, illetve a zárványok eltérő elhelyezkedése és szerkezete okozza, amely az általános nemzetközi vizsgálati trendben is visszaköszön (Buchwald, 2005; Blakelock et al. 2009; Buchwald & Wivel, 1998). Szinte minden vizsgálatosorozat tartogat azonban speciális eredményt. A hazai kutatásban Egyedülálló szkíta kori sírban talált fegyverek vizsgálatakor például a tárgyakat alapvetően kétféle készítési technika szerint lehetett csoportosítani – amellet, hogy egyazon kétélű csákány esetében is találkoztunk a két él eltérő kezelésével – amely kettéosztást a zárványok foszfortartalma is megerősített, illetve igazodott a régészeti tipológiához (Török et al. 2013a). Kelta kori használati vastárgyak egyébként alapvetően lágy, alacsony karbontartalmú anyagának vizsgálatakor egy ekepapucs heterogén szövetszerkezetében, egyazon SEM-képen belül, perlit-ferrit mellett gyorsabb lehűlés következményeként bainit, sőt tús szerkezetű martenzit is megjelent, amely már edzésszerű hűtés, diffúziómentes átalakulás igen kemény terméke (Török et al. 2013b). De sok más egyedi példa mellett említhetjük az a gepida kardot, amelynek SEM-vizsgálata keresztmetszetben jellegzetes, féloldalas, réteges szerkezetet mutatott, ami inkább az alapanyag heterogenitására utalt, mivel különösebben szisztematikus alakítási módszer nem volt azonosítható (Török & Kovács, 2011).

Más helyzet áll elő vizsgálati lehetőségek, így vizsgálati stratégia szempontjából réz, illetve rézalapú ötvözet, de különösképpen nemesfém tárgyak archeometriai vizsgálatakor. Az esetek döntő többségében a roncsolásos vizsgálat ilyenkor nem megengedett, ha mégis van lehetőség a tárgy egy-egy „rejtett részletében” mintavételre, az jelentősen megkönnyíti a kutatást és dimenziókkal gazdagíthatja az eredményeket (Barkóczy et al. 2011; Török et al. 2013c). Ha a tárgy mérete megengedi, SEM-EDS felületi vizsgálatot lehet elvégezni, amely prezentálhat fontos információkat főként a felületi rétegek, bevonatok összetételét illetően. Vizsgálati szempontból szerencsés esetben, sérüléseknél, vékony keresztmetszetű anyag lyukasztásánál vagy egyéb megmunkálásnál a tárgy töretét is vizsgálni lehet, mint például azoknál a valószínűleg 13. századi, csanádpalotai kun lósróból előkerült, aranyozott ezüstveretek esetében, ahol a töretek durva mikroszerkezete nem öntésre, hanem

inkább újrafelhasznált anyag hidegalakítására vagy akár termésezüstre – bár ez utóbbi igen ritka – utalt (kapcsolódó publikáció közlés alatt). A réz és bronztárgyak roncsolásos és roncsolásmentes vizsgálatának tanulságairól, szerepéről a kivonatban említett előadónál több prezentáció is elhangzott ARGUM-kutatók társszerzőségében (Szabó et al. 2014; Kiss et al. 2014).

Mindazonáltal kivágott minta által nem vizsgálható, nemesfémből (is) készült tárgyak esetében az ARGUM-nak az országban egyedülálló lehetősége a technológiai maradó feszültség vizsgálata, minőségi és mennyiségi fáziselemzés (nemfémes zárványok és intermetallikus fázisok azonosítása is) a LISA-labor Euler bölcsővel ellátott röntgendiffrakciós berendezésével. A vizsgálati módszerrel korabeli alakítási, öntési technológia definiálására, az alakíthatóság technológiai jellemzőinek meghatározására is sor kerülhet, akár kis felületeken is. A fémleletek röntgendiffrakciós vizsgálatának ilyen speciális lehetőségéről részletesen is szólt egy ARGUM-előadás az említett előadónál (Mertinger & Benke, 2014).

Konklúzió

Az archeometallurgiának, mint többféle tevékenységi kört integráló, interdiszciplináris kutatási területnek egyik meghatározó pillére a kapcsolódó archeometriai vizsgálatok fém és nemfém tárgyakon egyaránt. A lelőhelyek eltérő jellege, a vizsgálandó anyagok, tárgyak sokszínűsége, heterogenitása mellett alapvető cél, hogy az egyes vizsgálati eredmény sorok, megállapítások összehasonlíthatók legyenek, amely alapján egyedi, elszigetelt eredményekből egységesebb, adott kultúrára, korszakra, technológiára, technikára nagyobb dimenziókban, általánosan is jellemző megállapításokat lehessen tenni. Mindehhez minél egységesebb, jól kezelhető és értelmezhető vizsgálati protokoll-rendszert kell kialakítani és alkalmazni a vizsgálandó tárgyak minőségi és mennyiségi paramétereinek függvényében. A siker záloga ebből kifolyólag olyan szakmai interdiszciplinaritás elvén összeállított kutatócsoport együttműködése, amely egyrészt projektszerűen dolgozik, másrészt viszont projektjeit általános stratégia és adatbázis alapján kezeli.

A finanszírozási vonzat mellett mindennek természetesen szakmai, képzési („humán erőforrás-fejlesztési”) oldala is van. Ezen jövőbeni cél érdekében teremtettük meg a lehetőséget, hogy a Miskolci Egyetem Műszaki Anyagtudományi Karán alap-, mester és doktori képzés keretében is lehessen archeometallurgiai tárgyakat hallgatni, ilyen jellegű kiegészítő MSc-szakirányt választani. Ehhez kapcsolódva a múlt évben megjelent az első „Archeometallurgia” című felsőoktatási digitális tananyag, amelyet nemcsak a műszaki, hanem a

régész hallgatók is felhasználhatják ez irányú tanulmányaikhoz (Török 2014). A digitális tananyag megtalálható a <http://www.archeometallurgia.hu/index.php/projekt-ek-publikaciok> internetes oldalon, illetve regisztráció után letölthető a <http://kohasztananyagok.uni-miskolc.hu/> honlapról is, ahol egyúttal a jegyzethez csatolt animációk és video-anyagok is megjeleníthetők, lejátszhatók.

Irodalom

BARKÓCZY P., KOVÁCS Á., FERENCZI T. & P. FISCHL K. (2011): Őskori réz és bronz leletek metallográfiai és metallurgiai vizsgálata / Metallographical and metallurgical investigation of prehistoric copper and bronze finds. *Archeometriai Műhely* 8/4 293–303.

BLAKELOCK, E., MARTINÓN-TORRES, M., VELDHUIJZEN, H. A. & YOUNG, T. (2009): Slag inclusions in iron objects and the quest for provenance: an experiment and a case study. *Journal of Archaeological Science* 36 1745–1757.

BUCHWALD, V.F. & WIVEL, H. (1998): Slag analysis as a method for characterization and provenancing of ancient iron objects. Elsevier Science Inc. New York, *Materials Characterization* 40 73–96.

BUCHWALD, V.F. (2005): *Iron and steel in ancient times*. Historisk-filosofiske Skrifter 29, The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen, 115–122, 150, 162.

HECKENAST G., NOVÁKI GY., VASTAGH G. & ZOLTAY E. (1968): *A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 195–232.

JÁRÓ M. & KÖLTŐ L. szerk. (1988): *Archaeometrical Research in Hungary*. National Centre of Museums, Budapest, 1–327.

KISS V., BARKÓCZY P., P. FISCHL K., HORVÁTH E., KASZTOVSZKY ZS., KÁLI GY., KIS Z., MARÓTI B. & SZABÓ G. (2014): Bronzkori fémtárgyak roncsolásmentes és roncsolásos vizsgálatának tanulságai. *Mikroszkóptól a reaktorig: az utóbbi évtizedek fejlődése a régészeti fémleletek analitikájában c. előadónál*, Budapest. 2014. november 27.

MERTINGER V. & BENKE M. (2014): Fémleletek röntgendiffrakciós vizsgálatának speciális lehetőségei. *Mikroszkóptól a reaktorig: az utóbbi évtizedek fejlődése a régészeti fémleletek analitikájában c. előadónál*, Budapest. 2014. november 27.

PULSZKY F. (1881): *A rézkor Magyarországon*. MTA, Budapest, 1–79.

RÓMER F. (1867): Első obsidian-eszközök Magyarországon (First obsidian implements in Hungary). *Archaeológiai Közlemények* **7** 161–166.

SZABÓ G. (2010): Az archeometallurgiai kutatások gyakorlati és etikai kérdései. Practical and ethical issues of archaeometallurgical research. *Archeometriai Műhely* **7/2** 111–122.

SZABÓ G., KOVÁCS Á. & BARKÓCZY P. (2014): Az archeometria szerepe, jelentősége a fémleletek készítése helyének meghatározásában és a történeti folyamatok nyomkövetésében a bronzkor-vaskor váltásának időszakában. *Mikroszkóptól a reaktorig: az utóbbi évtizedek fejlődése a régészeti fémleletek analitikájában c.* előadókötet, Budapest. 2014. november 27.

T. BIRÓ K. (2010): Archeometriai adatok értelmezése. In: P. FISCHL K., LENGYEL GY. szerk., *Archeometria és Régészet*, Miskolc, *Gesta* **IX** 4–9.

TÖRÖK B. (2010): Archeometallurgia – a múlt kohászata, a jelen műszaki vizsgálataival, a jövő régészettudományáért; In: P. FISCHL K., LENGYEL GY. szerk., *Archeometria és Régészet*, Miskolc, *Gesta* **IX** 25–29.

TÖRÖK B. (2011): Archeometallurgia – új interdiszciplináris tudományág a korabeli kohászati technológiák, az anyagvizsgálat és az iparrégészet területein. *Archeometallurgia – a new interdisciplinary branch of science in the fields of ancient metallurgical technology, materials testing and industrial archaeology*; In: WANEK F., GAGYI PÁLFFY A. & VARGA B szerk., *XIII. Bányászati,*

Kohászati és Földtani Konferencia kiadványa, Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság, Gyergyószentmiklós, 15–20.

TÖRÖK B. & KOVÁCS, Á. (2011): Kora középkori gepida kard archeometallurgiai vizsgálata. *Archeometallurgical investigations of an Early Medieval Gepidic sword. Archeometriai Műhely* **8/4** 337–343.

TÖRÖK B.; BARKÓCZY P.; KOVÁCS Á.; GYUCHA A. & GULYÁS GY. (2013a): Szkíta vasfegyverek mikroszerkezete és készítési jellemzői. In: P. FISCHL K., LENGYEL GY. szerk., *Archeometria és Régészet*, Miskolc, *Gesta* **XIII** 14–24.

TÖRÖK B.; KOVÁCS Á.; BARKÓCZY P. & KRISTÁLY F. (2013b): Ordacsehi-Cserefeld kelta településéről származó vassalak és vastárgyak anyagvizsgálata és készítés-technológiai vonatkozásai. *Materials testing and production technology investigation of iron tools and slag from a Celtic settlement of Ordacsehi-Cserefeld. Archeometriai Műhely* **10/1** 23–32.

TÖRÖK B.; BARKÓCZY P.; KOVÁCS Á.; FERENCZI T. & P. FISCHL K. (2013c): Examination of surface layer of Bronze Pick of Hajdúsámson type; *Surface Engineering* **29/2** 164–168.

TÖRÖK B. (2014): *Archeometallurgia*. Miskolci Egyetem, Miskolc, ISBN 978-963-358-065-3 1–143.

FÉMLELETEK RÖNTGENDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATAINAK SPECIÁLIS LEHETŐSÉGEI

SPECIAL X-RAY DIFFRACTION METHODS FOR METALLIC ARTIFACTS

MERTINGER VALÉRIA¹, BENKE MÁRTON²

¹Miskolci Egyetem, Fémteni, képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Argum, H3515 Miskolc-Egyetemváros

²MTA-ME Anyagtudományi Kutatócsoport, Argum H3515 Miskolc-Egyetemváros

E-mail: femvali@uni-miskolc.hu, fembenke@uni-miskolc.hu

Abstract

From the beginning of Neolithic many technologies have been applied since metallic objects were produced by humans. All of the applied technologies modify the properties of the crystal structure and microstructure of raw material. The change in the crystal structure is in a strong relation with the applied technology. The selected, most technology sensitive structure properties are residual stress and texture. Using our practical experience of decades in modern age metal technologies, a non-destructive X-ray diffraction method was developed for the examinations of archeological objects. In the present manuscript, the production conditions of several silver objects produced by partially known manufacturing techniques are deduced based on the results of residual stress and texture (crystallographic orientation) examinations and thereby the developed examination method is validated. The results of objects produced by casting or forging, or casting and forging are clearly distinguishable. These methods are improved for the investigation of Seuso artifact in framework of collaboration with Institute for Geological and Geochemical Research, Research Centre for Astronomy and Earth Sciences, Hungarian Academy of Sciences.

Kivonat

Az újkőkortól kezdődően mióta az ember fémtárgyakat állít elő, számos technológiát alkalmaz. Az alkalmazott technológiák mindegyike megváltoztatja a fémalapanyag rácsszerkezeti, szövetszerkezeti, mikroszerkezeti jellemzőit. A szerkezetben bekövetkező változás és az alkalmazott technológia szoros korrelációs kapcsolatban áll egymással. Az általunk választott, a technológiára leginkább érzékeny anyagszerkezeti jellemző a maradó feszültség és kristálytani textúra (orientáció). Az újkori fémtechnológia gyakorlatban szerzett több évtizedes tapasztalatainkat felhasználva dolgoztunk ki egy roncsolásmentes röntgendiffrakciós vizsgálati módszert régészeti tárgyak vizsgálatára. Jelen munkánkban különböző, részben ismert módon előállított ezüstitárgyak maradó feszültség és textúra vizsgálatának eredményei alapján az előállítás körülményeit határozzuk meg, a kidolgozott vizsgálati módszerünket validáljuk. Az eredmények alapján jól elkülöníthető az öntött és az alakított tárgy, vagy az öntött majd alakított technológiai folyamat eredménye. A vizsgálatok célja a módszer kidolgozása, az MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geokémiai Intézetével történő együttműködés keretén belül történő Seuso leletek vizsgálatának előkészítése.

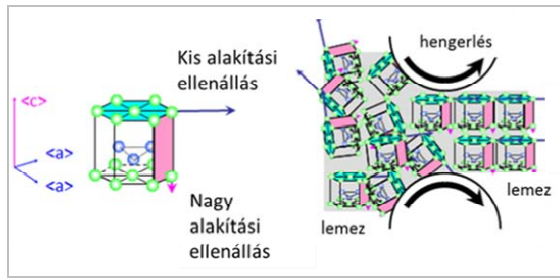
KEYWORDS: RESIDUAL STRESS, TEXTURE, X-RAY DIFFRACTION, METALFORMING

KULCSSZAVAK: MARADÓ FESZÜLTÉG, TEXTÚRA, RÖNTGENDIFFRAKCIÓ, FÉMMEGMUNKÁLÁS

Bevezetés

A fémek alakadásának első lépése öntéssel vagy képlékeny alakítással történik. Az öntés során a hőelvonás iránya és csiraképződési feltételek szabják meg, hogy a szilárd fázis szemcséi hogyan alakulnak ki (Kurz & Fischer 1986). Nagyon gyakori, különösen az archaikus technológiáknál, ahol az olvadékezelés még nem volt elterjedve, hogy döntően a hőelvonás iránya szabja meg a szilárd fázis növekedését, ezért öntés során egy kristálytanilag erősen anizotróp szerkezet jön létre. Az ilyen anizotrópiát öntési textúrának hívjuk. A képlékeny alakváltozás a fémek döntő többségében

diszlokációs csúszással megy végbe. A diszlokációs csúszás kitüntetett rácssíkokon, kitüntetett irányokban zajlik (Brooks 1982, Chan 1983, Verhoeven 1975, Leslie 1982). Amikor egy fémet külső erőhatással alakváltozásra kényszerítünk, akkor az egyes krisztallitok igyekeznek befordulni a számukra kedvező alakváltozási pozícióba. Amennyiben az alakítás közben vagy után nincs meg az elegendő hajtóerő a rácsban létrejött hibák kigyógyítására (az újrakristályosodás nem tud végbemenni) akkor ez a pozíció, irányított, polikristályos anizotróp elrendeződés hosszú távon megmarad (**1. ábra**). Ez az alakítási textúra (Engler & Randle 2010).



1. ábra: Alakítási textúra kialakulásának elvi ábrája hexagonális fém hengerlésekor (forrás: <http://phys.org/news/2013-03-room-temperature-formability-damping-magnesium-alloy.html>)

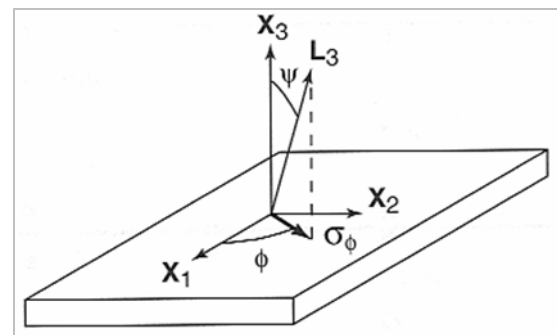
Fig. 1.: Formation of rolling texture in hexagonal alloy (source: <http://phys.org/news/2013-03-room-temperature-formability-damping-magnesium-alloy.html>)

Amennyiben az alakított fémes szerkezetet kellő mértékű hőhatás éri, akkor szilárd állapotban elindul a mikroszerkezet átrendeződése (újrakristályosodása) és az alakváltozás nyomai megszűnnek, a fém kilágyul. Általában a szerkezet újraépítkezése sem izotróp módon megy végbe, hanem a könnyen növekedő kristálytani síkok mentén, vagyis az így kapott szerkezet is anizotróp lesz. Ez az újrakristályosodási textúra (Engler & Randle 2010). A három féle textúrákép különböző, és adott ötvözetcsaládra, rács típusra, alakítási módra egyértelműen jellemző. A textúra kialakulása a diffrakciós szórás kép intenzitás eloszlását jellegzetesen módosítja. A textúra jellemzésére elterjedt módszer az inverzpólusábra, pólusábra vagy ODF (Orientation Distribution Function) ábrázolás (Engler & Randle 2010, Kocks et al. 1998).

A képlékeny alakítást mindig kíséri rugalmas alakváltozás is, mely az erőhatás irányának megfelelően torzítja a kristályrácsot, megváltoztatja a rácssíksorozat távolságát, és így a diffrakciós maximumok helyét a szórás képen. Ez a rácsorzulás, a ható erő megszűnése után is megmaradhat, azt mondjuk, hogy az anyag maradó feszültséggel terhelt. A fémes szerkezetek hidegalakítást követő újrakristályosodási folyamatát befolyásolja az alkalmazott alakítás mértéke, a mikroszerkezet, a kémiai összetétel és leginkább az alkalmazott hőmérséklet. Ha a hőmérséklet az olvadáspont kb. 40 %-a felett van, akkor a folyamat végbemenetelének adott a feltétele. Ebben az esetben a maradó feszültségek leépülnek, az alakítás okozta kristálytani anizotrópia megszűnik. Ennek megfelelően a maradó feszültség jellege, előjele, iránya, nagysága szintén egyértelműen utal az alkalmazott képlékenyalakítási vagy hőkezelési körülményekre.

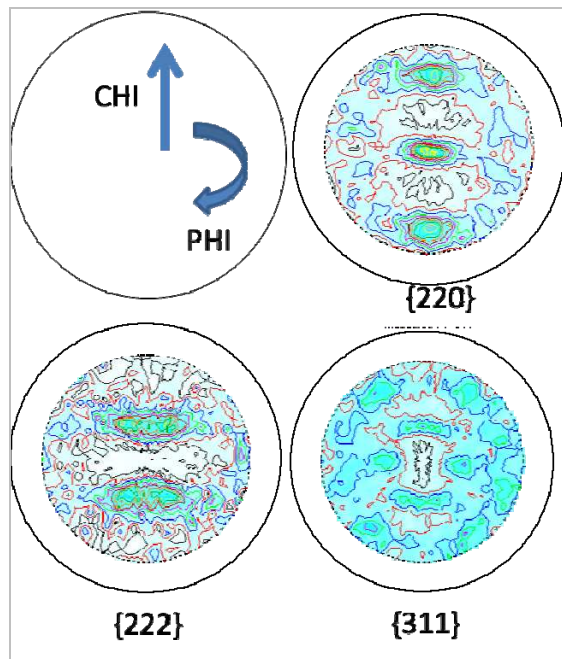
A maradó feszültség röntgendiffrakciós vizsgálatának módja

A maradó feszültség vizsgálatára alkalmazható módszerek igen sokfélék lehetnek, de mennyiségi jellemzést csak a diffrakciós módszerek adnak (Toten 2008). A röntgendiffrakciós vizsgálati technikák akár üzemi, vagy akár terepi körülmények között is megvalósíthatók. A diffrakciós vizsgálat elve, hogy a maradó feszültség a fémes anyagban a fémrács rácspontjaiban elhelyezkedő fém atomtörzsek egyensúlyi helyzetből való kimozdulását eredményezi. Kristálytani megközelítésben ez azt jelenti, hogy változik a fémes anyag elemi cella mérete, köbös rendszerben a rácsparamétere. Mivel az anyagban a rugalmas maradó rácsfeszültség hatására a rácssíkok távolsága megváltozik, ennek a változásnak a mérésével visszaszámolható a feszültség. Tehát maradó feszültség meghatározásakor a mérésnél alkalmazott röntgensugárzás hullámhosszának ismeretében (λ) az adott $d\{hkl\}$ rácstávolság változás okozta Bragg-szög (θ) eltolódását mérjük. A **2. ábra** szerinti lemez alapanyagban a tetszőlegesen választott σ_ϕ irányú feszültség meghatározásakor abba a problémába ütközünk, hogy nem tudjuk megmérni az ilyen irányú rácsorzulást, mivel a röntgensugárzás csak igen kismértékben hatol be a vizsgálati anyagba. Ezt az ellentmondást a $\sin^2\psi$ módszer alkalmazásával lehet feloldani. A módszer lényege, hogy a kiválasztott síksorozat távolságának változását az ábra szerint X_3 , illetve azzal ψ szöveget bezáró L_3 irányból (d_3, d_ψ) határozzuk meg és ennek, valamint a vizsgált anyag rugalmassági modulusa (E) és Poisson száma (ν) ismeretében a keresett irányú feszültség számítható (Kravitz 2001). A feszültség az összefüggésnek megfelelően lehet pozitív és negatív előjelű is, első esetben húzó, míg második esetben nyomó feszültségről beszélünk.



2. ábra: σ_ϕ irányú feszültség meghatározása lemez felületén

Fig. 2.: Geometry for biaxial stress measurements in σ_ϕ direction



3. ábra: Hengerelt Ag lemez pólusábrái és a CHI, PHI szögek értelmezése

Fig. 3.: Measured pole figures for rolled Ag and the identification of CHI and PHI angles

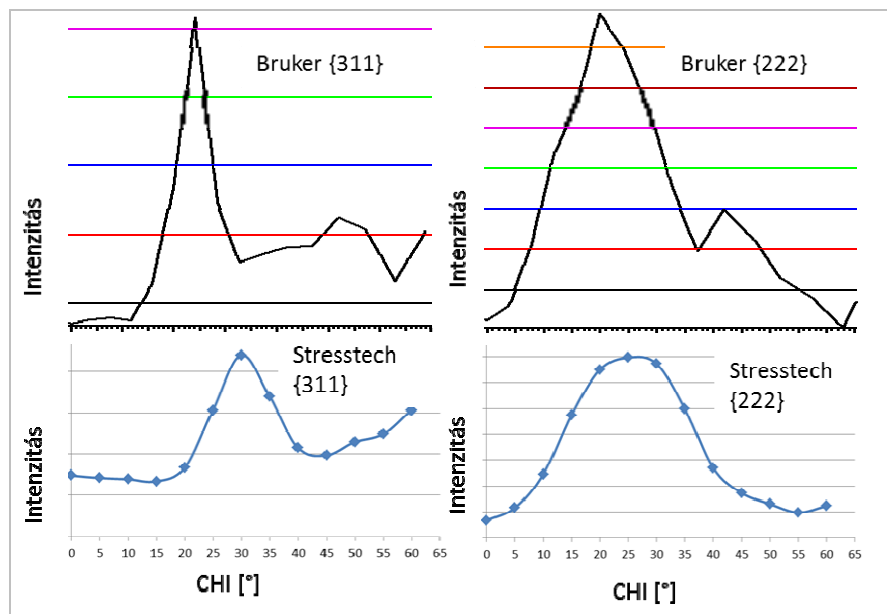
A ψ döntés megvalósítására, kétféle lehetőség van, vagy a pordiffraktómetér rendelkezik a minta döntését megvalósítani tudó mintatartóval (Euler bölcsovel), vagy a diffraktómetert magát kell dönteni. A Miskolci Egyetem, Fémtani, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetében mindkét megoldást nyújtani tudó eszköz működik. Jelenlegi vizsgálatainkhoz egy Stresstech Xstress 3000 G3R röntgen-diffraktómetert használtunk. A berendezés direkt maradó feszültség mérésre fejlesztették, a minta mozgatása helyett a nyugalomban lévő minta felett dönti a röntgensövet és a detektor rendszert. A maradó feszültség vizsgálatokat Cr sugárforrással végeztük az ezüst {311} vagy {222} reflexiójának eltolódásából. Mérési adatokat 5-9 döntési pozícióban, 1-3 mm sugárfolt átmérővel végeztük. A számításhoz a következő anyagi konstansokat használtuk: E: 83 000 MPa; ν : 0,37.

A mérési eredmények értékelésénél mindig szem előtt kell tartani azt a tényt, hogy a mért érték a besugárzott térfogatra vonatkozik és a vizsgálat során alkalmazott döntési irányban lép fel. Ezért ha eloszlást akarunk meghatározni, akkor több pontban is mérünk kell.

A textúra röntgen-diffrakciós vizsgálatának módja

A kristálytani textúra vizsgálata során a kiválasztott {hkl} síksorozat által diffraktált nyaláb

intenzitásának térbeli eloszlását térképezzük fel, a minta orientációjának változtatásával (forgatás, PHI + döntés, CHI). A mérés során a mintát ki kell döntenünk a fókusz síkból. Az ebből származó defokuszálási hibát ugyanolyan alanyanyagból készített por mérésével korrigáljuk. Az egyes kristálysíkok intenzitásának térbeli eloszlását pólusábrákkal szemléltetjük. A pólusábrákon az intenzitás eloszlását szintvonalakkal, illetve szűrkeségi szintekkel jelöljük. Amennyiben a CHI=0° döntéshez tartozó vizsgálati sík, továbbá egy kitüntetett irány definiálható a minta koordináta-rendszeréhez, félkvantitatív eredményt kapunk. Pólusábrákkal általában hengerelt lemezek orientációs viszonyait adjuk meg. Hengerelt lemez vizsgálata során CHI=0° döntéshez tartozó vizsgálati sík a hengerlési sík, továbbá ismert a minta hengerlési iránya. A kapott pólusábrákon ehhez a koordináta-rendszerhez képest lehet értelmezni az egyes {hkl} reflexiók térbeli eloszlását. Hengerelt lemez pólusábráján 12 óra irányába mutat a hengerlési irány, a döntés értéke a pólusábra középpontjától sugárirányban kifele haladva CHI=0°-tól 75°-ig növekszik, az elforgatás értéke PHI=0°-tól 360°-ig az óramutató járásával megegyező irányban növekszik. Hengerelt Ag lemez pólusábráit és a CHI, PHI szögeket mutatja a **3. ábra**. A pólusábrákat Euler bölcsovel kiegészített Bruker D8 Advance berendezéssel készítettük. Amennyiben nem áll módunkban síkfelületet létrehozni a mintán, továbbá a mintánkon nem ismerjük a hengerlési síkot és hengerlési irányt, vagy nincs mód a minta mozgatására vizsgálat közben, akkor a textúra félkvantitatív vizsgálata nem lehetséges. A kristálytani textúra jelenléte látható már egy mintahelyzetben készített teljes diffrakciós görbén is. Ha lehetőség van a minta vizsgálatára több döntési pozícióban is, akkor a teljes pólusábra meghatározása nélkül is kapunk a textúra jellegéről információt. A Stresstech Xstress 3000 G3R berendezéssel végzett vizsgálatok a roncsolásmentes jellegével, továbbá a döntés megoldásával különösen alkalmassá teszi a berendezést régészeti leletek maradó feszültség és textúra vizsgálatára is. A különböző döntési pozíciókban felvett reflexiókkal ugyanis a pólusábra egyes részeit rögzíthetjük. A berendezés különleges mérőfej-konfigurációjának (ω -mód) alkalmazásával a döntési tartományt akár a CHI=0°-75° tartományra is kiterjeszhetjük. Erre mutat példát a **4. ábra**, ahol is két síksorozat CHI=0°-nál lévő CHI=0-70°-os pólusábra metszetét látjuk a textúra vizsgálatra kifejlesztett Bruker és az általunk textúra vizsgálatra alkalmazott Stresstech berendezéssel. Az intenzitás csúcsok megjelenési helye közel azonos a kétféle módszernél.



4. ábra:
Hengerelt Ag lemez
{311}, {222} reflexiók
pólusábráinak 12-óránál
lévő CHI metszete a
kétféle módszerrel
meghatározva

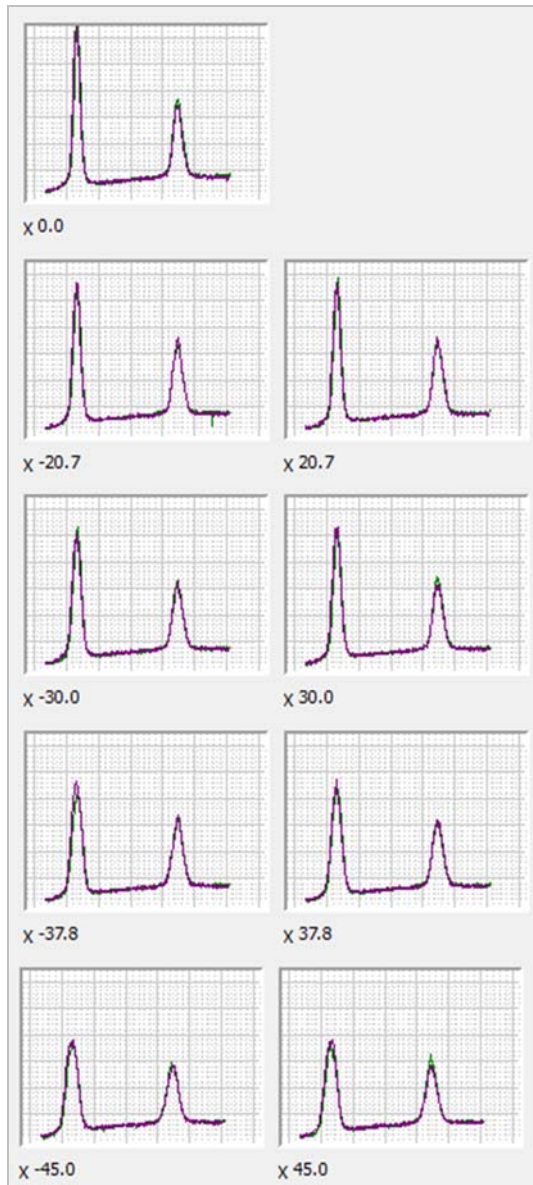
Fig. 4.:
CHI section of measured
{311} and {222} pole
figure for rolled Ag at
PHI=0 position
determined by two
methods.

Az itt bemutatott vizsgálataink célja a fém tárgy technológiai folyamatai által a rácsterkezetben létrehozott változások, úgymint polikristályos anizotrópia (textúra) és rugalmas torzulás (rácstorzulás) mértékének és jellegének a nagyfelbontású meghatározása a minta roncsolása nélkül. A rácsterkezetben bekövetkező változások megállapítása alapján a fémért technológiai jellemzőkre (alakítás jellege, mértéke, iránya, hő effektus stb.) lehet következtetni. A vizsgálatokhoz tudatosan részben ismert technológiájú mintákat választottunk, vagyis a bemutatott eredmények az általunk újszerűen alkalmazott módszer validálását jelentik elsősorban. A vizsgálati minták ennek megfelelően: izotróp ezüst por, hengerelt ezüst lemez, öntött és részben felületi megmunkáláson átesett ezüst érme, és római kori ezüst fibula.

A vizsgálati eredmények

A különböző tárgyak vizsgálati eredményeit a tárgy, a mérési hely képi bemutatásával, a mérési irány és a számszerű feszültségérték megadásával, valamint a különböző ($-45^\circ \dots +45^\circ$) döntési pozíciókban rögzített ezüst {311} és {222} reflexiók képével adjuk meg. Mindkét reflexiót két helyzetérzékeny detektor rögzíti. Összehasonlításként feszültségmentes (10 ± 6 MPa) ezüst porról készült felvételeket mutat az **5. ábra**. A két detektor (zöld: A, lila: B) teljesen azonos jelet ad, és a döntési pozíciók (χ) sem változtatják meg a diffrakciós csúcsok szimmetriáját, intenzitás arányát. Gondos megfigyelő észreveszi, hogy a $\chi=0^\circ$ pozícióhoz képest az abszolút intenzitások kis mértékben csökkennek, ahogy a döntési szögek nőnek. Ez a döntésből adódó defokuszálás eredménye, mely a vizsgálati módból adódik és

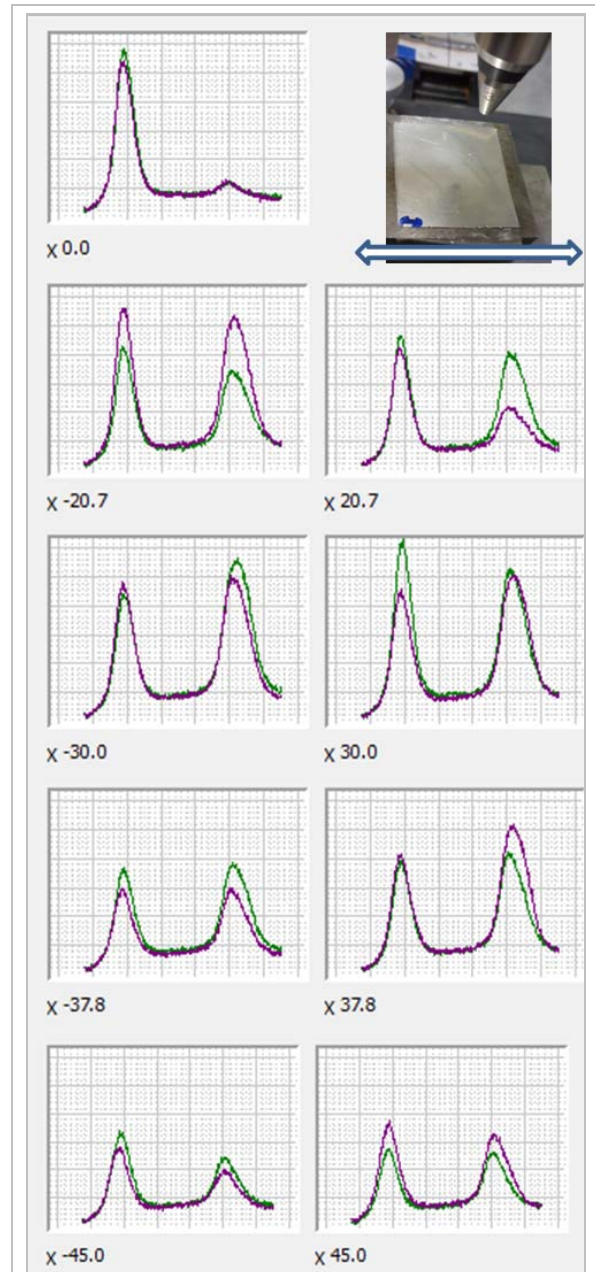
sokkal kisebb effektus, mint amit a technológiai műveletek okoznak. Mindkét eredmény azt mutatja, hogy a por teljesen izotróp. A **6. ábra** mutatja, hogy a hengerlés milyen drasztikus változást idézett elő kompakt ezüst mintában. A vizsgálat iránya ebben az esetben a hengerlési irány. Az intenzitás arányok erősen változnak a különböző döntési pozíciókban és a két detektor által rögzített görbe eltérő egy adott döntés esetén, vagyis az alakítási textúra hatását látjuk. A feszültség ennek megfelelően nagy szórást mutat, de egyértelműen pozitív előjelű, vagyis húzó (71 ± 35 MPa), ami teljesen logikus a hengerlési irányban. Az intenzitások változása folyamatos a döntési szög növelésével. Az intenzitás ilyen mértékű folyamatos változása összhangban van a képlékenyalakítás során kialakult szemcseszerkezettel. Alakítás hatására ugyanis a kristályok befordulnak a kitüntetett irányokba, viszont a kristályok szorosan illeszkednek, a szemcsék nem egyenként, hanem összekapcsolva fordulnak be az alakítás során. Ennek az eredményeként a pólusábrákon olyan lokális maximumok alakulnak ki, melyek folyamatos intenzitás-növekedéssel érik el a maximális értéket. Ha ilyen szerkezetről készítünk felvételt több döntési pozícióban, a detektált intenzitás folyamatos növekedéssel éri el a maximumot. Az erre merőleges irányú vizsgálat szintén erős textúra jeleget, viszont negatív előjelű, vagyis kis értékű nyomó feszültséget adott (-54 ± 48 MPa), ami az alakítás jellegéből adódóan szintén logikus. A következő vizsgálati darabunk egy öntött, majd egyes részein különböző mértékű felületi megmunkálást (csiszolást, polírozást) kapott ezüst érme.



5. ábra: Normálfeszültség 10 ± 6 MPa feszültségmentes, izotróp Ag por $\{311\}$ és $\{222\}$ reflexiói a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor

Fig. 5.: Normal stress: 10 ± 6 MPa, stress-free, isotropic Ag powder $\{311\}$ and $\{222\}$ peaks at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

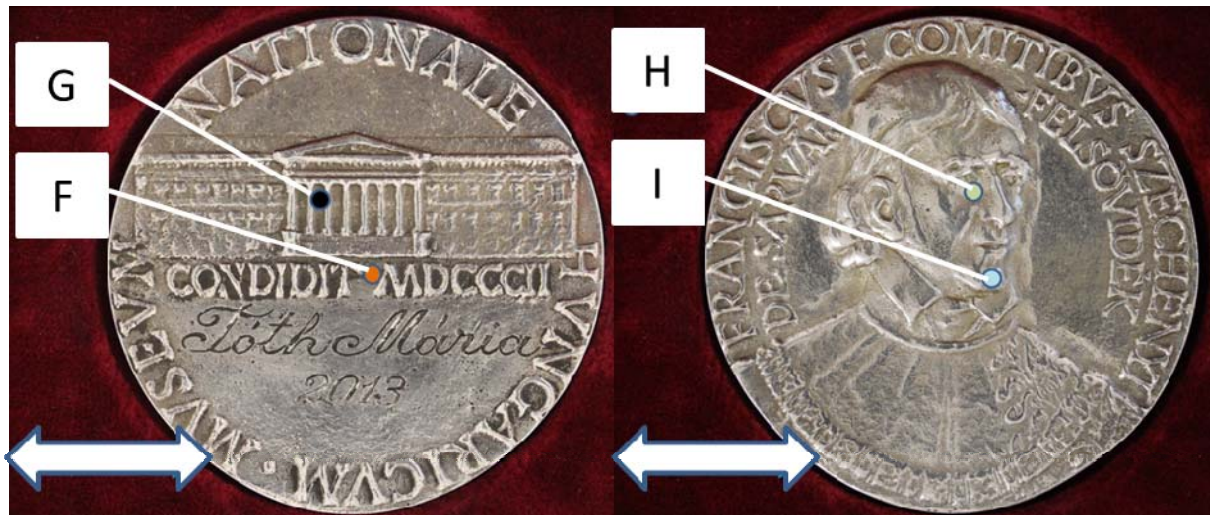
Az itt bemutatott négy mérési pont (7. ábra) eltérő állapotú felületet mutat. A sztereomikroszkópos vizsgálatok szerint az „F”, „G”, „H” mérési pontokban egy inkább öntött felület látható, míg az „I” erősen polírozott rész. Az „F” pont kismértékű felületi megmunkálása is valószínűsíthető. A leginkább érintetlen öntött felület a „H” pont. Az oszlopcsarnok közti „G” pont egy szintén érintetlen öntött, de erősen tagolt rész. A vizsgálat irányát fehér nyilak jelzik. A felületi hatások jól megjelennek a mérési eredményekben is (8. ábra).



6. ábra: Normálfeszültség 70 ± 50 MPa hengerelt Ag lemez reflexiói hengerlési irányban a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor, nyíl jelzi a hengerlés és a mérés irányát

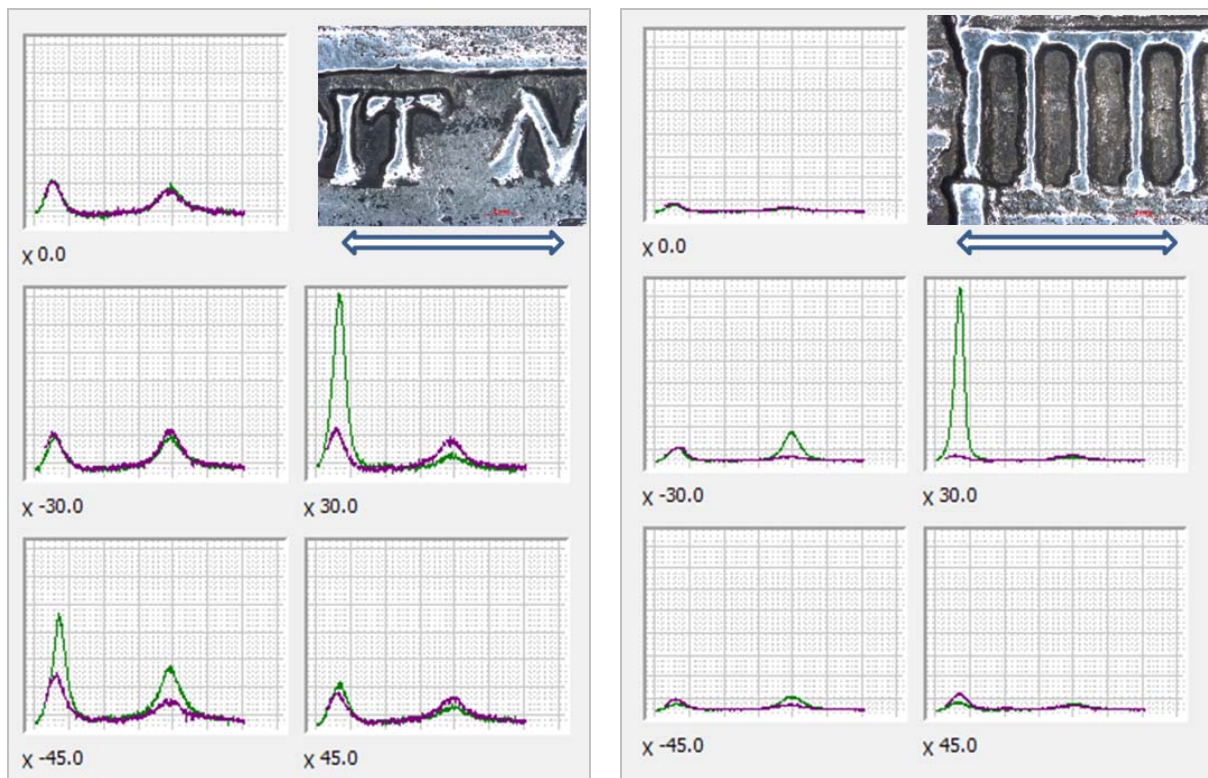
Fig. 6.: Normal stress: 70 ± 50 MPa, rolled Ag peaks in rolling direction (arrow), at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

Az öntött felületeken az öntési textúra teljesen sztochasztikusan változtatja az intenzitás érékeket, a döntés függvényében. A legerősebb a hatást a „G” pontban láthatjuk, ahol a vékony falhatás okozta erőteljes irányítottságot látjuk. A polírozott felületen az intenzitásarányok változása egyenletesebb.



7. ábra: Az ezüstérme vizsgálati helyei és a mérés irányát jelző nyilak

Fig. 7.: Measured points and direction on the silver coin

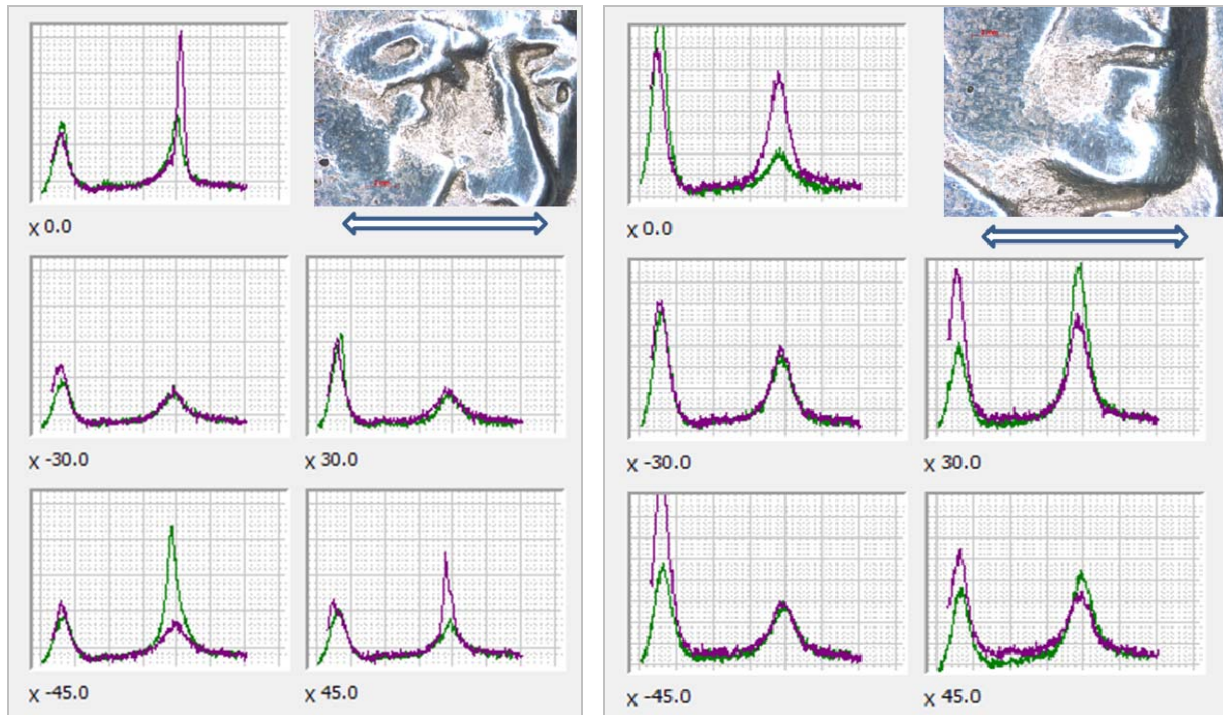


8. ábra/a-b: Az ezüstérme „F”, „G”, „H” és „I” pontjaiban felvett reflexiók a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor és mért feszültségértékek

a) F pont, normál feszültség -21 ± 29 [MPa], b) G pont, normál feszültség -135 ± 34 [MPa],

Fig. 8./a-b: Peaks and stress data of „F”, „G”, „H” and „I” measured points on the silver coin, at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

a) F point normal stress -21 ± 29 [MPa], b) G point normal stress -135 ± 29 [MPa]



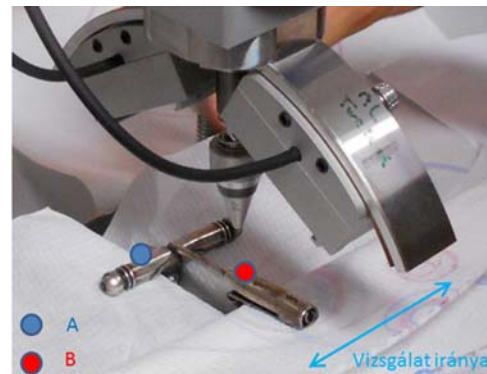
8. ábra/c-d: Az ezüstérme „F”, „G”, „H” és „I” pontjaiban felvett reflexiók a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor és mért feszültségértékek

c) H pont, normálfeszültség 168 ± 85 [MPa], d) I pont, normálfeszültség -154 ± 8 [MPa]

Fig. 8./c-d: Peaks and stress data of „F”, „G”, „H” and „I” measured points on the silver coin, at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

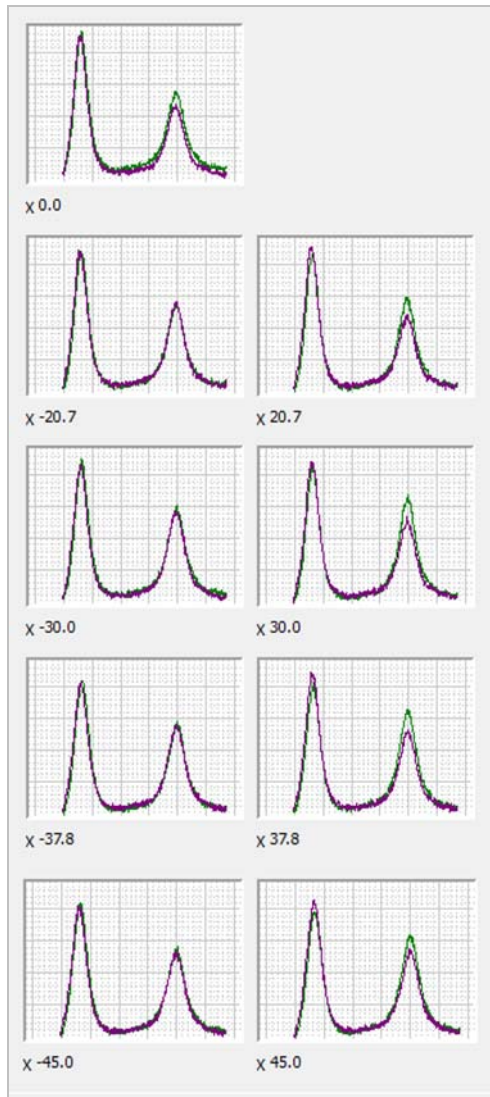
c) H point normal stress 168 ± 85 [MPa], d) I point normal stress -154 ± 8 [MPa]

Itt mértük a legnagyobb nyomó feszültséget és a legkisebb szórást is, ami jól bizonyítja a felületi nyomó-polírozó művelet hatását. Húzófeszültséget egyedül a „H” pont mutat, ez a felületi morfológiából adódó hőelvonás irányának a hatása. A következő próbadarabunk merőben más technológiával lemezből készült ezüst hagymagombos fibula (Ltsz.: MNM RR 54.33.55. lelőhelye: ismeretlen). Az ezüst hagymagombos fibula kereszttagja hatszög keresztmetszetű, végein kerek gombokkal. Magasra ívelő kengyelének gerincén és tűtartójának felületén, niellőberakással hangsúlyozott háromszögű tagokból álló sorminta fut végig. A kengyelen a niellőberakás nagy része kiesett. Tűtartójába cső alakú tokot toltak be, amely megakadályozta a tű kicsúszását. Keltezése: Kr. u. 3. század második harmada. A **9. ábra** mutatja a tárgyat vizsgálat közben a mérési helyekkel és a feszültségmérési iránnyal.



9. ábra: Ezüst fibula mérés közben a mérési pontokkal és vizsgálati iránnyal

Fig. 9.: Measured points and direction on the silver fibula



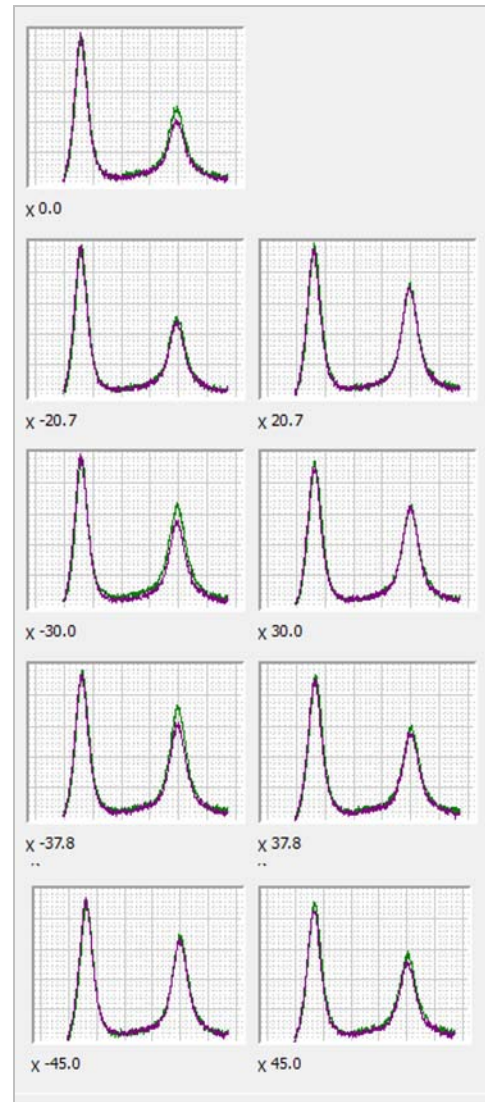
10. ábra: Ezüst fibula mérési eredményei „a” és „b” pontjaiban felvett reflexiók a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor és mért feszültségértékek

a) A pont, normál feszültség: -67 ± 6 [MPa]

Fig. 10.: Peaks and stress data of „a” and „b” measured point on the silver fibula, at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

a) „a” point normal stress -67 ± 6 [MPa]

Az „A” és „B” pontokban felvett reflexiókon látható (10. ábra), hogy mind a {311}, mind a {222} reflexiók intenzitása független a döntési pozíciótól. Ez azt jelenti, hogy a vizsgált fibula mindkét része kristálytanilag izotróp (textúramentes). Mivel a fibula textúrától mentes, a fibula nem készülhetett öntéssel.



10. ábra: Ezüst fibula mérési eredményei „a” és „b” pontjaiban felvett reflexiók a $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ döntési pozícióban, zöld vonal: A detektor, lila vonal: B detektor és mért feszültségértékek

b) B pont, normál feszültség: -91 ± 2 [MPa]

Fig. 10.: Peaks and stress data of „a” and „b” measured point on the silver fibula, at $\chi = -45^\circ \dots +45^\circ$ tilting positions. Green line-detector A, purple line-detector B

b) „b” point normal stress -91 ± 2 [MPa]

A mérési eredmények szerint a lemez közel izotróp szerkezetű, mely akkor érhető el, ha az alakítás iránya folyamatosan változott (pl. nem hengerléssel, hanem kalapálással történt a lemez vékonyítása), vagy ha az alakítások között hevítéseket is alkalmaztak. Megfelelően változtatva az alakítás-hevítés ciklusokat egy izotóp, egyenletes szemcseszerkezetű alapanyag kapható (Verlinden 2007).

Az ezüstnek, mint a legjobban alakítható fémnek az alakítás közbeni lágyítása esetleg nem is indokolt, de az egyenletes szemcseszerkezet kialakításával a levékonyított alapanyag sokkal kedvezőbben viselkedik majd a formakialakítás, alakadás során. A mért feszültségértékeken látszik, hogy mind az „A”, mind a „B” ponton nyomófeszültség van az anyagban. A „B” pont felvétele hajlított lemezzel készült, a hajlított oldalon. Hajlítás után a hajlított oldalon húzófeszültség marad. Itt a nyomófeszültség jelenléte arra utal, hogy a lemez nem hajlítással kapta meg a végső alakját, hanem formára kalapálással, ráhajlítással.

Összefoglalás

Megállapíthatjuk, hogy az általunk alkalmazott roncsolásmentes röntgendiffrakciós vizsgálatokkal nyerhető információkat (a kristálytani textúra jellege, a maradék feszültség értéke) összehasonlító mérés-sorozattal, illetve más típusú vizsgálatokkal kombinálva és a korra jellemző gyártási és megmunkálási ismeretekkel összevetve a vizsgált minták előállítási technológiái meghatározhatók. Nagy biztonsággal megkülönböztethetők az öntött és alakítást szenvedett térfogatrészek. Jól kimutatható az öntött alkatrészek későbbi megmunkálásainak hatása is, jól meghatározható az igénybevétel (alakítás) iránya és jellege.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka a TÁMOP-4.2.1.B-10/2/KONV-2010-0001 projekt részeként az ARGUM műhely keretein belül valósult meg. Köszönet Dr. Tóth Máriának a Széchenyi emlékérem és Dr. Mráv Zsoltnak az ezüstfibula rendelkezésre bocsátásáért.

Irodalom

- BROOKS C.R. (1982) *Heat treatment, structure and properties of nonferrous alloys*, American Society For Metals, Metals Park, Ohio, 420 pp.
- CHAN R.W. & HAASEN P. (1983) *Physical Metallurgy II*. North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, 1957 pp.
- ENGLER, O. & RANDLE, V. (2010): *Introduction to texture analysis*. CRC Press, London, 456 pp.
- KOCKS, U. F., TOMÉ, C. N. & WENK, H.-R. (1998): *Texture and anisotropy*. Cambridge University Press, Cambridge, 676 pp.
- KRAVITZ, A. D., (2001): *Introduction to Diffraction in Material Science and Engineering*. Wiley, New York, 424 pp.
- KURZ, W. & FISCHER, D. J. (1986): *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications, Aedermannsdorf, Switzerland, 242 pp.
- LESLIE W.C. (1982) *The Physical Metallurgy of steels*. McGraw-Hill International Book Company, Hamburg, 396 pp.
- TOTTEN, G. E. (2008): *Handbook of Residual Stress and Deformation of Steel*. ASM International, Materials Park, Ohio, 499 pp.
- VERHOEVEN J.D. (1975) *Fundamentals of Physical Metallurgy*. John Wiley & Sons, New York, 567 pp
- VERLINDEN B., DRIVER J., SAMAJDAR I. & DOHERTY R.D. (2007) *Thermo-Mechanical Processing of Metallic Materials*. Elsevier, Amsterdam, 528 pp

EZÜSTTÁRGYAK NEUTRONOS VIZSGÁLATÁNAK LEHETŐSÉGEI ÉS NEHÉZSÉGEI

POTENTIALS AND LIMITATIONS OF NEUTRON-BASED METHODS IN ARCHAOMETRY OF SILVER

Kasztovszky Zsolt¹ & Maróti Boglárka¹

¹ MTA Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium, 1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.

E-mail: [kastovszky.zsolt@energia.mta.hu](mailto:kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu)

Abstract

Silver, besides copper and gold, is one of the oldest known and used metals. In the ancient times, it was possible to find it in native (pure metal) form, later it was produced by cupellation process from its ores. From the very early times, 3rd millennium B. C., up to now, it is used to produce ornaments, jewellery and coins. In the archaeometry of silver, the most frequently arising questions – similarly to other kind of objects – concern the provenance, the workshop identification and also the authenticity. Certainly, if possible, non-destructive and non-invasive investigations are preferred. In this paper, an overview of the neutron-based analytical methods, their potentials and limitations are discussed. We demonstrate the applicability of the methods through case studies from the practice of the Budapest Neutron Centre or taken from the literature.

Kivonat

Az ezüst – a réz és az arany mellett – az egyik legrégebben ismert és használt fém. Kezdetben természetesen nyerték, később ún. kupellációval állították elő ásványaiból. A Kr. e. III. évezredtől egészen napjainkig dísz tárgyak, ékszerek, pénzérmék anyaga. Az ezüsttárgyak archeometriájával kapcsolatban – más régészeti leletekhez hasonlóan – többek között a nyersanyag eredetére, a műhelyek azonosítására, ill. az eredetiségre vonatkozó kérdések merülnek fel. Természetesen a kérdésekre lehetőleg roncsolásmentes vizsgálatokkal igyekszünk válaszolni. Jelen cikkben áttekintjük az ezüsttárgyak vizsgálatának különböző, neutronsugárzást alkalmazó vizsgálati lehetőségeit, és ezen módszerek korlátait. Bemutatjuk néhány saját – azaz a Budapesti Kutatóreaktornál végzett – mérésünk eredményét, valamint néhány irodalomból ismert példával szemléltetjük a vizsgálati lehetőségeket.

KEYWORDS: PRECIOUS METALS, SILVER, GOLD, NON-DESTRUCTIVE STUDIES, PGAA, RADIOGRAPHY, DIFFRACTION, ISOTOPIC ANALYSIS

KULCSSZAVAK: NEMESFÉMEK, EZÜST, ARANY, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLAT, PGAA, RADIOGRÁFIA, DIFFRAKCIÓ, IZOTÓPELEMZÉS

Bevezetés

Az ezüst a periódusos rendszer rézcsoportjában, a rézzel és arannyal együtt szereplő nemesfém. Az aragnál ritkábban, de előfordul elemi állapotban, azaz „természes ezüst” formájában (**1. ábra**). Gyakrabban jelenik meg különböző ásványokban, például argentitben (Ag_2S , amelynek ezüsttartalma 87 tömeg%), pirargitben (Ag_3SbS_3) vagy galenitben (PbS , amelynek ezüst-szulfid tartalma elérheti az 1%-ot). Az ezüst első felhasználásáról bizonytalanok az adatok, valószínűleg már a Kr. e. III. évezredben ismerték a galenitből történő előállítás módját kupellációval, azaz az ezüst és ólom olvasztásos szétválasztásával.

Az ezüst értéke széles határok között változott a történelem folyamán. Az ókori Egyiptomban az ezüst és az arany értéke nagyjából megegyezett, később az ezüst értéke csökkenni kezdett. A

középkorban 1 kg arany kb. 13 kg ezüstnek felelt meg, napjainkban ez az arány mintegy 1:60. Tény, hogy az ezüst, részben szép megjelenése, részben ritkasága és nehéz előállítása miatt mindig is értékes, valóban „nemes” fém volt. Főként ékszereket, dísz tárgyakat, dísz talakat, kupákat, és legnagyobb számban pénzérméket készítettek, készítenek belőle.

Az ezüsttárgyak vizsgálatánál – hasonlóan más anyagokhoz – a leggyakrabban felmerülő kérdések a nyersanyag eredetére, a műhely(ek), készítési technikák azonosítására, a hamisítványok kiszűrésére vonatkoznak. A kérdések és vizsgálatok egy nagy csoportja a régészeti kormeghatározással kapcsolatos, ez utóbbiakat most nem tárgyaljuk. Természetesen lehetőség szerint olyan vizsgálati módszereket igyekszünk alkalmazni, amelyek nem tesznek semmilyen kárt a vizsgálandó tárgyban.



1. ábra: Termésezüst. Forrás:

http://www.coincommunity.com/forum/topic.asp?TOPIC_ID=108726

Fig. 1.: Native silver. Source:

http://www.coincommunity.com/forum/topic.asp?TOPIC_ID=108726

A neutronsugárzást alkalmazó módszerek jórészt megfelelnek ennek a kritériumnak, viszont a teljes fő- és nyomelem összetételre vonatkozóan nyerhető információk – magfizikai okok miatt – korlátozottak. A következőkben áttekintjük az ezüstök vizsgálatára alkalmas ismert neutronos módszereket, azok teljesítőképességét és korlátait. Lehetőség szerint egy-egy konkrét példával illusztráljuk az áttekintést.

Elemösszetétel meghatározása prompt-gamma aktivációs analízissel (PGAA)

A termikus- vagy hidegneutronok az atommagokba befogódva gerjesztik azokat. Az atommagok a gerjesztési energiát kibocsátják azonnali (prompt) fotonok formájában. A fotonok energiája jellemző a kibocsátó atommagra, mennyisége – a γ -sugárzás intenzitása – jellemző a mintában jelen lévő elem (izotóp) mennyiségére. Ez a jelenség a prompt-gamma aktivációs analízis alapja. Az (n, γ) reakció során keletkező E energiájú γ -csúcs területe:

$$A_E = m \cdot S \cdot t \quad (1)$$

ahol m az adott elem tömege, t a mérés ideje, S érzékenység.

Az érzékenység

$$S = \frac{N_A}{M} \cdot \theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma \cdot \Phi_0 \cdot \varepsilon(E_\gamma) \quad (2)$$

képlet szerint függ az adott izotóp gyakoriságától (θ), a neutronbefogási hatáskeresztmetszettől (σ_0), a

γ foton kibocsátásának valószínűségétől (I_γ), valamint a neutronnyaláb fluxusától (Φ_0) és a detektor határfokától (ε). Ennek értelmében az egyes elemekre vonatkozó érzékenységet – azonos mérési körülmények mellett – elsősorban a neutronbefogási hatáskeresztmetszetek határozzák meg (Révay & Belgya 2004).

Ezüsttárgyak vizsgálata során fontos feladat lehet az ezüst mellett más ötvöző elemek (Cu, Au), valamint egyéb nyomelemek, szennyezők mennyiségi meghatározása. A természetben az ezüstnek két stabil izotópja létezik, az ^{107}Ag és az ^{109}Ag , nagyjából azonos gyakorisággal. Hasonlóan, a réznek is két stabil izotópja van, a ^{63}Cu és a ^{65}Cu . Az aranyak ugyanakkor csak egyetlen izotópja, az ^{197}Au stabil. A réz és az arany nem csak ötvözője, hanem természetes szennyezője is lehet az ezüstnek. További szennyezők lehetnek még a S, Pb, Bi, Fe, As, Zn, Sn, Sb vagy a Cd, amelyek mennyisége jellemző lehet a nyersanyag eredetére. Amint arra korábban utaltunk, az egyes elemek kimutathatóságát (a módszer egyes elemekre vonatkozó érzékenységét) elsősorban a neutronbefogási hatáskeresztmetszetek határozzák meg. Az **1. táblázat**ból látszik, hogy az ezüst hatáskeresztmetszete viszonylag nagy, a rézé közepes, az ólomé kicsi.

A nyomelemek kimutatását az is nehezíti, hogy – sok, kisenergiás átmenet következtében – az elemi ezüst prompt-gamma spektrumában sok, viszonylag gyenge vonal található, ezért az egyéb, nyomelemektől származó vonalak gyakran átfednek az ezüst vonalaival. A **2. ábrán** elemi ezüst minta prompt-gamma spektrumát mutatjuk be.

A gyakorlatban a Budapesti Kutatóreaktornál sikerrel alkalmaztuk a PGAA módszert különböző ezüstpénzek Cu/Ag arányának meghatározására (Kasztovszky et al, 2005; Corsi et al, 2015). Két kiválasztott elem tömegarányát kétféleképpen tudjuk meghatározni PGAA módszerrel. Az egyik lehetőség, hogy standard módon (Révay 2009), több prompt-gamma vonal ismeretében meghatározzuk a két elem koncentrációját, és ezeket elosztjuk egymással. Másik lehetőség, hogy a két elem egy-egy megfelelően kiválasztott vonalának csúcsterületéből a

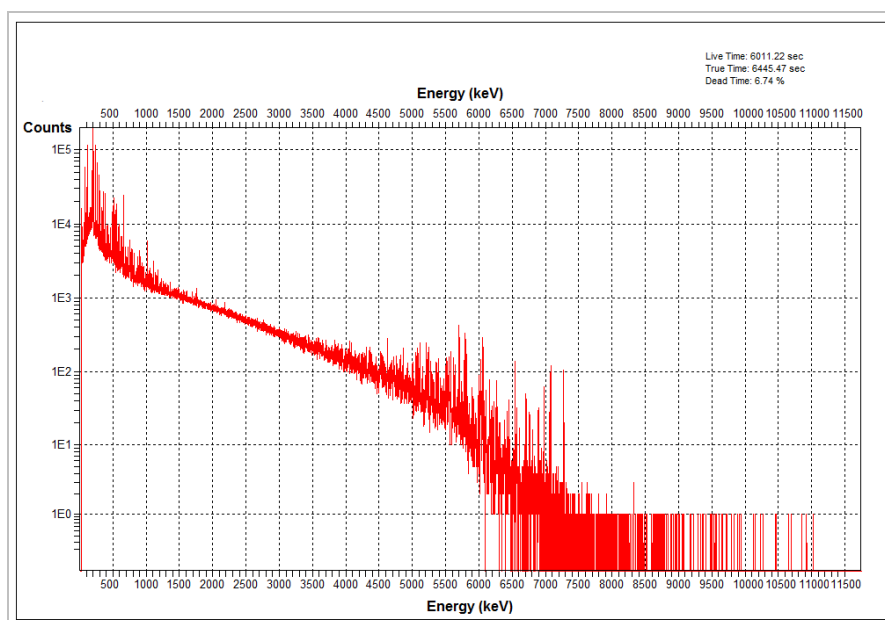
$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{\sigma_{\gamma,Y}}{\sigma_{\gamma,X}} \cdot \frac{M_X}{M_Y} \cdot \frac{A_{\gamma,X}}{A_{\gamma,Y}} \cdot \frac{\varepsilon(E_{\gamma,Y})}{\varepsilon(E_{\gamma,X})} \quad (3)$$

képlet alapján számolunk (Kasztovszky et al, 2005).

1. táblázat: Az ezüst és a leggyakoribb kísérő fémek neutronbefogási tulajdonságai.

Table 1.: Nuclear properties of silver and its accessory elements

Elem	Stabil izotóp	Neutronbefogási / -szórási hatáskeresztmetszet [barn]	Keletkező radioaktív izotóp / felezési idő
Ag	^{107}Ag , ^{109}Ag	63,3 / 4,99	$^{108\text{m}}\text{Ag}$ / 2,39 perc; $^{110\text{m}}\text{Ag}$ / 249,8 nap
Cu	^{63}Cu , ^{65}Cu	3,80 / 8,03	^{64}Cu / 12,7 óra; ^{66}Cu / 5,1 perc
Au	^{197}Au	98,65 / 7,75	^{198}Au / 2,27 nap
Pb	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{208}Pb	0,154 / 11,12	^{205}Pb / $1,5 \cdot 10^7$ év; ^{207}Pb / 0,8 s; ^{209}Pb / 3,25 óra



2. ábra:
Tiszta ezüst fém prompt-gamma spektruma, mérés: BNC 1997.

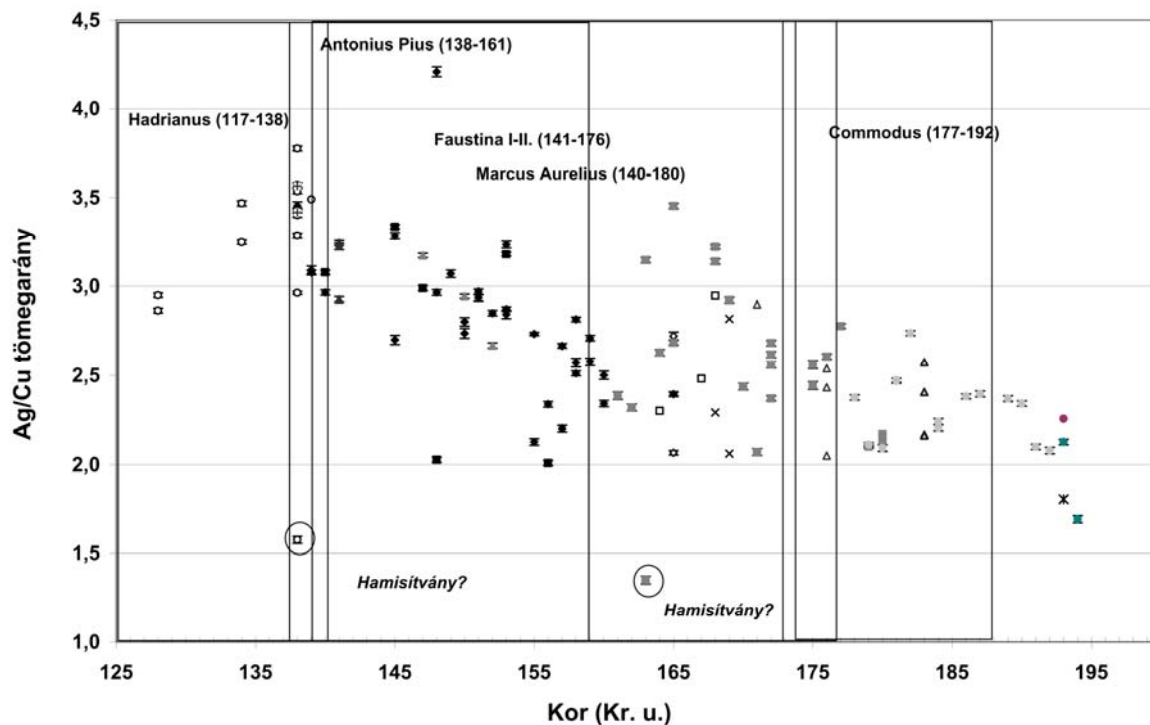
Fig. 2.:
Prompt-gamma spectrum of pure silver, measured at BNC 1997.

Fontos, hogy a választott vonalak interferenciamentesek legyenek, azaz ne legyenek más vonalakkal átfedésben. Megfelelően választott prompt-gamma vonalak esetén a két vonal alapján számított tömegarány hibája nem lesz nagyobb a több vonal alapján a koncentrációkból számított tömegarány hibájánál.

A Budapesti Neutronközpont PGAA laboratóriumában 2001-2002-ben 115 római ezüstpéNZ elemösszetételét mértük meg (Kasztovszky et al, 2005). A Kr.u. 119 és 195 között különböző császárok által kibocsátott érmekeket a lengyelországi Romanówban találták. A PGAA mérések alapján meghatároztuk az érmeke ezüsttartalmát, pontosabban az Ag/Cu arányát. Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált időszakban az érmeke ezüsttartalma folyamatosan csökkent (**3. ábra**). Az ezüsttartalom csökkenése szabad szemmel, ill. a felületi összetételt mérő

SEM-EDX méréssel nem volt észlelhető, csupán a „bulk” minta összetételét mérő PGAA-val. A PGAA mérések segítségével két, meglepően kis ezüsttartalmú érmet is azonosítottunk. Ezekről feltételezzük, hogy hamisítványok.

2013-2014-ben, az EU CHARISMA projektje keretében Kr. e. IV-I. századból származó, észak-italiai kelta ezüstpéNZeket vizsgáltunk. Mintegy 100 érme „bulk” elemösszetételét határoztuk meg, kiegészítő mérésként röntgenfluoreszcencia-elemzést végeztünk. A vizsgált érmeke közel 60%-a a Magyar Nemzeti Múzeum éremgyűjteményéből származik. A vizsgálatok során ismét a péNZ a III-II. évszázad során bekövetkező jelentős leértékelődését tudtuk mérésekkel igazolni. Ez idő alatt az érmeke abszolút ezüsttartalma 3,5 grammról 1 grammra csökkent, ami több mint 70%-os értékcsökkenést jelent (Corsi et al, 2015).



3. ábra: Római ezüstérmek Ag/Cu aránya, PGAA méréssel

Fig. 3.: Ag/Cu element ratio in Roman silver coins, measured with PGAA

Egy, a Magyar Nemzeti Múzeum által kezdeményezett vizsgálat során a Múzeum gyűjteményéhez tartozó, Polgárdiből származó *quadripus* (négylábú, összecusukható állvány, Ltsz.: RR 54/1878) egyik leszerelhető alkatrészén (csúszkán) végeztünk PGAA méréseket 2013-ban. A mérésekből meghatározott Cu- és Ag-tartalom jól egyezett egy, a Nemesfém Hitelesítő Intézet által 1993-ban induktívan csatolt plazma-tömegspektrometria (ICP-MS) módszerrel kapott értékekkel (Mráv Zsolt, 2012).

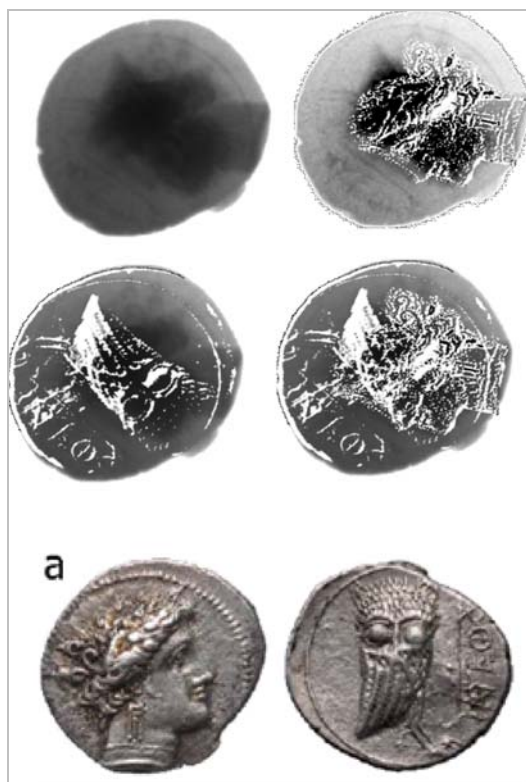
Néhány speciális esettől eltekintve a PGAA mérésekből – korábban említett okok miatt – az ezüsttárgyakban ezüst és réz mellett egyéb összetevőt nem tudunk megbízhatóan azonosítani. Az irodalom szerint ezüst (és arany-) tárgyak nyomelemeinek mérésére a legmegfelelőbb módszer a lézeralblációs induktívan csatolt plazma-tömegspektrometria (LA ICP-MS) (Guerra et al 1999).

Képkalkotás neutronokkal – neutron-radiográfia, neutrontomográfia, neutron-rezonanciabefogásos tomográfia

Még ha nem is tudunk kvantitatív eredményeket szolgáltatni a tárgyak összetételéről, sok esetben a tárgyak „átvilágításával” is hasznos információt nyerhetünk a tárgy anyagának térbeli eloszlásáról.

Ha az átvilágítás eredménye egy síkbeli kép, radiográfiáról beszélünk, ennek térbeli „3D” változata a tomográfia. A tomográfiai képet síkbeli radiogramok számítógépes kombinációjával („*renderelés*”) nyerjük. Azt, hogy milyen tárgyat mennyire tudunk átvilágítani, az átvilágító sugárzás és a tárgy anyagának kölcsönhatásától függ. Közismert például, hogy a röntgensugárzás (energiájától függően) könnyen áthatol a kis rendszámú, könnyű anyagokon, de a fémeken (vas, ólom) már sokkal kevésbé. Ezért a röntgensugarakat nem lehet használni tömör fémtárgyak átvilágítására.

A neutronok a röntgen- (azaz elektromágneses) sugárzástól eltérően viselkednek. A neutronok a minta atommagjaival kétféle kölcsönhatásba léphetnek: befogódás és szóródás. A befogódás során keletkező γ -fotonokat észleljük a PGAA mérés során, míg a szóródott neutronok detektálásával a minta szerkezetéről nyerünk információt (lásd később: neutrontomográfia). A neutronok befogódása és szóródása (a rájuk jellemző hatáskeresztmetszetek) *együttesen* szabják meg, hogy milyen lesz egy tárgy átvilágítási (transzmissziós) képe. A 2D vagy 3D átvilágítási képen a különböző szürkeárnyalatok különböző vastagságnak és/vagy különböző hatáskeresztmetszetű anyagoknak felelnek meg.



4. ábra: „Seghedu” típusú kelta ezüst érme fényképe (a) és neutronradiográfias képe. A képeken a sötétebb árnyalatokat nem az eltérő anyagminőségek, hanem az eltérő vastagságok (domború minta) okozzák.

Fig. 4.: Photo (a) and neutronradiography image of a Celtic, 'Seghedu' type silver coin. Darker areas on the radiography image correspond to thicker parts of the uneven thickness, not to different material.

Ha egy I_0 intenzitású neutronnyaláb egy d vastagságú tárgyon keresztülhalad, akkor az áthaladás utáni I_{tr} intenzitását a Beer-Lambert törvény határozza meg:

$$I_{tr} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}, \quad (4)$$

ahol a μ lineáris gyengítési együtthatóra igaz, hogy

$$\mu = \rho_a \cdot (\sigma_{abs} + \sigma_{scat}) \quad (5)$$

ρ_a : atomsűrűség (cm^{-3}),

σ_{abs} : neutronelnyelési hatáskeresztmetszet (cm^2),

σ_{scat} : neutronszórás hatáskeresztmetszet (cm^2)

A **4. ábrán** egy ún. „Seghedu” típusú érme neutronradiográfias képét láthatjuk. A neutron áthatoló képessége függ a neutron energiájától. A Budapesti Neutron Centrum NIPS-NORMA mérőhelyén termikus (293 K) vagy „hideg” (20 K) neutronnyalábot használunk képalkotásra. Ebben az esetben a termikus neutronoknak kedvezőbbek a

tulajdonságai, mint a hidegneutronoknak. A budapesti NIPS-NORMA berendezést Kis Zoltán és munkatársai ismertetik (Kis et al. 2015)

A neutronos képalkotás egyik speciális módja az ún. neutron-rezonanciabefogásos tomográfia (NRCT vagy NRCI). Egy ilyen képalkotó módszer dolgoztak ki E. P. Cippo és munkatársai az angliai ISIS kutatóintézetben (Cippo et al, 2011). A rezonanciabefogás során az átvilágításra használt neutronok nem hasadási reaktorban, hanem ún. spallációs neutronforrásnál keletkeznek, az alkalmazott epitermikus neutronok energiája pedig 1 eV és 1 keV közötti.

Szerkezetmeghatározás neutron-diffrakcióval

A repülési idő neutrodiffrakció (TOF-ND) segítségével tömbi információt nyerhetünk az ezüst ötvözetet alkotó fázisokról. Az ezüst és mesterséges ötvözőinek mikroszerkezeti jellemzésével (pl. a szemcseorientáció) rekonstruálható az ezüst öntési technológiája (hőkezelés, a hűlési folyamat jellemzői). A módszerrel megállapítható, hogy az egyes tárgyakat milyen munkafolyamat során alakították ki. Ezüstötvözetek esetében az egykor alkalmazott mechanikai kezelés (kalapálás, nyújtás, húzás), a hőkezelés (öntés, lágyítás, edzés), vagy akár e kettő kombinálásának nyomai azonosíthatók a kristallográfiai textúrában.

Nagy tisztaságú ezüsttárgyak neutrodiffrakciós vizsgálatánál három fő nehézséggel kell számolnunk:

1. Az ezüst jelentős neutronbefogási hatáskeresztmetszete miatt a szórás viszonylag gyenge, célszerű a mérést lehetőleg rövid hullámhosszon és hosszú ideig végezni.
2. Az ezüst fő ötvözőjével, a rézzel igen korlátozott mértékben oldódik, ezért az összetétel meghatározásánál a diffrakciós csúcsok Vegard szabály szerinti eltolódása önmagában csak a megszilárdulás hőmérsékletét jelöli ki. Az összetétel meghatározásához a csúcsok intenzitásának pontos meghatározása, és a szükséges korrekciók (különösen a termikus és a statikus Debye-Waller faktorok ismerete, illetve meghatározása) elengedhetetlenek. Mivel a rézben gazdag fázis mennyisége csekély, és az ezüst abszorpciója miatt a szórás gyenge, a réz csúcsok intenzitásának meghatározása nehéz.
3. A szinte mindig jelenlévő arany ellenben korlátlanul oldódik mindkét fémbe. Ráadásul az aranynak sajátos módon mind a szórás, mind az abszorpciós hatáskeresztmetszetének aránya az ezüsthöz viszonyítva közel megegyezik, az atomsugarak pedig csaknem azonosak. Ezért a rácsállandó abszolút kalibrációját nagyon pontosan szükséges elvégezni. Az arany jelenléte miatt az

összetételt az arany koncentrációja függvényében lehet megadni.

A Budapesti Neutron Centrum repülési idő neutrondiffraktométere mind felbontóképessége, mind a nyaláb intenzitása és hullámhossz-spektruma miatt alkalmas nagy tisztaságú ezüsttárgyak fő összetevőinek (Ag, Cu) meghatározására.

Nagy tisztaságú ezüsttárgyak esetén a textúrát (az eredetileg véletlenszerű eloszlású krisztallitok külső hatásra történő rendezettebbé válása során létrejövő szövevényezetet) gyakorlatilag csak az ezüstben gazdag fázis diffrakciós csúcsain lehet elvégezni.

Kockelmann és Kierfel a bécsi Kunsthistorisches Museum gyűjteményéből származó XVI. századi ezüsttallérokat vizsgált az angliai ISIS ROTAX berendezésén. A neutrondiffrakciós mérésekből szerkesztett ún. pólusábra segítségével következtetni tudtak az alkalmazott megmunkálási technikára. A vizsgált 6 érméből csupán kettő mutatta a tallérok hideghengerléses előállítására jellemző szemcseszerkezetet (Kockelmann & Kierfel 2004).

A Budapesti Neutron Centrum TOF-ND laboratóriumában 2014-ig üzemelő kísérleti elrendezés detektorrendszere nem engedte meg a teljes textúra analízis elvégzését, ám a 2014 végén üzembe helyezett 25-szörös méretű, alacsony szórású szögű detektorrendszer mára alkalmassá tette a berendezést rutin textúra vizsgálatokra.

A korábban már említett polgárdi *quadripus* csúszkáján Káli György és munkatársai sikerrel végeztek neutron-diffrakciós méréseket, melyek alapján a más típusú mérésekkel jól egyező eredményeket kaptak az ötvözők (Cu, Ag, Au) mennyiségére.

Nyersanyag eredetének meghatározása izotóparányok mérésével

Amint azt a bevezetőben említettük, a régészeti leletek, ezen belül az ezüsttárgyak kutatásának egyik fő kérdése a nyersanyaguk eredetének meghatározása. Ezüst esetén elvileg támpontot adhat az ezüst nyomelemtartalma. Aitken és munkatársai Kr. e. VI-II. századi athéni ezüstérmek réz- és arany nyomelemtartalmának változását a különböző ezüstbányák használatával hozta összefüggésbe (Aitken et al. 1962). Guerra és munkatársai nyomnyi mennyiségű In mérése alapján állapította meg XVI. századi spanyol ezüstpénzek nyersanyagának bolíviai eredetét (Guerra et al 1991).

A legújabb kutatások (Anne-Marie Desaulty et al 2011, M. F. Guerra et al 1999) azonban azt mutatják, hogy az ezüst (és arany) nyersanyag eredetének meghatározására a nyomelemek mérése mellett egy sokkal hatékonyabb mód az ezüst-, réz-

és ólomizotóp-arányok mérése. Az izotóparányok – az ércesedéskor fellépő izotópeffektus miatt – ujjlenyomatszerűen jellemzik a keletkezés körülményeit, és így a geológiai lelőhelyeket.

Az izotóparányok jellemzésére a megfelelő izotópok mennyiségéből képezett

$$\varepsilon^{109}Ag = \frac{(^{109}Ag/^{107}Ag)_{\text{minta}}}{(^{109}Ag/^{107}Ag)_{\text{standard}}-1} \times 10000 \quad (6)$$

és

$$\delta^{65}Cu = \frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{\text{minta}}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{\text{standard}}-1} \times 10000 \quad (7)$$

kifejezéseket használjuk. Desaulty és munkatársai szerint azonban a különböző ezüstlelőhelyek esetén a $\varepsilon^{109}Ag$ és $\delta^{65}Cu$ értékek változékonysága 0,1 nagyságrendű, tehát az izotóparányokat <1% pontossággal kell mérni ahhoz, hogy sikeres proveniencia elemzést végezhesünk. Bár termikus vagy hideg neutronokkal történő besugárzás – az (n,γ) reakció – segítségével a ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{107}Ag , ill. ^{109}Ag izotópok mennyiségileg meghatározhatóak, a megkívánt mérési pontosság nem érhető el a módszerrel.

Napjainkban, proveniencia elemzésre alkalmazható pontossággal izotóparányokat csupán multi-kollektoros (MC-) ICP-MS berendezéssel lehet mérni.

Van-e a neutronos vizsgálatoknak kockázata?

Amikor egy kulturális örökséggel foglalkozó szakember (régész, műgyűjtő, muzeológus) választ az alkalmazandó vizsgálatok közül, a neutronos módszerek kapcsán mindig felmerül az aktiválódás kérdése. Valóban, a kémiai elemek egy részéből a neutronok befogását követően radioaktív izotópok keletkeznek. Φ intenzitású neutronnyalábbal t_i ideig besugározva egy m tömegű elemet (ezüstöt, rézet, stb.) tartalmazó mintát, t_c hűlési idő után a keletkezett radioaktivitás:

$$A = m \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \theta \cdot \Phi \cdot [1 - e^{-\lambda \cdot t_i}] \cdot e^{-\lambda \cdot t_c} \quad (8)$$

ahol N_A az Avogadro-szám, M az adott elem móltömege, θ az adott izotóp gyakorisága, λ a keletkező radioizotóp bomlási állandója. Kis számolással könnyen belátható, hogy ezüsttárgyak esetén, bár elvileg számolnunk kell az ezüst, réz és arany aktiválódásával, gyakorlatban – a kis nyalábintenzitás (10^7 neutron/cm²s) és a rövid, max. néhány órás besugárzás miatt – a keletkező radioaktivitás néhány óra, max. 1-2 nap alatt

mérhetetlenül kicsire csökken. A besugárzáskor keletkező ^{64}Cu 12,7 órá, ill. a $^{110\text{m}}\text{Ag}$ közel 250 napos felezési ideje (lásd az 1. táblázatot) ugyanis azt is jelenti, hogy ezek az izotópok 1-2 órá besugárzás során még nem jutnak telítésbe.

Ha felmerül az aktiválódás gyakorlati kockázata, a mérés előtt számításokkal becsüljük meg a keletkező radioaktivitást. Mérések után minden esetben mérőműszerrel ellenőrizzük, hogy a tárgyat biztonságosan elszállíthatja-e a tulajdonosa, csak ebben az esetben adhatjuk ki a mérőhelyről.

Záró gondolatok

A különböző neutronforrások (izotópos forrás, kutatóreaktor, spallációs forrás) jó lehetőséget nyújtanak régészeti ezüsttárgyak összetételének és szerkezetének roncsolásmentes vizsgálatára. Az ezüst magfizikai tulajdonságai – nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete és a spektrumvonalak sűrűsége – miatt a neutronos módszereknek vannak korlátai. A PGAA alkalmas a fő ötvözők mennyiségi meghatározására, de legtöbbször nem alkalmas nyomelemek mérésére. A PGAA biztosan nem használható izotóparányok pontos mérésére. A neutronok korlátozottan alkalmasak ezüsttárgyak átvilágítására, radiográfiás, ill. tomográfiás képek készítésére – a tárgy vastagságától függően. Neutrodiffrakcióval meg lehet határozni az ötvözetek fázisviszonyait, szemcseszerkezetét, amely adatokból a megmunkálásra lehet következtetni. A Budapesti Neutron Centrumban eddig jelentős lépések történtek az egyes neutronos módszerek alkalmazhatóságának vizsgálatában. A fent ismertetett módszereket mindenképpen az esetenként pontosabb „nem-nukleáris” módszerek fontos kiegészítőjének kell tekinteni.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett mérések részben a Budapesti Neutron Centrumban, az EU FP7 CHARISMA projekt keretében készültek, az MTA Energiatudományi Kutatóközpont és az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont munkatársainak közreműködésével.

Irodalomjegyzék

AITKEN, M. J., EMELEUS, V. M., HALL, E. T. KRAY, C. M. (1962): Neutron Activation Analysis of Ancient Silver Coins, *In: Conference on Radioisotopes in the Physical Science and Industry*, IAEA, Vienna, **Vol. 2** 261–268.

CORSI, J., MARÓTI, B., RE, A., KASZTOVSZKY, ZS., SZENTMIKLÓSI, L., TORBÁGYI, M., AGOSTINO, A., ANGELICI, D., ALLEGRETTI, S. (2015): Compositional analysis of a historical collection of Cisalpine Gaul's coins kept at the Hungarian National Museum, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** 730–737.

DESAULTY, A-M., TELOUK, P., ALBALAT, E., ALBARÈD, F. (2011): Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108/22** 9002–9007.

GUERRA, M. F., SARTHRE, C.-O., GONDONNEAU, A., BARRANDON, J.-N. (1999): Precious Metals and Provenance Enquiries using LA-ICP-MS, *Journal of Archaeological Science* **26** 1101–1110.

KASZTOVSZKY, ZS., PANCZYK, E., FEDOROWICZ, W., RÉVAY, ZS., SARTOWSKA, B. (2005): Comparative archaeometrical study of Roman silver coins by prompt gamma activation analysis and SEM-EDX, *Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry* **265** 193–199.

KOCKELMANN, W., KIRFEL, A. (2004): Neutron diffraction studies of archaeological objects on ROTAX, *Physica B* **350** 581–585.

KIS, Z., SZENTMIKLÓSI, L., BELGYA, T. (2015): NIPS-NORMA station – A combined facility for neutron-based nondestructive element analysis and imaging at the Budapest Neutron Centre, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A* **779** 116–123.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.047>

MRÁV, ZS. (2012): A polgárdi öszecsukható ezüstállvány és a Seuso-kincs. *In: Visy Zs. & Mráv Zs. (szerk.), A Seuso-kincs és Pannonia – Magyarországi tanulmányok a Seuso-kincsről*. Pécs, 2012, 80–106.

RÉVAY, ZS. (2009): Determining Elemental Composition Using Prompt Gamma Activation Analysis. *Analytical Chemistry* **81** 6851–6859.

RÉVAY, ZS. & BELGYA, T. (2004): *Principles of the PGAA method*, *In: MOLNÁR G. L. (szerk.): Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 2004, 1–30.

KÜLÖNBÖZŐ KORÚ ZSOLNAY ÉPÜLETKERÁMIÁK ÖSSZEHASONLÍTÓ ANYAGTANI VIZSGÁLATA

COMPARATIVE MATERIAL EXAMINATION OF ZSOLNAY ARCHITECTURAL CERAMICS OF DIFFERENT AGE

BARICZA ÁGNES¹, BAJNÓCZI BERNADETT¹, SZABÓ MÁTÉ², SZABÓ CSABA¹,
TÓTH MÁRIA²

¹ELTE TTK Közöttani és Geokémiai Tanszék, Litoszféra Fluidum Kutató Laboratórium, 1117 Budapest,
Pázmány Péter sétány 1/C

²MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet, 1112 Budapest, Budaörsi u. 45.

E-mail: baricza.agnes@gmail.com

Abstract

The Zsolnay factory in Pécs is one of the few factories which are well-known not only in Hungary but also in other European countries due to their quality and unique ceramic products. Despite the fact that the Zsolnay ceramics are considered as traditional Hungarian items, we have deficient and partial knowledge about the material characteristics of the products in many aspects.

The aim of this study is to carry out material examination on Zsolnay architectural ceramics (glazed roof tiles) from two buildings in Budapest: Museum of Applied Arts and Geological and Geophysical Institute of Hungary. The collected complete and broken glazed tiles originate from three different periods of the life of the buildings: the building and two renovation periods. The phase composition of the ceramics was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis. The texture and the non-plastic components of the ceramics were examined by polarizing and scanning electron microscopy. The microstructure (texture) and chemical composition of the glaze were studied by scanning electron microscope and electron microprobe equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS).

The ceramics were covered by lead and alkali glazes, which were coloured with iron (yellow glaze) or chromium/copper/iron (green glazes) in the case of the Museum, whereas for the ceramics of the Institute cobalt was applied as colorant in the blue glaze. In addition tin oxide was used as opacifier in the glaze of the tiles of the Institute. The main phases of the ceramic body are quartz, cristobalite, mullite and K-feldspar/plagioclase and hematite in variable amount. The phase composition of the ceramics refers to the application of kaolinite-bearing (kaolin) raw material.

The preliminary grouping of the samples, based on previous information about the ceramic material gained during sampling, was confirmed by the analogies in the material characteristics of the objects. All these information together served as a basis for the final grouping and correct age determination of the ceramics. Other characteristics of the distinguished groups, like differences in the ceramic raw material and in the glaze pigments, provide additional information about the production technology of the objects.

Kivonat

A pécsi Zsolnay manufaktúra egy a magyar kerámiaipar területén kiemelkedő teljesítményt nyújtó gyárak közül, amelyek nemcsak Magyarországon, hanem Európa szerte is ismertek, mint színvonalas és egyedi termékek készítői. A gyár által forgalmazott, „hungarikumként” számon tartott kerámiák anyagtudományi vizsgálata mégis részleges, illetve hiányos sok tekintetben.

Jelen tanulmány célja két budapesti épületről, az Iparművészeti Múzeumról és a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetről származó Zsolnay mázas tetőcserepek anyagtani vizsgálata. A cseréptöredékek és egész cserepek három különböző - építési és két felújítási - időszakból származnak. A kerámiák fázisösszetételét röntgenpordiffrakciós technikával határoztuk meg, míg a szövetet és a nem plasztikus elegyrészeket polarizációs mikroszkóppal és pásztázó elektronmikroszkóppal vizsgáltuk. A mázak mikroszerkezetét (szövetét) és kémiai összetételét pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadiszperzív röntgenspektrométerrel felszerelt elektronmikroszondával tanulmányoztuk.

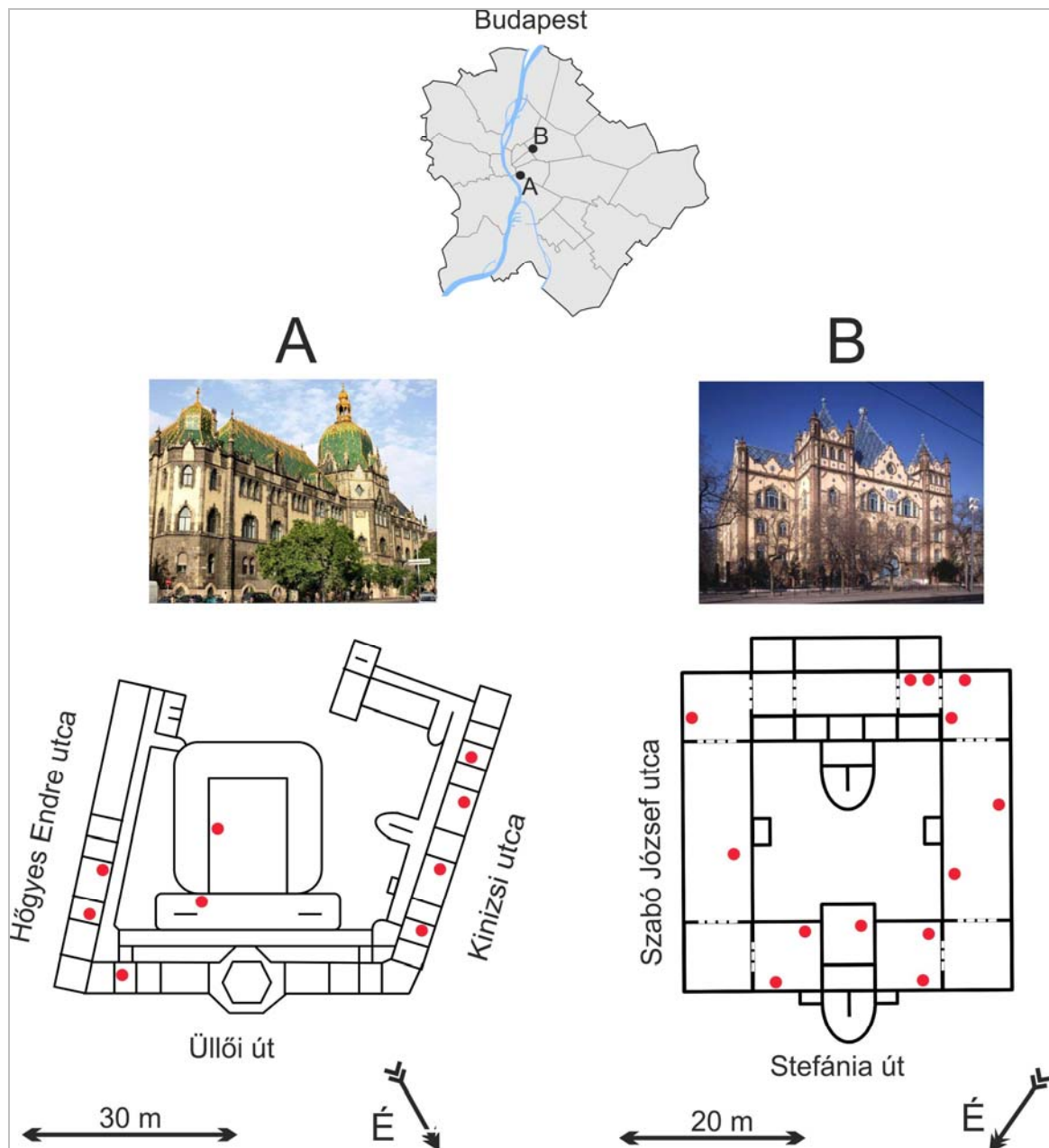
A kerámiák ólom- és alkáli mázakkal borítottak, amely a múzeumi tetőcserepek esetében vassal (sárga máz) és krómmal/rézszel/vassal (zöld máz) színezett, míg a Földtani Intézet kék máza kobalttal színezett, az utóbbihoz ön-

oxid homályosítót is adagoltak. A kerámia-alaptestek fő fázisai a kvarc cristobalit, mullit, változó mértékben a kálicföldpát/plagioklász és hematit; a fázisösszetétel kaolinites nyersanyag (kaolin) felhasználására utal.

A mintázás során kapott információk alapján kidolgoztuk az épületkerámiák előzetes csoportosítását, amelyet az egyes elemek anyagtani jellegzetességei (kerámia nyersanyag, kerámia-máz határa) közti analógiák is megerősítettek. Az összegzett információk így együttesen szolgáltak alapul a kerámiák csoportba rendezéséhez és gyártási korhoz kötéséhez. A megkülönböztetett csoportok további vizsgálata során fellelt egyedi jellegek (nyersanyagbeli különbségek, eltérő mázszínezés) a készítés módjáról adnak bővebb információt.

KEYWORDS: ZSOLNAY, ARCHITECTURAL CERAMIC, ROOF TILE, LEAD GLAZE, ALKALI GLAZE

KULCSSZAVAK: ZSOLNAY, ÉPÜLETKERÁMIA, TETŐCSERÉP, ÓLOMMÁZ, ALKÁLI MÁZ



1. ábra: Az Iparművészeti Múzeum (A) és a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet (B) fényképe a sematikus alaprajzokkal, amelyek mutatják a kerámiák mintavételi helyeit (piros pontok)

Fig. 1.: Photos of the Museum of Applied Arts (A) and the Geological and Geophysical Institute of Hungary (B) with their schematic layouts showing the sampling sites of ceramics (red dots)

Bevezetés

A pécsi Zsolnay gyár 1853-ban kezdte meg működését, miután a létesítmény alapítója, Zsolnay Miklós felvásárolt egy akkoriban veszteséges keménycserep üzemet. Termékeik sorában egyaránt szerepeltek háztartási és díszítő célú porcelántermékek – az utóbbiakkal az 1878-as párizsi vilákiállításon nagy sikert értek el –, de hétköznapi terrakotta készítmények, szigetelő elemek és épületkerámiák is (Gerelyes & Kovács, 1999). A manufaktúra sikerének alapját az általuk alkalmazott újítások jelentették. Ilyen korszerű újítás volt a fagy- és saválló kőagyagáru terméként bevezetett építészeti finomkerámia, a pirogránit és az 1896-ban bemutatott „eosin” máz (Rúzsás, 1954). Az utóbbi elnevezés a máz fémesen csillogó jellegére utal, a görög „eos” (hajnal) szó után. Zsolnay Vilmos ezt a fémes lüszter¹ technikát alkalmazva összesen 58 különféle színárnyalatú festéket kísérletezett ki (Brestyánszky, 1971). Az üzem népszerűsége az évek során egyre növekedett, ami maga után vonta, hogy a magyar köztudat egyre inkább „hungarikumként” kezdte azonosítani a Zsolnay nevet. A kiemelkedő színvonalat képviselő termékek hazánk határain túl is kezdtek elterjedni, ugyanakkor az anyagi tulajdonságaikat, anyagösszetételüket feltáró tudományos kutatás a mai napig alig történt (Czifrák, 2008, Nagy, 2008). Ma már csak találgatni lehet az egyes tárgyak anyagi összetételét, a készítésükhöz alkalmazott különböző technológiai eljárásokat. Biztos támpontot még a Zsolnay família által hátrahagyott, kézzel írt feljegyzések sem adnak több okból kifolyólag: a feljegyzések jó része szinte olvashatatlan és csak részben érthető. A mázkészítésről szóló fejezetek jó része ma már hozzáférhetetlen vagy ismeretlen összetevőről számol be (pl. niagulspát); nem tartalmaznak pontos leírást azok felhasználásáról (pl. a kiegészítő hőmérséklete, felvitel módja); nincs utalás az alkalmazás utáni tapasztalatokról; követhetetlen a mázleírásokhoz alkalmazott többszörös hivatkozások jegyzéke, stb. (Halmos Ferenc közöletlen feljegyzései a Zsolnay kerámiákról).

Az épületkerámiák (tetőcserepek, díszelemek) használata hazánkban az 1880-as évektől kezdett elterjedni, amit a millenniumi építkezések nagymértékben segítettek. A kor híres építészei, köztük Ybl Miklós, Hauszmann Alajos és Lechner Ödön sokszor alkalmazták ezt a burkolásmódot az épületek minél látványosabb megjelenítéséhez. Az 1890-es évek végén szecessziós stílusban épült Magyar Királyi Földtani Intézet (mai nevén Magyar Földtani és Geofizikai Intézet) és az Iparművészeti Múzeum is a Zsolnay mázas kerámiaburkolattal rendelkező épületek sorába tartozik (1. ábra). Az előbbi épület Lechner Ödön tervei alapján épült, míg az utóbbi épület szellemi kivitelezői közt Lechner mellett Pártos Gyula is szerepelt.













A hasonló korban és stílusban készült, ugyanazon tervezőtől származó építményekről megalapozottan lehetne feltételezni, hogy ugyanolyan anyagú kerámiát használtak a nagyrészt egy időben készült épületekhez. Munkánk célja, hogy a két épületről származó Zsolnay mázas kerámiaelemek anyagának jellemzőit feltárjuk (pl. kerámia anyagösszetétele, szövete, a máz összetétele és zárványtartalma). Tesszük ezt azzal a szándékkal, hogy a Zsolnay termékcsaládról rendelkezésünkre álló ismereteket gazdagítsuk.

Minták és módszerek

Az épületek bejárása során törekedtünk arra, hogy a fellelhető összes típusú és mázú kerámiatermék egy-egy jellegzetes darabjából mintát vegyünk. Az Iparművészeti Múzeumból 26 db, a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetből 30 db kerámiaelemet (egész és töredék darabok) gyűjtöttünk (1. ábra). Első szemrevételezés után jól elkülöníthető volt - elsősorban a kerámiák színe és textúrája alapján – három különböző kerámiaanyag. Előzetes feltételezésünket helyszíni szóbeli közlések (Balla Gabriella, Hajtó Kornélia és Csontos Katalin szíves szóbeli közlései) és írott források (a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet 1895-1900-as, 1920-1935-ös, 1944-1947-es, 1957-1958-as és 1990-es évkönyveinek adatai) erősítették meg, amely szerint az összegyűjtött kerámiaelemek egy része az építési időszakból (1890-es évek), a II. világháború (a Földtani Intézet esetében) és az 1956-os forradalom (az Iparművészeti Múzeum esetében) után, illetve az 1990-es évekből maradtak vissza (1. táblázat). Az Iparművészeti Múzeumból származó minták vörös, fehér és sárga alaptestű kerámiák, amelyeket sárga és zöld máz borít. A Földtani Intézetben gyűjtött minták kerámiaanyaga szintén háromtípusú, vörös, fehér és sárga színű, amelyeket különböző árnyalatú kék mázzal fedtek be (a világos szürkéskéktől a mélyebb tónusú sötétképig). A vörös kerámiák alapanyagába belenyomott Zsolnay címer több cserépen látható, míg a Földtani Intézet „fiatal” kerámiáinál az alaptestbe ütve „Pécs” címere ismerhető fel.

A kerámia-alaptest fázisösszetételének meghatározására röntgen-pordiffrakciós fázisanalízist végeztünk. A vizsgálathoz az MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézet PHILIPS PW 1730 típusú, Bragg-Brentano elrendezésű röntgendiffraktométerét használtuk. Felvételi körülmények: Cu K α sugárzás, 45 kV gyorsító feszültség, 35 mA áramerősség, 0.05°- 0.01° 2 θ léptetés, 1 sec időállandó, 1-1° detektor- és divergenciárés, PW-1050/25 típusú goniométer, grafit monokromátor, proporcionális számláló detektor.

1. táblázat: A két épület reprezentatív épületkerámiáinak leírása és csoportosítása**Table 1.:** Description and grouping of some selected ceramics of the two buildings

Mintaszám	Lelőhely	Felépítés	Feltételezett kor	Csoportosítás	Kép
IMM/6	Iparművészeti Múzeum	zöld mázas, vörös tetőcserép töredék	építés ideje, 1893-1896	1. csoport „idős” kerámiák	
IMM/12	Iparművészeti Múzeum	zöld mázas, vörös tetőcserép, Zsolnay címer látható	építés ideje, 1893-1896	1. csoport „idős” kerámiák	
IMM/2	Iparművészeti Múzeum	zöld mázas, fehér tetőcserép töredék	az 1956-os forradalom utáni felújítás	2. csoport „középkorú” kerámiák	
IMM/9	Iparművészeti Múzeum	zöld mázas, fehér tetőcserép töredék	az 1956-os forradalom utáni felújítás	2. csoport „középkorú” kerámiák	
IMM/7	Iparművészeti Múzeum	sárga mázas, fehér tetőcserép, nem volt használatban	az 1990-es évekbeli felújítás	3. csoport „fiatal” kerámiák	
IMM/8	Iparművészeti Múzeum	zöld mázas, fehér tetőcserép, nem volt használatban	az 1990-es évekbeli felújítás	3. csoport „fiatal” kerámiák	
MÁFI/9	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	világoskék mázas, vörös tetőcserép, Zsolnay címer látható	építés ideje, 1898-1899	1. csoport „idős” kerámiák	
MÁFI/10	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	sötétkék mázas, vörös tetőcserép, Zsolnay címer látható	építés ideje, 1898-1899	1. csoport „idős” kerámiák	
MÁFI/1	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	világoskék mázas, fehér tetőcserép töredék	a II. világháború utáni felújítás	2. csoport „középkorú” kerámiák	
MÁFI/2	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	világoskék mázas, fehér tetőcserép töredék	a II. világháború utáni felújítás	2. csoport „középkorú” kerámiák	
MÁFI/3	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	világoskék mázas, fehér tetőcserép, nem volt használatban, „Pécs” címere látható	az 1990-es évekbeli felújítás	3. csoport „fiatal” kerámiák	
MÁFI/15	Magyar Földtani és Geofizikai Intézet	sötétkék mázas, fehér tetőcserép, nem volt használatban, „Pécs” címere látható	az 1990-es évekbeli felújítás	3. csoport „fiatal” kerámiák	

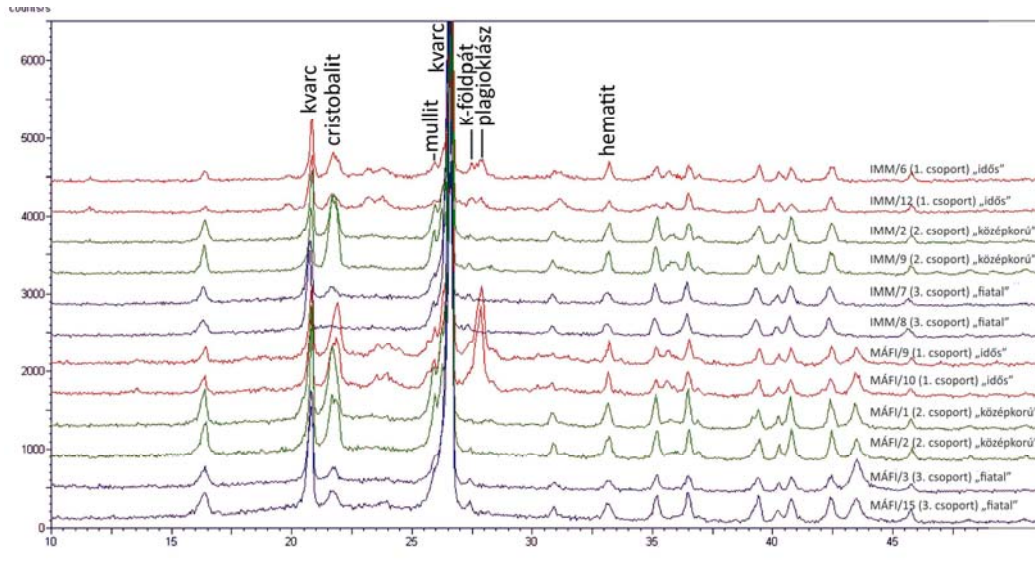
A petrográfiai elemzésekhez 30 µm vastagságú vékonycsiszolatot készítettünk, hogy a kerámia-alaptestek nem plasztikus elegyrészeiről (ásványairól) és szövetéről bővebb ismeret szerezzünk. A petrográfiai vizsgálatot az ELTE Közettani és Geokémiai Tanszékén működő Litoszféra Fluidum Kutató Laboratóriumában elhelyezett NIKON E600 polarizációs mikroszkóppal végeztük.

A kerámia és a máz szövetének/mikroszerkezetének nagy felbontású vizsgálatához a máz-kerámia felületre merőleges, polírozott vékonycsiszolatokat és beágyazott metszeteket készítettünk. A vizsgálat két készülékkel történt: az ELTE Közettani és Geokémiai Tanszékén működő Amray 1830 I/T6 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal (SEM, 20 kV gyorsító feszültség, az energiadiszipatív röntgenspektrumok mérési ideje 100 másodperc), valamint az MTA CSFK Földtani és Geokémiai Intézetében lévő Oxford Instruments INCA Energy 200 típusú energiadiszipatív röntgenspektrométerrel (EDS) felszerelt, JEOL Superprobe-733 típusú elektron-mikroszondával (20 kV gyorsító feszültség és 6 nA mintaáram).

A mázak zárványokkal (pl. káliföldpát vagy ón-oxid kristallitok) együtt mért átlagos kémiai összetételét elektron-mikroszondával végeztük

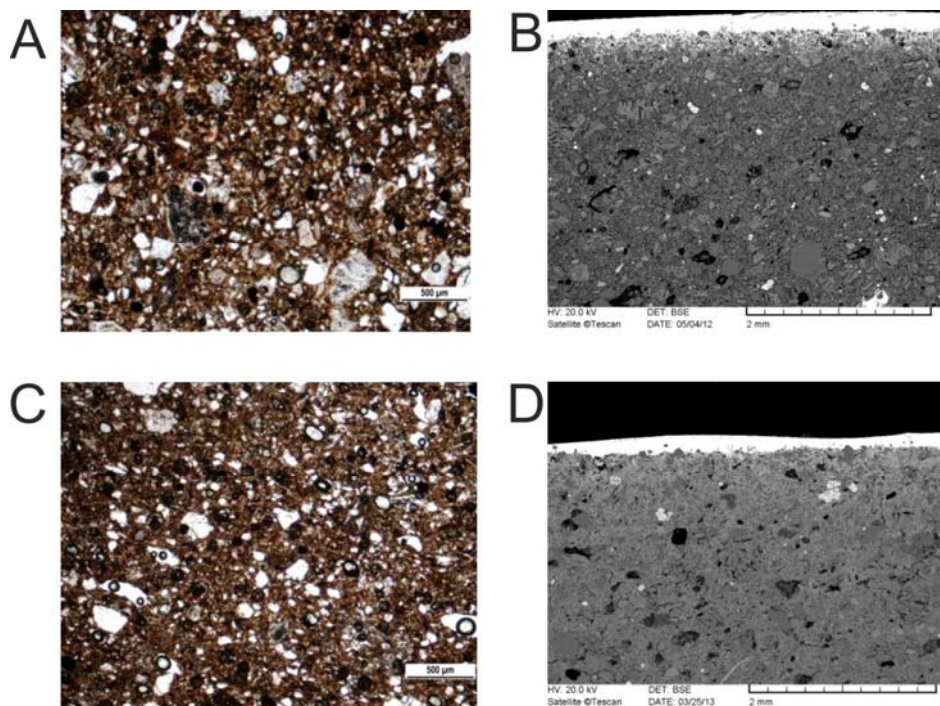
területi elemzésével állapítottuk meg. Az elemzés során kerültük a nagyobb inhomogenitásokat, porusokat és határfelületeket. A mérési terület nagysága az egyes minták mázrétegének adottságaitól függően változó volt. A pásztázás felvétele során törekedtünk a lehető legnagyobb területet lefedésére, amelynek átlagos mérete 200 x 160 µm nagyságú volt. Néhány minta esetében az előbbi tartománynál kisebb területet elemeztünk, mivel minőségileg megfelelő eredményeket nagyobb nagyításon tudtunk csak elérni. A mázak üveges mátrixának, zárványainak és a kerámia alkotóinak meghatározására kb. 5-10 µm átmérőjű elektronsugárral pontméréseket végeztünk. A mennyiségi kiértékelés a kapott eredmények sztenderdekkel való összevetése révén történt, amelyhez a Taylor Co. (USA) természetes és mesterséges sztenderdjeit, valamint a Smithsonian Institution (USA) által rendelkezésünkre bocsátott mesterséges üveg sztenderdeket használtuk. A mérési idő a területi elemzés során 300 másodperc, pontelemzés során 40 másodperc volt.

Röntgen-pordiffrakciós vizsgálatot minden épületkerámia anyagán végeztünk, míg petrográfiai, pásztázó elektronmikroszkópos és elektron-mikroszondás vizsgálatot az egyes kerámiacsoportok néhány (általában két-három, esetenként négy) reprezentatív darabján történt (**1. táblázat**).



2. ábra: A kerámia-alaptestek röntgen-pordiffraktogramjai. Piros színnel az „idős” csoport, zöld színnel a „középkorú” csoport, kék színnel a „fiatal” csoport diffraktogramjai láthatók, amelyeken megfigyelhető a kvarc, cristobalit, mullit, K-földpát, plagioklász és hematit fázisok jelenléte és korszakonként eltérő mennyisége. IMM: az Iparművészeti Múzeum kerámiái, MÁFI: a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet kerámiái

Fig. 2.: X-ray diffraction profiles of the ceramic bodies. Red colour is used for the profiles of the “old” group, green colour for the profiles of the “middle-aged” group and blue colour for the profiles of the “young” group. Profiles show the presence of quartz, cristobalite, mullite, K-feldspar, plagioclase and hematite phases and their variable amount in the ceramics of different age. IMM: ceramics of the Museum of Applied Arts, MÁFI: ceramics of the Geological and Geophysical Institute of Hungary



3. ábra: A, C) Az „idős” vörös alaptestű kerámiák (1. csoport, IMM/12 és MÁFI/10 minták) szöveteről készült polarizációs mikroszkópi felvételek (1N), ahol a vörös színű mátrixban szintelen, változó méretű, kissé szögletes kvarc szemcsék jelennek meg, B, D) ugyanazon minták pásztázó elektronmikroszkóppal készült visszaszórtelektron-képei a kerámia és a máz határvonaláról

Fig. 3.: “Old” red-body ceramics (1. group, IMM/12 and MÁFI/10 samples). A, C) polarising microscopy images (parallel polars) showing the texture with colourless, slightly angular quartz grains in the red-coloured matrix, C, D) BSE images of the same samples showing the ceramic-glaze interface

Eredmények

Kerámia-alaptest

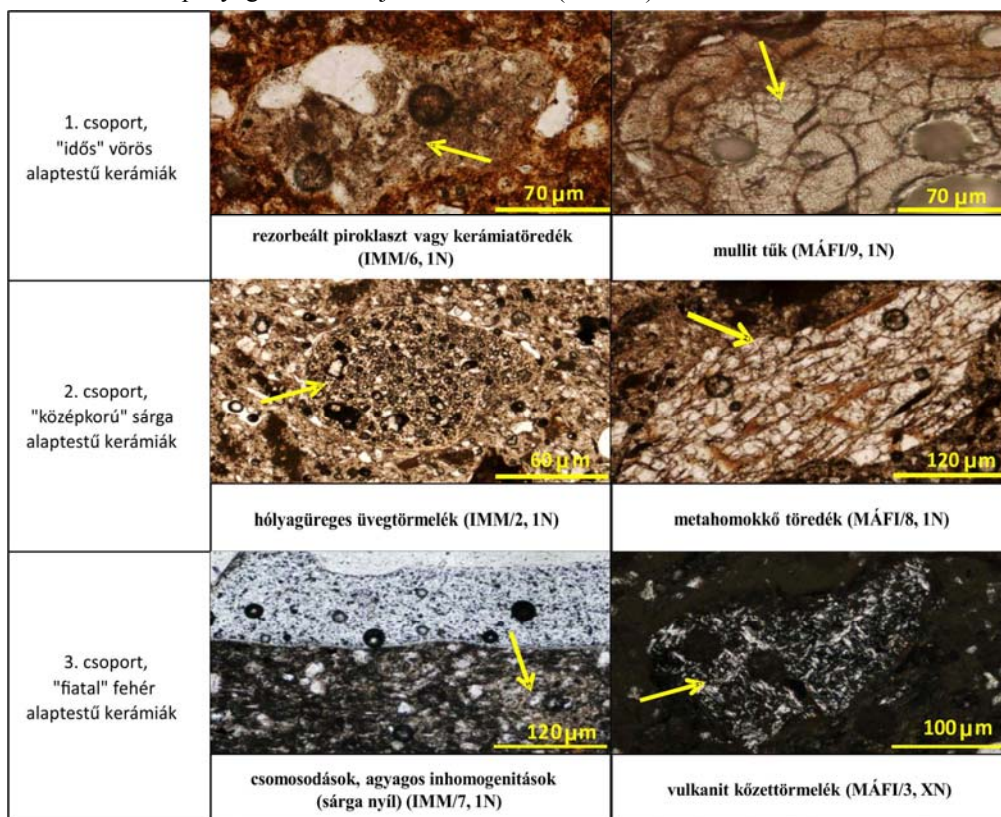
Vörös alaptestű, „idős” kerámiák (1. csoport)

A vörös alaptestű kerámiák anyaga enyhén porózus. Röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok alapján a kerámia fázisösszetétele csökkenő mennyiségben a következő: kvarc, cristobalit, mullit, káliföldpát, plagioklász és hematit (**2. ábra**). Szövetük gyengén hiátuszos, azaz nincs folyamatos méretbeli átmenet a kerámia mátrixában lévő szemcsék között. A szemcsék átmérője két nagyobb tartományba esik, 15-100 μm , illetve 200-400 μm közé. A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatokat alátámasztja, hogy a szövetben kb. 25-30 térfogat% arányban található meg a mono- és polikristályos formában megjelenő kvarcsemmecske, amely nagy része az alapanyagban eredetileg meglévő nem plasztikus elegyrész (**3. ábra**). A kvarc mellett az üveges mátrixban számos üde és többé-kevésbé mállott földpátszemcsé, sötét agyagos töredék, néhány kerámatöredék, üveges és granitoid közettörmelék (esetleg tufás anyag), és nagy nagyításban vékony, átlátszó mullittűk is láthatók (**4. ábra**). A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok során a két épület anyagában számottevő eltérést nem tapasztaltunk. A másik két csoporttal összevetve ezen kerámiák alapanyaga mutatja a

legváltozatosabb képet. A kerámia anyagában a polarizációs mikroszkóppal azonosított fázisok mellett kisebb mennyiségben előfordulnak 5-20 μm méretű vas-, titán- és helyenként báriumtartalmú fázisok is. A csoport jellegzetessége a kerámia mázmentes oldalán végighúzódó, a visszaszórtelektron-képen környezetéhez képest „világosabb”, kb. 100 μm -es sáv, amely ólomtartalmúnak bizonyult (**5. ábra**), és a Magyar Földtani és Geofizikai Intézetről származó mintáknál ön-oxid szemcsék is találhatóak benne.

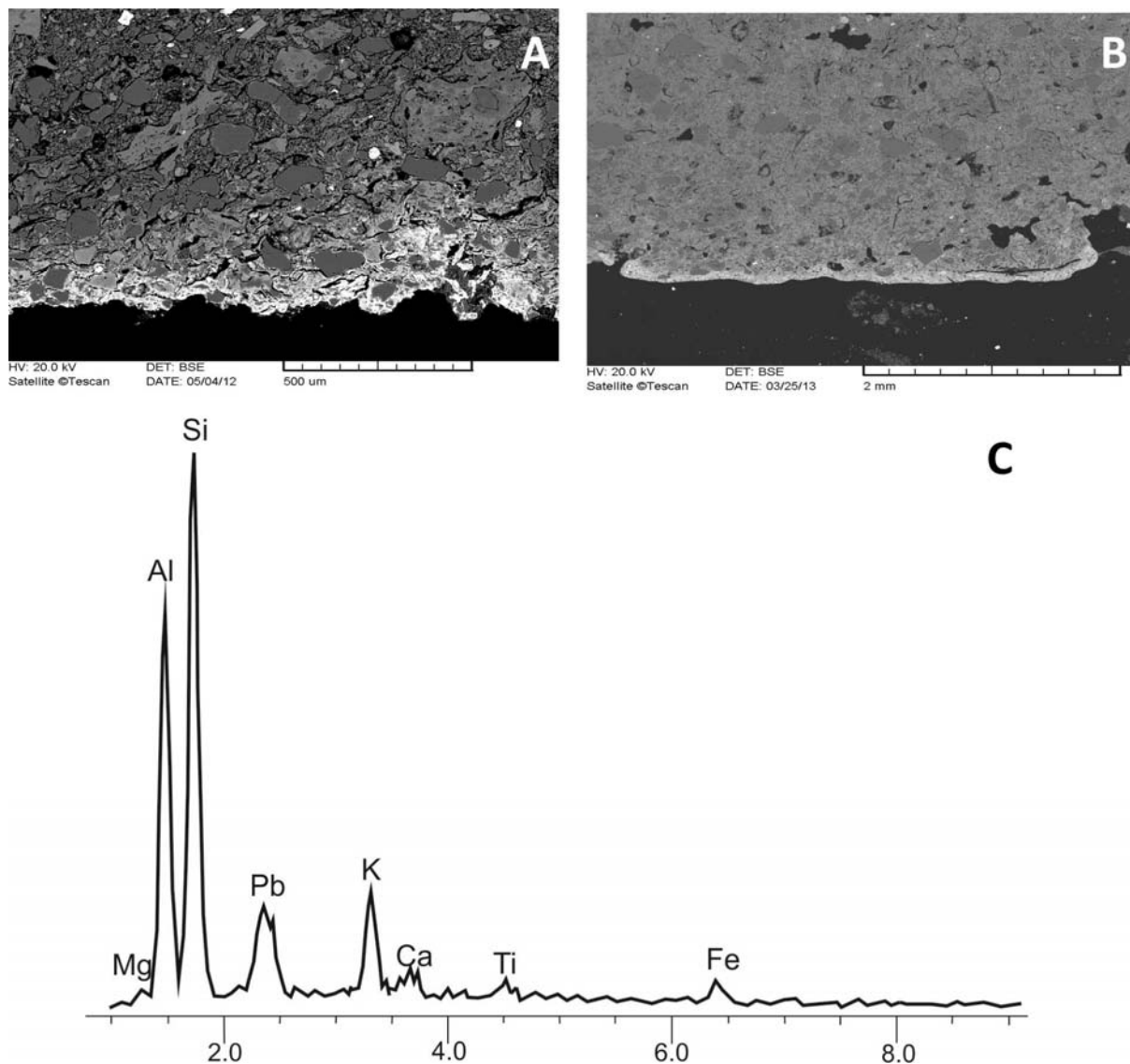
Sárga alaptestű, „középkorú” kerámiák (2. csoport)

A sárga, „középkorú” kerámiák anyaga gyengén porózus. Fázisösszetétele csökkenő sorrendben: kvarc, cristobalit, mullit, hematit, valamint káliföldpát és plagioklász igen elenyésző mennyiségben (**2. ábra**). Szövege az előző csoporthoz képest nagyobb mértékben hiátuszos, a szemcsék 20-80 μm és 300-400 μm közötti mérettartományba esnek. A kvarc mennyisége az előző csoporthoz képest kevesebb, kb. 20-25 térfogat% közötti (**6. ábra**). Ez a kerámia csoport az üveges mátrixban számos agyagos törmelék, üreges üvegtörmelék és kerámatöredéket tartalmaz. Kisebb mennyiségben néhány granitoid és metahomokkő közettöredék is megtalálható (**4. ábra**).



4. ábra: Az egyes kerámia csoportok alaptestének jellemző elegyrészei (polarizációs mikroszkópi felvételek)

Fig. 4.: Characteristic non-plastic inclusions in the bodies of the ceramic groups (polarising microscopy images)



5. ábra: A, B) Az „idős” vörös alaptestű kerámiák (1. csoport) jellegzetessége a kerámia mázmentes alján végighúzódó, környezetéhez képest világos, ólomtartalmú sáv (A: IMM/6, B: MÁFI/9, visszaszórtelektronképek), C) az IMM/6 minta alján lévő ólomdús sáv EDS spektruma, amin a kerámia összetevői mellett megjelenik az ólom csúcsa is

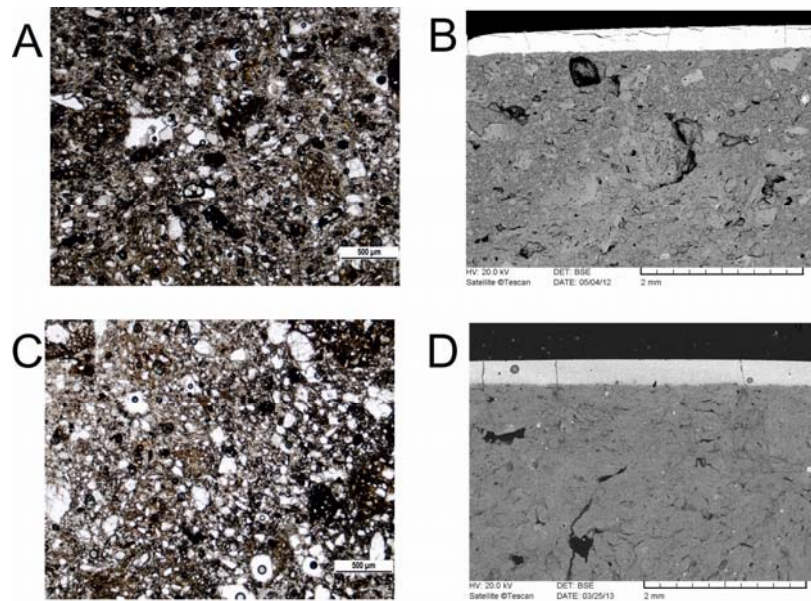
Fig. 5.: A, B) Bright, lead-rich zone on the unglazed side of the “old” red-body ceramics (1. group) (A: IMM/6, B: MÁFI/9 samples, BSE images), C) EDS spectrum of the bright zone on the back side of the IMM/6 sample showing presence of Pb in addition to the ceramic components

Az elektronmikroszkópos felvételek alapján ez a kerámiacsoport anyagában homogénebb összetételű, kevesebb titán- és vastartalmú szemcsét tartalmaz.

Fehér alaptestű, „fiatal” kerámiák (3. csoport)

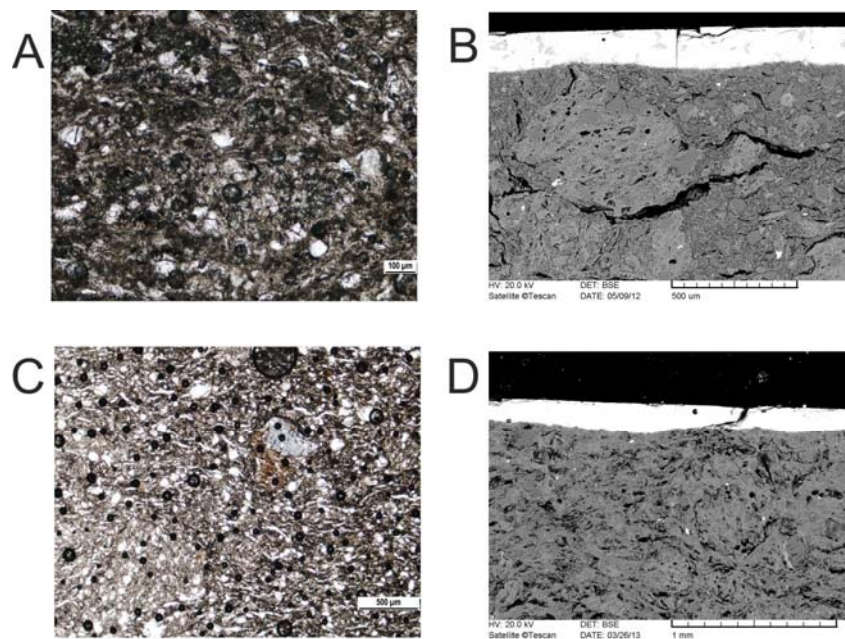
A fehér alaptestű kerámiák kevésbé porózusak. A röntgen-pordiffrakciós vizsgálatok alapján a kerámiák fázisösszetételében elsősorban a kvarc és a mullit dominál, a cristobalit, hematit, kálföldpát és plagioklász részaránya elhanyagolható (**2. ábra**). A kerámia-alaptest szövete szeriális, azaz folyamatos átmenet látható az üveges mátrixban lévő szemcsék méretében (kb. 20-200 μm),

amelyek jól osztályozottak. Az előző két csoporttól eltérően, mintától függően többé-kevésbé irányított szövet jellemző. Az üveges mátrixban lévő kvarc részaránya az első két csoporthoz képest kisebb, kb. 15 térfogat%. Ez a kerámiacsoport számos, légbuborék utáni pórust is tartalmaz (**7. ábra**). A kerámia anyagában a többi csoporthoz viszonyítva viszonylag nagy - akár 500 μm -t meghaladó - agyagos inhomogenitások vagy kerámiatöredékek, helyenként piroklasztit töredékek láthatók (**4. ábra**). A kerámiák anyagában az elektronmikroszkópos vizsgálat során 10-20 μm méretű titántartalmú szemcséket azonosítottunk.



6. ábra: A, C) A „középkorú” sárga alaptestű kerámiák (2. csoport, IMM/2 és MÁFI/16 minták) szövetéről készült polarizációs mikroszkópi felvételek (1N), ahol barna színű mátrixban megjelenő kvarc aránya kisebb, mint a vörös alaptestű kerámiáknál, azonban a szemcsék méretében nagyobb változatosság látható, B, D) ugyanazon minták pásztázó elektronmikroszkóppal készült visszaszórtelektron-képei a kerámia és a máz határvonaláról

Fig. 6.: “Middle-aged” yellow-body ceramics (2. group, IMM/2 and MÁFI/16 samples). A, C) polarising microscopy images (parallel polars) showing the texture with less amount of quartz of variable size in the brown-coloured matrix compared to the red-body ceramics, B, D) BSE images of the same samples showing the ceramic-glaze interface



7. ábra: A, C) A „fiatal” fehér alaptestű kerámiák (3. csoport, IMM/8 és MÁFI/3 minták) szövetéről készült polarizációs mikroszkópi felvételek (1N), ahol barna színű mátrixban megjelenő, egységesebb szemcseméretű, jól osztályozott kvarc szemcsék aránya a kisebb az előző csoportokéhoz képest, B, D) ugyanazon minták pásztázó elektronmikroszkóppal készült visszaszórtelektron-képei a kerámia és a máz határvonaláról

Fig. 7.: “Young” white-body ceramics (3. group, IMM/8 and MÁFI/3 samples). A, C) polarising microscopy images (parallel polars) showing the texture with less amount of well-sorted, uniformly sized quartz grains in the brown-coloured matrix compared to the previous groups, B, D) BSE images of the same samples showing the ceramic-glaze interface

2. táblázat: Az Iparművészeti Múzeum épületkerámiáit borító mázak kémiai összetétele (energiadisziperzív röntgenspektrométerrel felszerelt elektron-mikroszondával végzett területi és pontelemzések, tömeg%, átlag ± szórás, n: mérések száma; vastagság: a mázak átlagos vastagsága, n.a.: nem analizált, n.d.: nem detektált)

Table 2.: Chemical composition of ceramic glazes of the Museum of Applied Arts (areal and point analyses measured by using electron microprobe equipped with energy dispersive X-ray spectrometer, weight%, average ± standard deviation, n: number of measurements, thickness: average thickness of the glaze, n.a.: not analyzed, n.d.: not detected)

Oxid (tömeg%)	"idős" kerámiák				"középkorú" kerámiák				"fiatal" kerámiák			
	IMM/6, zöld		IMM/12, zöld		IMM/2, zöld		IMM/9, zöld		IMM/7, sárga		IMM/8, zöld	
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5,53 ± 0,26	5,41 ± 0,53	4,92 ± 0,21	4,85 ± 0,59	6,09 ± 1,10	4,46 ± 0,30	4,12 ± 0,24	4,14 ± 0,47
K ₂ O	1,00 ± 0,05	0,88 ± 0,11	0,68 ± 0,11	0,65 ± 0,18	1,19 ± 0,12	1,17 ± 0,11	1,25 ± 0,13	1,28 ± 0,31	2,58 ± 0,10	2,60 ± 0,12	3,10 ± 0,19	3,40 ± 0,25
CaO	1,35 ± 0,05	1,34 ± 0,19	1,12 ± 0,11	1,10 ± 0,21	5,16 ± 0,13	5,20 ± 0,25	4,66 ± 0,31	4,50 ± 0,82	4,82 ± 0,25	5,04 ± 0,26	4,71 ± 0,41	4,75 ± 0,75
MgO	0,39 ± 0,06	0,44 ± 0,17	n.d.	n.d.	0,23 ± 0,05	0,31 ± 0,11	0,23 ± 0,07	0,28 ± 0,11	0,39 ± 0,29	n.d.	0,56 ± 0,09	0,49 ± 0,10
ZnO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,59 ± 0,25	1,53 ± 0,37	1,60 ± 0,34	1,23 ± 0,37	2,06 ± 0,12	1,92 ± 0,26	1,80 ± 0,31	1,38 ± 0,43
PbO	44,0 ± 0,8	46,5 ± 0,8	52,7 ± 0,4	51,9 ± 1,6	27,2 ± 0,5	27,7 ± 1,0	26,9 ± 0,6	26,7 ± 2,6	6,34 ± 0,38	6,43 ± 0,33	8,27 ± 0,82	9,03 ± 0,80
CuO	1,90 ± 0,13	2,01 ± 0,6	2,30 ± 0,10	2,18 ± 0,56	2,18 ± 0,16	2,14 ± 0,27	2,00 ± 0,04	2,00 ± 0,64	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
Al ₂ O ₃	7,60 ± 0,44	7,29 ± 0,94	5,36 ± 0,42	5,51 ± 0,93	10,2 ± 0,5	9,80 ± 0,76	11,4 ± 0,3	11,2 ± 1,0	15,0 ± 0,3	15,2 ± 0,7	14,6 ± 0,7	15,0 ± 0,9
Fe ₂ O ₃	0,72 ± 0,02	0,67 ± 0,14	0,64 ± 0,06	0,56 ± 0,49	1,10 ± 0,22	1,01 ± 0,22	1,13 ± 0,21	1,14 ± 0,19	0,66 ± 0,18	0,53 ± 0,14	0,33 ± 0,09	n.d.
Cr ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,39 ± 0,28	n.d.
As ₂ O ₃	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	0,29 ± 0,21	n.a.	n.a.
SiO ₂	39,7 ± 0,2	40,9 ± 1,8	37,2 ± 0,3	37,4 ± 1,6	38,2 ± 0,6	38,0 ± 0,8	38,0 ± 0,9	39,2 ± 3,2	53,0 ± 0,3	54,2 ± 0,5	51,8 ± 2,0	52,8 ± 1,8
TiO ₂	0,39 ± 0,07	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1,14 ± 2,13	n.d.
ZrO ₂	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	3,19 ± 0,62	n.d.	n.a.	n.a.
Összes	97,1 ± 0,8	100,0 ± 1,7	100,1 ± 0,3	99,4 ± 1,5	92,5 ± 0,7	92,3 ± 1,5	92,0 ± 0,9	92,5 ± 1,5	94,3 ± 1,8	91,5 ± 1,3	91,8 ± 2,1	91,6 ± 1,7
n	3	16	3	18	5	19	4	18	4	7	4	18
vastagság (µm)	kb. 200		kb. 200		kb. 270		kb. 190		kb. 200		kb. 180	

3. táblázat: A Magyar Földtani és Geofizikai Intézet épületkerámiáit borító mázak kémiai összetétele (energiadisziperzív röntgenspektrométerrel felszerelt elektron-mikroszondával végzett területi és pontelemzések, tömeg%, átlag ± szórás, n: mérések száma; vastagság: a mázak átlagos vastagsága, n.a.: nem analizált, n.d.: nem detektált)

Table 3.: Chemical composition of ceramic glazes of the Geological and Geophysical Institute of Hungary (areal and point analyses measured by using electron microprobe equipped with energy dispersive X-ray spectrometer, weight%, average ± standard deviation, n: number of measurements, thickness: average thickness of the glazes, n.a.: not analyzed, n.d.: not detected)

Oxid (tömeg %)	"idős" kerámiák				"középkorú" kerámiák				"fiatal" kerámiák			
	MÁFI/9, világoskék		MÁFI/10, sötétkék		MÁFI/1, világoskék		MÁFI/2, sötétkék		MÁFI/3, világoskék		MÁFI/15, sötétkék	
	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont	terület	pont
Na ₂ O	1,64 ± 0,62	1,62 ± 0,44	1,19 ± 0,34	0,71 ± 0,28	6,43 ± 0,55	6,39 ± 0,50	7,51 ± 0,28	5,74 ± 1,64	4,01 ± 0,23	3,89 ± 0,43	3,54 ± 0,27	4,20 ± 0,64
K ₂ O	3,60 ± 0,32	4,38 ± 0,62	2,23 ± 0,13	2,29 ± 0,06	1,84 ± 0,05	2,01 ± 0,13	1,95 ± 0,24	2,16 ± 0,04	2,49 ± 0,07	2,48 ± 0,23	2,57 ± 0,09	2,74 ± 0,38
CaO	1,73 ± 0,52	1,44 ± 1,10	1,20 ± 0,08	1,30 ± 0,12	5,24 ± 0,54	6,82 ± 0,27	6,27 ± 0,29	6,79 ± 0,23	4,54 ± 0,18	4,75 ± 0,76	5,88 ± 0,24	5,85 ± 1,02
MgO	0,25 ± 0,11	0,32 ± 0,19	0,31 ± 0,23	n.d.	n.d.	n.d.	0,17 ± 0,30	n.d.	n.d.	n.d.	0,48 ± 0,17	0,44 ± 0,18
ZnO	0,98 ± 0,64	1,24 ± 0,67	3,22 ± 0,52	3,44 ± 0,35	1,50 ± 0,01	2,07 ± 0,29	2,73 ± 0,20	2,61 ± 0,22	2,02 ± 0,09	1,85 ± 0,47	2,14 ± 0,19	1,94 ± 0,63
PbO	14,7 ± 6,6	17,8 ± 5,4	28,5 ± 0,7	31,1 ± 0,5	12,8 ± 0,7	16,5 ± 1,1	15,3 ± 0,3	16,1 ± 0,5	9,88 ± 0,25	11,1 ± 1,1	9,32 ± 0,27	9,6 ± 0,9
CuO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,74 ± 0,12	0,66 ± 0,31
MnO	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	0,67 ± 0,07	0,44 ± 0,13
CoO	n.d.	n.d.	0,77 ± 0,09	0,65 ± 0,14	n.d.	n.d.	0,48 ± 0,19	0,84 ± 0,38	n.d.	n.d.	1,02 ± 0,13	1,01 ± 0,28
Al ₂ O ₃	11,6 ± 2,7	13,7 ± 5,3	9,86 ± 1,11	10,1 ± 0,4	12,4 ± 2,0	10,9 ± 0,8	10,8 ± 0,5	10,8 ± 0,3	9,89 ± 0,47	9,72 ± 1,67	9,60 ± 0,31	10,6 ± 1,2
Fe ₂ O ₃	0,68 ± 0,28	0,57 ± 0,59	0,53 ± 0,17	0,48 ± 0,11	0,26 ± 0,24	0,82 ± 0,72	0,56 ± 0,13	0,99 ± 0,68	0,31 ± 0,16	0,32 ± 0,24	0,38 ± 0,10	0,43 ± 0,17
SiO ₂	50,0 ± 5,4	53,1 ± 4,4	44,5 ± 1,0	47,3 ± 1,0	50,0 ± 2,8	45,2 ± 1,0	40,3 ± 1,4	42,5 ± 0,9	52,8 ± 1,0	56,0 ± 2,2	51,8 ± 0,8	50,8 ± 2,9
TiO ₂	0,49 ± 0,33	0,60 ± 0,38	n.d.	n.d.	n.a.	0,37 ± 0,32	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.a.	n.a.
SnO ₂	9,1 ± 1,2	3,12 ± 3,26	5,29 ± 0,57	0,41 ± 0,36	3,82 ± 0,37	2,15 ± 0,65	6,68 ± 2,75	1,74 ± 0,21	4,28 ± 0,78	1,88 ± 1,30	4,66 ± 0,57	1,83 ± 1,16
Összes	94,8 ± 3,0	97,9 ± 2,3	97,8 ± 0,3	97,9 ± 1,7	94,7 ± 1,2	92,8 ± 1,8	92,9 ± 1,0	90,6 ± 1,4	90,7 ± 1,5	92,2 ± 1,4	92,8 ± 1,3	90,6 ± 1,8
n	4	23	4	6	3	7	3	4	6	7	6	19
vastagság (µm)	kb. 210		kb. 190		kb. 210		kb. 210		kb. 190		kb. 200	

Máz

A kerámia-alaptesteket üveges máz borítja. A mázak vastagsága csoportonként eltérő. Az „idős” vörös kerámiákban a máz vastagsága kb. 200-230 µm között változik. A „középkorú” kerámiacsoportban nagyobb, 250-300 µm-es vastagság is előfordul, míg a „fiatal” csoportra 180-200 µm vastag máz jellemző. Az egyes épületekről

származó kerámiák mázáinak kémiai összetételét a **2-3. táblázatok** mutatják. A területi elemzések során kapott kémiai összetételből kiszámoltuk a modern mázakra kifejlesztett elméleti molekulaképletet, az ún. Seger-formulát (**4. táblázat**), amely alapján összehasonlíthatók egymással a különböző mázak (Kozma, 1998, Norsker and Danisch, 1993, Rhodes, 1957)².

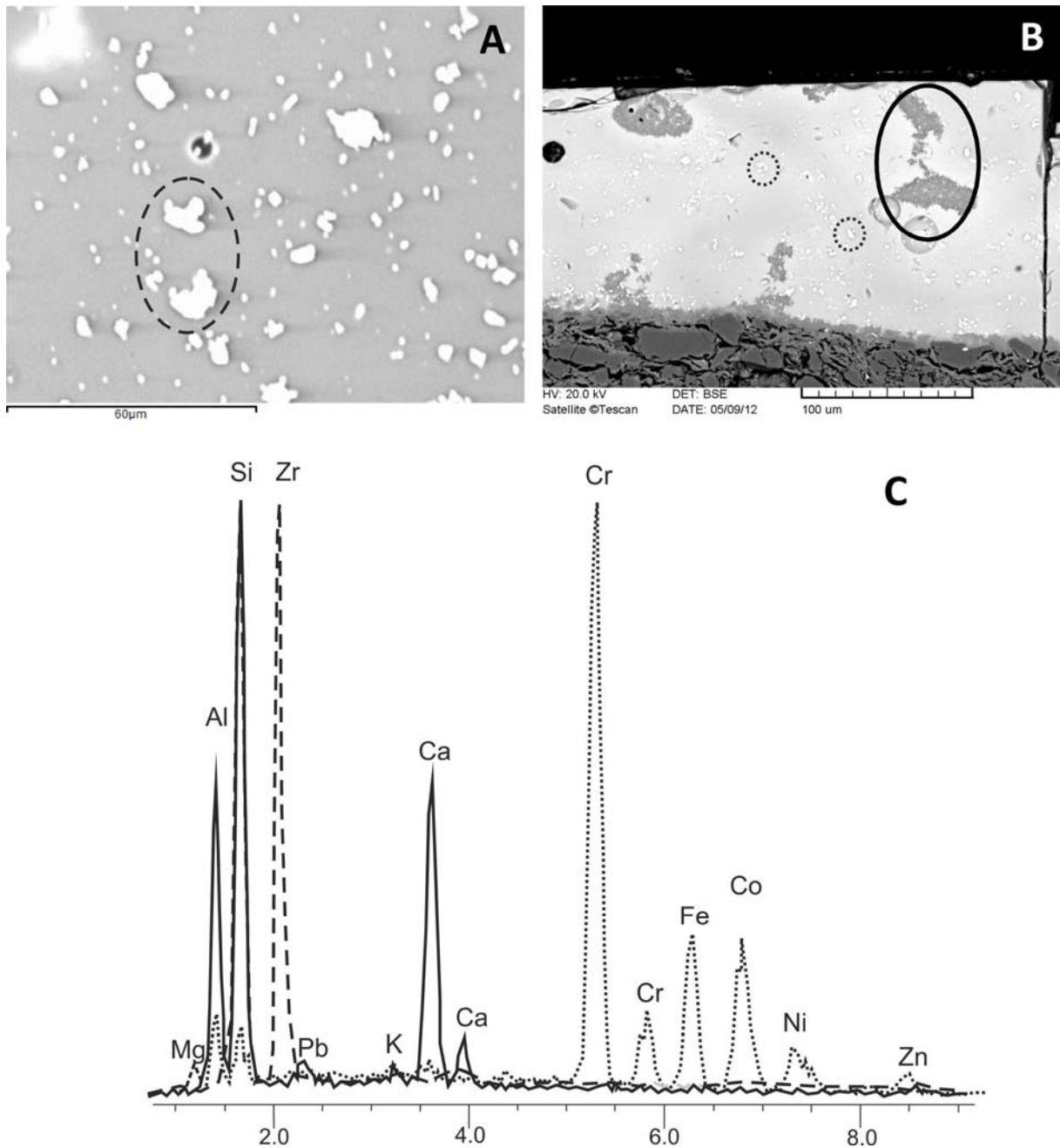
4. táblázat: Az Iparművészeti Múzeum és a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet épületkerámiáit borító mázak kémiai összetételéből számolt Seger-formula (a homályosítók kivételével), valamint a Rhodes (1957) által közölt formula határértékek alapján meghatározott máztípus. A formulában a mázat felépítő fém-oxidok és savanhidridek molekulaképlete szerepel

Table 4.: Seger formula calculated from the chemical composition (except the opacifiers) of ceramic glazes of the Museum of Applied Arts and the Geological and Geophysical Institute of Hungary. The types of glazes are determined according to limit formulas of Rhodes (1957). The molecular formulas of the glaze-forming metal oxides and acid anhydrides are present in the Seger formula

		Iparművészeti Múzeum							
		Folyósító oxidok		Átmeneti oxidok		Hálózatképző oxidok	Máz-típus		
		RO + R ₂ O		R ₂ O ₃		RO ₂			
"Idős" kerámiák	IMM/6	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,31	SiO ₂	2,74	ólmos máz	
		CaO	0,1	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂	0,02		
		ZnO							
		PbO	0,82						
		Na ₂ O							
		K ₂ O	0,04						
	IMM/12	MgO	0,01	Al ₂ O ₃	0,2	SiO ₂	2,32	ólmos máz	
		CaO	0,07	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂			
		ZnO							
		PbO	0,89						
		Na ₂ O							
		K ₂ O	0,03						
"középidős" kerámiák	IMM/2	MgO	0,02	Al ₂ O ₃	0,29	SiO ₂	1,87	alkáli máz	
		CaO	0,27	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂			
		ZnO	0,06						
		PbO	0,36						
		Na ₂ O	0,26						
		K ₂ O	0,04						
	IMM/9	MgO	0,02	Al ₂ O ₃	0,35	SiO ₂	1,97	alkáli máz	
		CaO	0,26	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂			
		ZnO	0,06						
		PbO	0,37						
		Na ₂ O	0,25						
		K ₂ O	0,04						
"fiatal" kerámiák	IMM/7	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,53	SiO ₂	3,21	alkáli máz	
		CaO	0,31	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂			
		ZnO	0,09						
		PbO	0,1						
		Na ₂ O	0,36						
		K ₂ O	0,1						
	IMM/8	MgO	0,05	Al ₂ O ₃	0,17	SiO ₂	3,36	alkáli máz	
		CaO	0,33	Fe ₂ O ₃	0,01	TiO ₂	0,06		
		ZnO	0,09						
		PbO	0,14						
		Na ₂ O	0,26						
		K ₂ O	0,13						
		Magyar Földtani és Geofizikai Intézet							
		Folyósító oxidok		Átmeneti oxidok		Hálózatképző oxidok	Máz-típus		
		RO + R ₂ O		R ₂ O ₃		RO ₂			
"Idős" kerámiák	MÁFI/9	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,64	SiO ₂	4,7	alkáli máz	
		CaO	0,17	Fe ₂ O ₃	0,03	TiO ₂	0,03		
		ZnO	0,07						
		PbO	0,36						
		Na ₂ O	0,15						
		K ₂ O	0,22						
	MÁFI/10	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,44	SiO ₂	3,36	ólom-máz	
		CaO	0,1	Fe ₂ O ₃	0,02	TiO ₂	0,01		
		ZnO	0,18						
		PbO	0,58						
		Na ₂ O	0,00						
		K ₂ O	0,11						
"középidős" kerámiák	MÁFI/1	MgO	0,01	Al ₂ O ₃	0,41	SiO ₂	2,81	alkáli máz	
		CaO	0,32	Fe ₂ O ₃	0,01	TiO ₂	0,02		
		ZnO	0,06						
		PbO	0,19						
		Na ₂ O	0,35						
		K ₂ O	0,07						
	MÁFI/2	MgO	0,01	Al ₂ O ₃	0,29	SiO ₂	1,86	alkáli máz	
		CaO	0,31	Fe ₂ O ₃	0,01	TiO ₂			
		ZnO	0,09						
		PbO	0,19						
		Na ₂ O	0,34						
		K ₂ O	0,06						
"fiatal" kerámiák	MÁFI/3	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,4	SiO ₂	3,65	alkáli máz	
		CaO	0,34	Fe ₂ O ₃	0,01	TiO ₂	0,01		
		ZnO	0,1						
		PbO	0,18						
		Na ₂ O	0,27						
		K ₂ O	0,11						
	MÁFI/15	MgO	0,04	Al ₂ O ₃	0,35	SiO ₂	3,2	alkáli máz	
		CaO	0,39	Fe ₂ O ₃	0,01	TiO ₂			
		ZnO	0,1						
		PbO	0,15						
		Na ₂ O	0,21						
		K ₂ O	0,1						

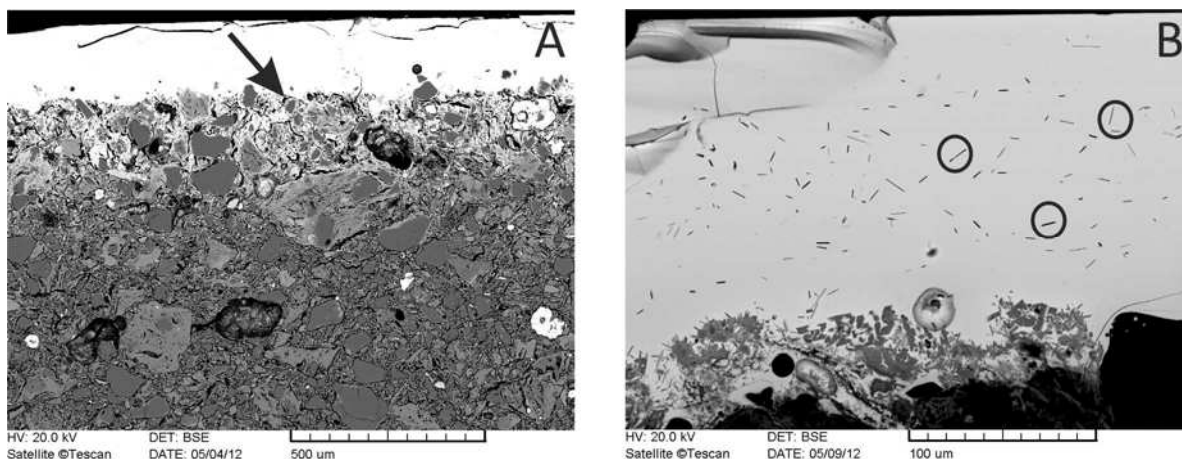
Az Iparművészeti Múzeum kerámiáin alkalmazott mázak összetétele korszakonként eltérő (2. táblázat). Az „idős” kerámiák mázában a PbO tartalom 44-52 tömeg%, amely a „középkorú” elemek mázában 27 tömeg%, végül a „fiatal” kerámiák mázában csupán 6-9 tömeg%. Ezzel ellentétes mértékben változik a mázak Al₂O₃ tartalma, amely az „idős” daraboknál 5-7 tömeg%, a „középkorú” elemeknél 10-11 tömeg%, míg a „fiatal” elemeknél 15 tömeg%. A SiO₂ tekintetében a „fiatal” kerámiák mázában mértük a legnagyobb értékeket (52-54 tömeg% SiO₂), az „idős” és „középkorú” kerámiák mázaiban kisebb az SiO₂ tartalom (37-41 tömeg% SiO₂). Az IMM/7 számú „fiatal” kerámia mázában egyedülként jelenik meg

a cirkónium (3% ZrO₂), amely kb. 5-20 µm nagyságú, szórtan elhelyezkedő kerekded vagy kissé szögletes cirkon (ZrSiO₄) szemcsék formájában van jelen (8. ábra A). A zöld színű „fiatal” kerámiák (pl. IMM/8) mázában 5-10 µm-es, kissé szögletes formájú, króm-gazdag, Fe-Co-Ni-Zn tartalmú szemcsék jelennek meg szórt halmazok formájában (8. ábra B), a máz 1,4 tömeg% Cr₂O₃-t tartalmaz (2. táblázat). Mind a „középkorú” csoport kékes-türkizes tónusú zöld máza, mind az „idős” csoport tagjainak mohazöld-fűzöld máza az üveges mátrixban oldva rezet tartalmaz (~2 tömeg% CuO, 2. táblázat). A sárga (okkersárga) mázak 0,5-0,6 tömeg% Fe₂O₃-t tartalmaznak (2. táblázat).



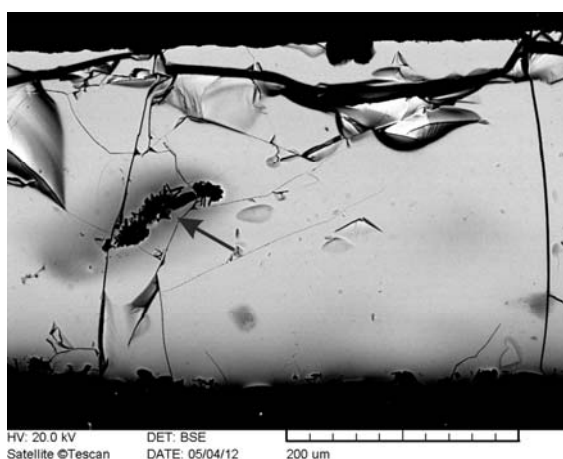
8. ábra: Az Iparművészeti Múzeum „fiatal” fehér kerámiáit (3. csoport) borító mázréteg sajátosságai. A) az IMM/7 minta mázában világos, kissé szögletes, 5-20 μm méretű cirkonzemcsék (visszaszórtelektron-kép), B) az IMM/8 minta mázában számos nagyobb (20-60 μm) földpátzárvány (egyszerű kör), és több, 5-10 μm méretű, kissé szögletes formájú, főként krómot tartalmazó zárvány (pöttyözött körök) (visszaszórtelektron-kép), C) zárványok EDS spektrumai: földpát (fekete vonal), krómtartalmú szemcse (pöttyözött vonal) és cirkon (szaggatott vonal)

Fig. 8.: Characteristics of the glaze layer of the “young” white ceramics (3. group) of the Museum of Applied Arts. A) bright, angular, 5-20 μm -sized zircon particles in the glaze layer of IMM/7 sample (BSE image), B) large (20-60 μm) feldspar inclusions (simple circle) and small, 5-10 μm -sized, slightly angular chromium-bearing inclusions (dotted circles) in the glaze layer of IMM/8 (BSE image), C) EDS spectra of the inclusions: feldspar (black line), chromium-bearing particle (dotted line) and zircon (dashed line)



9. ábra: Az Iparművészeti Múzeum „idős”, vörös kerámiáit (1. csoport) borító mázréteg sajátosságai. A) a máz átitatja a kerámia felső részét (nyíl, IMM/6, visszaszórtelektron-kép), B) tűs kálicföldpát zárványok a mázban (körök, IMM/12, visszaszórtelektron-kép)

Fig. 9.: Characteristics of the glaze layer of the “old” red-body ceramics (1. group) of the Museum of Applied Arts. A) The glaze soaked the upper part of the ceramic body (arrow, IMM/6 sample, BSE image), B) needle-shaped K-feldspar inclusions in the glaze (circles, IMM/12 sample, BSE image)



10. ábra: Az Iparművészeti Múzeum „középkorú”, sárga kerámiáit (2. csoport) borító mázrétegben lévő földpátzárvány (IMM/2, visszaszórtelektron-kép)

Fig. 10.: Feldspar inclusion in the glaze layer of the “middle-aged”, yellow-body ceramics (2. group) of the Museum of Applied Arts (IMM/2 sample, BSE image)

A Magyar Földtani és Geofizikai Intézet épületkerámiáin alkalmazott mázak összetételében területi elemzés alapján az SiO_2 tartalom kiegyenlített, 40-56 tömeg % közötti (**3. táblázat**). Az „idős” kerámiák közül a világoskék árnyalatú mázban (MÁFI/9) 15 tömeg% körüli a PbO tartalom, míg a sötétkék máz (MÁFI/10) ennek kétszeresét tartalmazza (28 tömeg% PbO). A „középkorú” és „fiatal” minták mázában egységesebb a PbO koncentráció, 13-15 tömeg% és

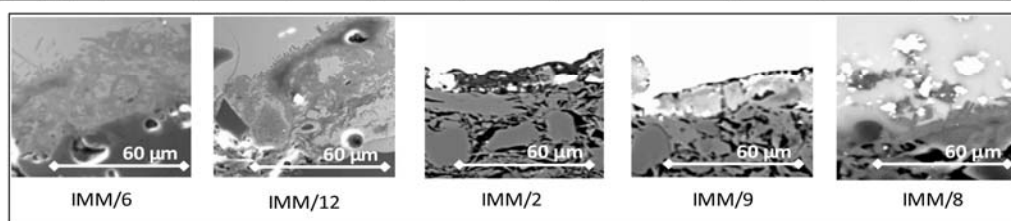
9-10 tömeg% körül ingadozó értékekkel. Az Al_2O_3 tartalom mindhárom kerámiacsoport mázában hasonló, 9 és 14 tömeg% közötti. A világoskék máz (MÁFI/9) területi elemzés alapján átlagban 9 tömeg% SnO_2 -t tartalmaz, azonban a sötétkék mázban (MÁFI/10) kevesebb, 5 tömeg% az SnO_2 tartalom. A „középkorú” és „fiatal” minták mázában egységesebb az SnO_2 tartalom: 4 és 7 tömeg% közötti. A mázak kobaltot tartalmaznak, elsősorban a sötétkék mázakban mutatható ki 0,5-1,0 tömeg%-nyi CoO tartalom (**3. táblázat**).

A múzeumi kerámiák „idős”, 1. csoportjának tagjaiban feltűnő sajátosság, hogy a kerámiát kb. 100-200 μm -es vastagságban „átitatja” a máz (**3. ábra B**, **9. ábra A**), amely számos aprószemcsés (kb. 5-10 μm), tűs kálicföldpát zárványt tartalmaz (**9. ábra B**). A „középkorú”, 2. csoport mázában néhány, 50-100 μm méretű, alakatlan földpát (**10. ábra**), míg a ”fiatal”, 3. csoport mázában a Cr-Fe-Co-Ni-Zn tartalmú zárványok mellett néhány, 20-50 μm méretű alakatlan földpát is (**8. ábra B**) előfordul. A zárványtartalom mellett a csoportok közös jellemzője a máz-kerámia határon megjelenő, 5-20 μm nagyságú sáv, amely változó mennyiségű ólmot, alkálifémet és alkáliföldfémet tartalmazó szilikátfázisokból áll. A sáv az 1. csoport mintáiban megközelítőleg hasonló összetételű fázisokat tartalmaz, azonban az 2. és a 3. csoport mintáiban a máz-kerámia határan lévő fázisok eltérő összetételűek (**5. táblázat**).

5. táblázat: A máz-kerámia határon kivált fázisok kémiai összetétele az Iparművészeti Múzeumról származó mintákban (szekunderelektron- és visszaszórtelektron-képek, energiadiszerzív röntgenspektrométerrel felszerelt elektron-mikroszondával végzett pontmérések, tömeg%, átlag \pm szórás, n: mérések száma; n.a.: nem analizált, n.d: nem detektált)

Table 5.: Chemical composition of phases occurring at the ceramic-glaze interface in the samples from the Museum of Applied Arts (secondary and back-scattered electron images, point analysis determined by using electron microprobe equipped with energy dispersive X-ray spectrometer, weight%, average \pm standard deviation, n: number of measurements, n.a: not analysed, n.d: not detected)

Minta	Kerámia csoport	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	MgO	CuO	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	PbO	Össz.	n
IMM/6	1. csoport "idős"	n.d.	17,1 \pm 1,7	n.a.	n.a.	41,4 \pm 0,5	2,98 \pm 0,48	1,76 \pm 0,62	n.d.	0,99 \pm 0,58	34,8 \pm 2,8	99,7 \pm 1,0	5
IMM/12	1. csoport "idős"	n.d.	18,4 \pm 0,6	n.a.	n.a.	38,7 \pm 0,7	3,96 \pm 0,30	1,34 \pm 0,21	n.d.	1,02 \pm 0,21	33,7 \pm 0,9	97,1 \pm 0,3	4
IMM/2	2. csoport "középkorú"	1,26 \pm 1,27	8,66 \pm 2,62	n.a.	n.a.	38,8 \pm 5,7	0,46 \pm 0,39	1,71 \pm 0,70	n.d.	n.d.	5,75 \pm 2,6	57,0 \pm 8,9	4
IMM/9	2. csoport "középkorú"	5,63 \pm 1,85	28,7 \pm 4,9	n.a.	n.a.	50,9 \pm 6,3	3,86 \pm 3,49	2,85 \pm 3,64	0,51 \pm 0,50	n.d.	6,96 \pm 1,3	100,0 \pm 1,6	5
IMM/8	3. csoport, "fiatal"	4,68 \pm 0,41	25,8 \pm 3,3	n.a.	n.d.	58,5 \pm 2,3	2,00 \pm 0,51	5,41 \pm 0,93	0,37 \pm 0,30	0,66 \pm 0,11	2,05 \pm 0,3	100,0 \pm 1,2	6



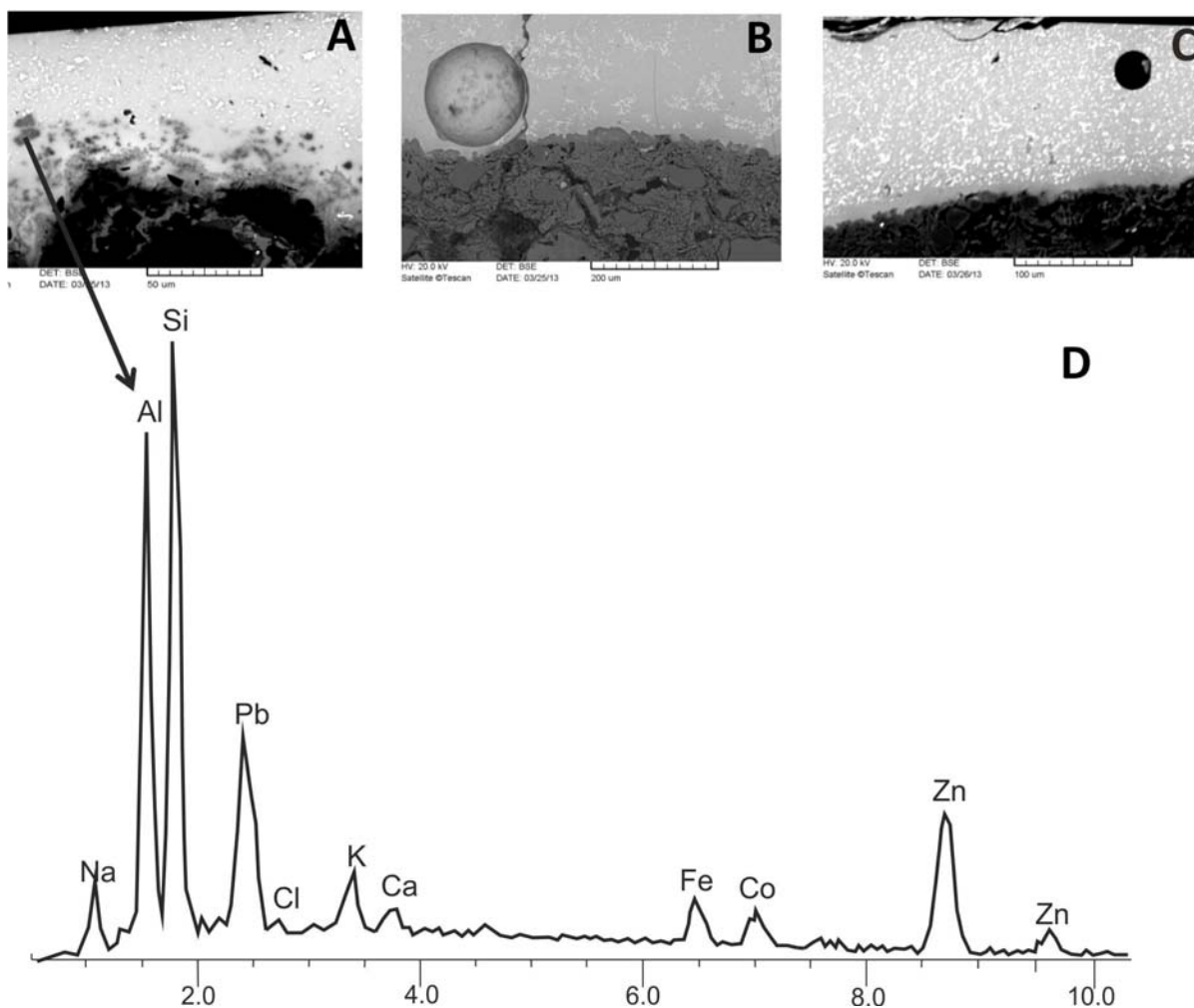
A Magyar Földtani és Geofizikai Intézetről származó kerámia csoportokon a mázrétegben eltérő módon jelennek meg az ón-oxid kristallitok. Az „idős” és „középkorú” kerámiák mázában sok apró (néhány μm méretű), szögletes ón-oxid zárvány látható kisebb halmazokba tömörülve, ellenben a „fiatal” kerámiák mázában egyenletesen oszlanak el a zárványok (**11. ábra**). Az utóbbi kerámiákban a máz-kerámia határ máz felé eső oldalán vékony, kb. 50-80 μm vastag zárványmentes zóna látható (**11. ábra, C**). Ugyanezen az épületen az „idős”, 1. kerámia csoport elemeiben a máz alsó részén 10-15 μm méretű, kerekded Zn-Fe-Co-Al-Na tartalmú szemcsék láthatók (**11. ábra, A, D**). Az „idős” és a „középkorú” (1. és 2.) csoportokban a máz-kerámia határon és a máz alsó részén halmazokba tömörülve 3-5 μm méretű, táblás, feltehetően földpátzárványok jelennek meg (**11. ábra, A, B**).

Értelmezés

Az Iparművészeti Múzeum és a Földtani Intézet vizsgált épületkerámiáinak (döntően mázas tetőcserepek) fázisösszetétele (kvarc, cristobalit, mullit, kálicserepek, plagioklász, hematit) arra utal, hogy a nyersanyaguk kaolinites agyagot (kaolint) tartalmazott. A megállapítás egybevág az irodalmi adatokkal is, amely szerint a Zsolnay gyár által készített mázas külső falburkoló elemek és tetőcserepek anyaga pirogránit, aminek nyersanyaga finom kvarcot tartalmazó tűzálló agyag, azaz kaolinit, illit és kvarc (Mattyasovszky-Zsolnay, 1954, Somodi et al., 1984).

A kerámiák kiégetése során a mullit és cristobalit fázisok kb. 1000 °C-os hőmérsékleten jelennek meg a kaolinit lebomlása és átalakulása révén (Heimann, 2010). A kerámiák egyes csoportjaiban jelentős mennyiségben meglévő plagioklász és kálicserepek alkotók kb. 1200 °C-ig lehetnek jelen a nyersanyagban (Heimann, 2010). Mivel a mintákban mind a mullit/cristobalit, mind a plagioklász/kálicserepek fázisok változó mennyiségben egyaránt megtalálhatók, így a kerámiák mindhárom csoportjának a fázisösszetétel alapján becsült égetési hőmérséklete kb. 950-1200 °C közé tehető (Heimann, 2010). Mattyasovszky-Zsolnay (1954) szerint az 1950-es években 1300 °C körül égették a mázas pirogránitot.

Az egyes kerámia csoportok fázisainak eltérő mennyiségét kevésbé az égetési hőmérséklet változása, sokkal inkább az eltérő összetételű nyersanyag alkalmazása okozhatja, hiszen az 1890 és 1990-es évek közti időszakban számos ok (pl. országhatár változás, világháborúk) miatt a gyár időről időre máshonnan kényszerült termékeinek nyersanyagát beszerezni. Az 1800-as évek végén még számos bányát állt rendelkezésre, addig a I. világháború alatt és után a gyár elvesztette addigi bányáinak nagy részét (Zsolnay et al., 1975). Mattyasovszky-Zsolnay (1954) szerint a „rég” pirogránitot horvátországi (zágori) és csehországi (wildsteini) agyagot használt a gyár.



11. ábra: A Földtani Intézetről származó kerámiák mázrétegének zárványai. A nagy mennyiségben, elszórtan vagy rendezetlen csomókban megjelenő világos szemcsék ón-oxid zárványok. A) „idős” kerámia (1. csoport, MÁFI/10, visszaszórtelektron-kép), B) „középkorú” kerámia (2. csoport, MÁFI/2, visszaszórtelektron-kép), C) „fiatal” kerámia (3. csoport, MÁFI/15, visszaszórtelektron-kép). D) az „idős” kerámiát borító mázban az ón-oxid szemcsék mellett megjelenő cink-, vas- és kobalttartalmú szemcsék EDS spektruma

Fig. 11.: Inclusions in the glaze layer of the ceramics of the Geological and Geophysical Institute of Hungary. Bright, scattered or aggregated tin-oxide inclusions appear in large quantities. A) “old” ceramics (1. group, MÁFI/10 sample, BSE image), B) “middle-aged” ceramics (2. group, MÁFI/2 sample, BSE image), C) “young” ceramics (3. group, MÁFI/15 sample, BSE image), D) EDS spectrum of the zinc-iron-cobalt-bearing inclusion occurring near to the tin-oxide particles in the glaze layer of “the old” ceramic

Az 1950-es évek végétől a nyersanyag elsődleges forrása a Vác mellett található agyagbánya volt (Zsolnay et al., 1975), azonban napjainkban a legtöbb magyar finomkerámia-ipari vállalat külföldről, elsősorban Németországból szerzi be a gyártáshoz szükséges kaolin nyersanyagot (Gömze et al., 2001). A nyersanyag változását a röntgenpordiffrakciós eredmények is jól alátámasztják, amely szerint az „idős” csoportba sorolt kerámiák készítése során több földpátot használtak fel, mint a „középkorú” és „fiatal” kerámiáknál (2. ábra).

Az „idős” és „középkorú” kerámiacsoportok hiátuszos-gyengén hiátuszos szövete szándékos adagolásra, soványításra utal³, ugyanakkora

megfigyelt granitoid szemcsék az agyagos massa előállításánál felhasznált nyersanyag járulékaik, nem szándékos adagolás eredményei is lehetnek (Grofcsik, 1956). Halmos Ferenc keramikus-vegyészmérnök Zsolnay Vilmos által hátrahagyott feljegyzéseiből számos összesítőt írt. Írásaiban említést tesz róla, hogy a Zsolnay-gyárban felhasznált agyag olykor riolitos málladékból származott, azaz tartalmazhatott még egyben, mállatlan formában meglévő közettörmeléseket, amelyeket petrográfiai elemzések során is megfigyeltünk. Ilyen összetételű nyersanyagforrása volt az üzemnek többek közt a nagymihályi (ma Mihalovce, Szlovákia) agyagbánya is (Fekete,

2004), amelynek az agyagát a régebbi források elsősorban hidrotermális hatások miatt kialakult „riolitkaolin”-ként említik (Pálffy, 1916).

Az épületek „fiatal” kerámiacsoportjának jellegzetessége, hogy az alaptest szemcséinek mérete egységesebb, alakjuk lekerekített és a kerámia szövete gyengén irányított. Előbbi megállapítás utalhat a gondosabb nyersanyag előkészítésre, utóbbi pedig gépesített eljárást feltételez a kerámiák készítésekor (Kreiter, 2010). A kerámia szövetében megfigyelt több-kevesebb agyagos inhomogenitás a massa készítése során utólagos hozzáadagolást feltételez, amellyel a készülő anyag nagyobb ellenálló képességét, kedvezőbb formálási-égetési tulajdonságait akarták kialakítani.

Mindkét épület „középkorú” és „fiatal” kerámiacsoportjaiban a kerámiatest és mázréteg határa éles, amely arra utal, hogy az egyes darabokat kétszer égették ki, először a kerámiát nagyobb (esetünkben kb. 950-1200 °C között), majd a máz felvitele után annak összetételétől függően, kb. 100-150 °C-kal kisebb hőfokon. Ugyanakkor az „idős” kerámiák egyik jellegzetessége, hogy a máz kb. 100-200 µm-es vastagságban átitatja a kerámiát (9. ábra). Ez a megjelenési forma arra utal, hogy a kerámiát a máz felvitele előtt nem, vagy csak igen kis hőmérsékleten égették ki. Wartha Vincze kémikus Zsolnay Vilmosmal együttműködésben hosszú éveken át tartó, mázkészítéssel kapcsolatos kísérletezéseket folytatott. Az általa dokumentált írásokban is megtalálható, hogy az 1800-as évek végén készített agyagárukat nem égették ki „nagy” hőmérsékleten, annak érdekében, hogy a termék megtartsa lyukacsos felszínét és átteresztőképességét. Így a kerámia-alaptest felülete többé-kevésbé érdes és porózus maradt, amelyet a mázréteg zárt le annak felvitele után (Wartha, 1892). Az „idős” kerámiák másik jellemzője a kerámia mázmentes részén végighúzódnó vékony „ólomdús” sáv (5. ábra). Ez a jelenség az égetési eljárással hozható összefüggésbe, amelynek során a kemencébe behelyezett termékek ólmos mázrétegéből felszabaduló ólomgőz kiüledik a termékek alsó, mázmentes oldalán (Grofcsik, 1956). A Magyar Földtani és Geofizikai Intézet kerámiájának mázmentes oldalán megfigyelt óntartalmú szemcsék szintén a kerámiák együttes égetésének eredményeként keletkeztek.

Mindhárom kerámiacsoportnál a máz és a kerámia határfelületén vékony, kb. 20-40 µm vastag sávban új fázisok jelennek meg (5. táblázat, 11. ábra). Ennek magyarázata, hogy a máz égetése során kölcsönös elemkicserélődés (diffúzió) történik a máz és a kerámiatest között, pl. ólom diffúziója a mázból az alaptestbe, míg alkáli- és alkáliföldfémek diffúziója az alaptestből a mázba (Molera et al., 2001, Tite et al., 1998). Az egyes elemek

koncentrációjának megnövekedése miatt a két anyag határán ólom-, alkálifém- és alkáliföldfém-tartalmú szilikátfázisok váltak ki.

A kerámiákon alkalmazott mázak típusát a kémiai összetételből számolt Seger-képlet segítségével határoztuk meg, a Rhodes (1957) által közölt Seger-formula határértékek alapján (4. táblázat). Az Iparművészeti Múzeum „idős” kerámiái ólom mázzal, míg a „középkorú” és „fiatal” kerámiák ólomtartalmú alkáli mázakkal borítottak (4. táblázat). A kerámiák mázának előállításánál az első két kerámiacsoport készítésekor nem, a „fiatal” elemek esetében azonban bizonyíthatóan alkalmaztak homályosító⁴ adalékot. Az IMM/7 „fiatal” kerámia mázában kimutatott cirkon (2. táblázat, 8. ábra) modern mázakban alkalmazott homályosító elegyrész (Britt, 2004). A kerámiák mázrétegében megfigyelt zárványok eredete csoportonként eltérő. Az „idős” kerámiák mázrétegében azonosított vékony, tús földpátzárványok (9. ábra) méretük és alakjuk alapján helyben, az égetés (és az azt követő lehűlés) során kivált fázisok. A „középkorú” és „fiatal” kerámiák mázában megjelenő nagyobb, alakatlan földpátok (8. és 10. ábrák) feltehetően a máz nyersanyagának reliktumai. A „fiatal” kerámiacsoport mázában a krómtartalmú zárványok (8. ábra) a máz zöld színét adó pigmentszemcsék. Ezzel szemben az „idős” és a „középkorú” kerámiák mázában zöld színéhez rezet alkalmaztak, ami „ionos” karakterű színezőanyag (Kozma, 1998).

A Magyar Földtani és Geofizikai Intézet kerámiáit az ólom máz MAFI/10 („idős” kerámia) kivételével ólomtartalmú alkáli mázzal borították (4. táblázat). A mindhárom kerámiacsoport mázában megfigyelt ön-oxid zárványok a mázhoz adagolt homályosító elegyrészek, vagyis a kerámiákat borító máz ónos fedőmáz, az ún. majolikamáz (Mattyasovszky-Zsolnay, 1954). A mázban megjelenő földpátzárványok alakjuk, méretük és elhelyezkedésük alapján helyben kristályosodott fázisok (11. ábra). A Földtani Intézet kerámiáin különböző árnyalatú kék mázakat használtak, amelyhez a kobalttartalmú színező különböző mennyiségű alkalmazása szükséges, kevesebb mint 0,25 tömeg% CoO is elegendő a kívánt kék szín eléréséhez (Britt, 2004). Az „idős” kerámiákban (MAFI/10 minta) kimutatott cink-, vas-, kobalt-, alumínium- és nátriumtartalmú szemcsék (11. ábra) a kék szín előállításához alkalmazott színező fel nem oldódott maradványai. A kobaltoxid, cinkoxid, alumíniumoxid és feltehetően földpát összetevőkből álló színezéket ez esetben óntartalmú máz alatti színezésként alkalmazták (Kozma, 1998).

Ha a két épület kerámiáit borító mázak jellemzőit tekintjük, észrevehető, hogy az Iparművészeti Múzeum kerámiaázaiban az egyes időszakokban

alkalmazott összetevők között nagyobb különbségek vannak, mint a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet kerámiamázaiban. Ennek oka feltehetően az lehet – ahogy az a kerámiák megfigyelése során is szembetűnik –, hogy a Múzeumon kétféle, sárga és zöld mázat is felhasználtak az épület díszítéséhez, továbbá az utóbbi színnek több árnyalata is megtalálható az épületen (mohazöldtől egészen a türkizes árnyalatig). A zöld szín eléréséhez használt eltérő színező („idős” és „középkorú” kerámiákban réz, „fiatal” daraboknál króm) alkalmazására kézenfekvő magyarázat a színezőanyagok eltérő gyakorisága, beszerezhetősége és piaci ára az egyes korszakokban. Nem meglepő, hogy a króm mint zöld színező használata csupán a legújabb kerámiák mázában van jelen, hiszen viszonylag új anyagnak számít a színezők területén, iparilag az 1930-as évektől alkalmazták a mázak színezésére (Kurucz, 2008). Ezzel szemben a kerámiamázak zöld színének eléréséhez a réz az egyik legkorábban alkalmazott színezőanyag (Henderson, 2000).

Következtetések

Eredményeink alátámasztják, hogy a Zsolnay gyár három korszakából származó (1890-es évek vége, II. világháború és 1956-os forradalom után, 1990-es évek) tetőcserepek készítéséhez eltérő nyersanyagot használtak fel (pl. a kerámia textúrája, az alkotók alakja, mérete, irányítottasága alapján), amelyeket hasonló körülmények közt (kb. 950-1200°C-on) égettek ki. Megállapítást tettünk a cserepeken alkalmazott mázak összetételére, kiemelve a jellegzetességeket (zárványok, máz-kerámia határ), amelyek a technológiai eljárásról szolgáltatott információval (pl. többféle homályosító adalék és színező alkalmazása, máz összetételbeli különbségek az egyes korszakokban). A Zsolnay gyár eddigi munkásságáról igen kevés tudományos igényeket kielégítő tanulmány született. A jelen munkában tett megállapítások hozzájárulnak a Zsolnay gyár termékeinek jobb megismeréséhez, kiegészítve az eddigi ismereteket. Vizsgálataink alapot biztosítanak további épületkerámiák összehasonlító anyagtani feldolgozásához.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetünket fejezzük ki a munka létrejöttében nyújtott segítségért Dr. Takács Imrének, az Iparművészeti Múzeum korábbi főigazgatójának és Dr. Fancsik Tamásnak, a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet igazgatójának. Köszönettel tartozunk segítségükért és szíves közreműködésükért a munka létrejöttében az Iparművészeti Múzeum munkatársainak, Balla Gabriella művészettörténésznek, Hajtó Kornélia és Csontos Katalin restaurátoroknak, illetve a Magyar Földtani és Geofizikai Intézet geológusainak, Maros Gyulának és Hála Józsefnek. Köszönet illeti az ELTE TTK Közöttani és Geokémiai Tanszék

munkatársait, Szakmány Györgyöt és Bendő Zsoltot, illetve az MTA CSFK FGI dolgozóit, Müller Alexandrát, Komoróczy Olgát és Sándor Miklós Csabánét, továbbá Leányfalvi Dánielt a mintavétel és a minta-előkészítés, valamint a vizsgálatok során nyújtott segítségükért.

Irodalomjegyzék

BRITT, J. (2004): *The complete guide of high-fire glazes: glazing and firing at cone 10*. Lark Books, A Division of Sterling Publishing Co., Inc, New York, 1–185.

BRESTYÁNSZKY, I. (1971): A flambémáz és az eozin nemzetközi összefüggései. in: HÁRS, É. & MÁNDOKI, L. (szerk.): *100 éves a Pécsi Porcelángyár*. Tanulmánykötet a Gyár százéves fennállásának tiszteletére 1968. október 14-16-án, Pécsen rendezett tudományos ülésszak anyagából. FIM Pécsi Porcelángyár és Janus Pannonius Múzeum kiadása, Pécs, 63–76.

CZIFRÁK, L. (2008): A Zsolnay kacsás díszszökökút restaurálása. *Műtárgyvédelem* **33** 183–203.

GERELYES, I. & KOVÁCS, O. (1999): *Egy ismeretlen orientalista. Zsolnay Miklós keleti kerámiagyűjteménye*. Janus Pannonius Múzeum (Pécs) és Magyar Nemzeti Múzeum (Budapest) közös kiadása, 1–85.

GÖMZE, A. L., LISZÁTNÉ HELVEI Á., SIMONNÉ ODLER A. & SZABÓ, M. (2001): 3.1. Az építészeti kerámiatermékek alapanyagai és előállításuk technológiai műveletei. *Kerámiaipari évkönyv I* Építésügyi Tájékoztatói Központ Kft., MÉASz, Budapest, 30–51.

GROFCSIK, J. (1956): *A kerámia elméleti alapjai*. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1–735.

FEKETE, Gy. (2004): Mostan színes mázakkal álmodom... Halmos Ferenc kerámiabemutatója, Zsolnay Vilmos tiszteletére. *Magyar Iparművészet* **3** 6–7.

HEIMANN, R. B. (2010): *Classical and Advanced Ceramics, From fundamentals to application*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1–553.

HENDERSON, J. (2000): *The science and archaeology of materials, An investigation of inorganic materials*. Routledge, London, 1–352.

KOZMA, B. (1998): *Kerámiamázak*. Valency Kft, Szeged, 1–150.

KREITER, A. (2010): II.3.b. Kerámiavizsgálat. in: PETŐ, A. & KREITER, A. (szerk.): *Mikroszkóppal a régészet szolgálatában. A Kulturális Örökségvédelmi Szakszolgálat Alkalmazott Természettudományi Laboratóriumában végzett*

természet- és környezettudományos vizsgálatok bemutatása. *A K. Ö. SZ. Tudományos-népszerűsítő füzetek* 2 Kulturális Örökségvédelmi Szakszolgálat, Budapest, 66–77.

KURUCZ, Á. (2008): *Fazekaskémia*. <http://www.fazekaskemia.hu/> utolsó hozzáférés 2015. május

MATTYASOVSKY-ZSOLNAY, L. (1954): *Finomkerámiai kézikönyv*. II. (Elektrokerámia, Vegyipari kerámia, Háztartási edény- és díszkerámia, Építészeti finomkerámia) Építésügyi Kiadó, Budapest, 1–252.

MOLERA, J., PRADELL, T., SALVADÓ, N. & VENDRELL-SAZ, M. (2001): Interactions between clay bodies and lead glazes. *Journal of the American Ceramic Society* 84/5 1120–1128.

NAGY, N. (2008): Neogótikus Zsolnay kerámiaoltár restaurálása. *Hombár Múzeumi Műhely* 5 Múzeumi Tanulmányok, Tornyai János Múzeum és Közművelődési Központ, Hódmezővásárhely, 141–164.

NORSKER, H. & DANISCH J. (1993): *Glazes – for the self-reliant potter*. *Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) GmbH*, Braunschweig, 1–179.

Jegyzetek

¹ Lüsster: mázfeletti, általában gyöngyházfényű festék. Fémsók (bizmut, cink, ezüst, mangán, nikkel, vas, kobalt, platina, arany fémek sói) és organikus vegyületek (ún. gyanta vegyületek) keveréke, amelyet vékonyan visznek fel és alacsony hőfokon égetnek rá a mázra (Kozma, 1998).

² A Seger-formula alkalmazható a legkorábbi, „idős” kerámiák mázára is, függetlenül attól, hogy készítésükkor, az 1800-as évek végén a Zsolnay gyárban nem dolgoztak Seger-képlettel.

³ Az 1950-es években a pirogránit gyártása során a tűzálló agyag soványítására 20-40%, 1-2 mm-re örölt, zsugorodásig égetett samottot használtak (Mattyasovszky-Zsolnay, 1954).

⁴ Homályosító: átlátszatlan, fedőhatású mázak készítésekor alkalmazott adalék, amely a mázolvadék lehülésekor kristályok formájában kiválik, átlátszatlanná téve a mázat (pl. ón-oxid, cirkónium-oxid/cirkon) (Kozma, 1998).

PÁLFY, M. (1916): Az erupciós kőzetek zöldkővesedése. *Földtani Közöny* XLVI/4-6 73–85.

RHODES, D. (1957): *Clay and glazes for the potter*. Greenberg Publisher, New York, 1–219.

RÚZSÁS, L. (1954): *A pécsi Zsolnay-gyár története*. Művelt Nép Könyvkiadó, Magyar Történelmi Társulat, Budapest, 1–285.

SOMODI, Zs., PÁLFFY, A. & KÁMORY, L. (1984): *Finomkerámiaipari technológiák*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1–375.

TITE, M., FREESTONE, I., MASON, R., MOLERA, J., VENDRELL-SAZ, M. & WOOD, N. (1998): Lead glazes in antiquity – methods of production and reasons for use. *Archaeometry* 40 241–260.

WARTHA, V. (1892): *Az agyagipar technológiája*. Természtudományi Könyvkiadó Vállalat, Budapest, XLIX 1–240.

ZSOLNAY, T., M. ZSOLNAY, M. & SIKOTA, Gy. (1975): *Zsolnay: A gyár és a család története 1863-1948, A gyár története 1948-1973*. Corvina kiadó, Budapest, 1–236.

KÖZLEMÉNYEK



Bertók Gábor – Gáti Csilla: Régi idők – új módszerek.

Budapest – Pécs, Archaeolingua, 2014. p. 171

Természetesen ma is léteznek tartalmas szakkönyvek. Sőt, ezek között – itthon is – egyre több olyan akad, ami emellett esztétikus is. Mindezen kijelentéseim után is igaznak vélem alábbi állításom: vannak kiemelkedően tartalmas és meghökkentően szép kiadványok, amelyek különleges örömet szereznek az olvasónak. Így voltam / vagyok én a Bertók – Gáti szerzőpáros könyvével és ezért merem minden érdeklődőnek nyugodt lelkiismerettel ajánlani.

A nyomdatechnikailag igényes, remek papíron megjelentetett, minden oldalán színes nyomású kötet a kiadót is dicséri, ami az Archaeolingua kiadó ismert színvonalas termékei közül is kiemelkedik. Formátuma nem a megszokott, a súlya pedig – vastagságához képest – tekintélyes. Mindezek ellenére kifejezetten élvezetet okoz a lapozása, a benne történő elmélyülés.

Bertók Gábort van szerencsém – ha emlékezetem nem csal – 1997 óta személyesen ismerni. Ekkor Ő friss diplomásként már a Pécsi Tudományegyetemen a Légirégészeti Téka program induló éveiben serénykedett. Érdeklődése és elszántsága tehát töretlen, hiszen lassan két évtizede elkötelezett kutatója a régészeti lelőhelyeknek, elsősorban nem roncsolásos módszereket alkalmazva.



Gáti Csillával – ha jól emlékszem – személyesen csak a Kőszegen, a 2009 tavaszán megrendezett Őskoros Kutatók VI. konferencián találkoztam és a kora vaskor régészetének elmélyült kutatójának előadását hallhattam Tőle. Bevallom, nem tudtam, hogy ekkor már Baranya megye roncsolásmentes régészetének egyik képviselője is. E személyes kötődések azonban nem befolyásolták könyvükkel kapcsolatos pozitív élményemet és véleményemet.

A kiadvány nyolc számozott fejezetből áll.

A „Bevezetés” a Janus Pannonius Múzeum Régészeti Osztályának 2005 óta létező, ma már több mint 6000 légifelvételt számláló gyűjteményét, illetve a hasonló gyűjteményeket (PE Légirégészeti Téka, ELTE, MTA BTK RI), valamint a megyében alkalmazott roncsolásmentes módszereket (légifényképezés, geofizika, földradar, LIDAR) mutatja be. Közben a múzeum e témakörben megvalósított nemzetközi pályázatait és azok eredményeit is számba veszi.

A II. rész a „Körök a mezőben” című, a megye neolitikus körárokrendszereit mutatja be, szám szerint 18-at.. A rövid összefoglalást az egyes lelőhelyek katalógusa követi. Minden egyes lelőhely esetében a méretdatoktól, a kapuk számán át a kormeghatározásig és az irodalom leírásáig minden lehetséges adat szerepel. A szöveget M : 10000 térképekre helyezett interpretáció, légifényképek és esetenként tárgyfotók és ásatási felvételek egészítik ki. Ebből az egységből számomra a legkedvesebb a Kőkény–Temetői-dűlői, egyelőre ismeretlen korú (neolit/rézkor?) hármaskörök jelenség (p. 44–47).

A III. rész az „Erődítések az őskorból” címmel a kora bronzkori földműveket (9 db) tárgyalja, illetve adja közre katalógusukat, természetesen az előbbi szisztéma szerint. A kedvencem közülük a Pereked–Alsó-mezőn azonosított erődítés, különösen annak műholdképe (p. 109, III.22).

A IV. rész a „Halmok a fák alatt – foltok a mezőn” címmel a vaskor emlékanyagát (2 jelenség) tárja elénk. Vitathatatlanul látványos és jól sikerült Pécs–Jakab-hegy földsáncának, halomsírijainak és pálos kolostorának LIDAR felvétele (szlovén együttműködésben készült), amely 280 x 430 mm-es kihajtogatható lapon került elhelyezésre.

Az V. rész a „Láthatatlan villák”, azaz a római kori településnyomok bemutatása, de ezek közül csak kettőt (Bakony és Szederkény határában) írnak le és mutatnak be légifelvételeken.

A VI. rész a „Templom a templomban?” címet viseli és a pécsi székesegyház és környéke földradaros kutatásának új és nem mellőzhető eredményeit mutatja be.

A VII. fejezet a „Templom a föld alatt” címet kapta és a kiemelten védett, ugyanakkor az újkorban nem kevésbé elpusztított vokányi bencés kolostor szintén földradaros és geofizikai vizsgálatának eredményeit tárja elénk és veti össze a történeti források és a korábbi régészeti kutatások adataival.

A VIII. rész „Nekünk Majs kell?” címmel a mohácsi csatatér kutatásának újabb évtizedébe és annak tisztázott és újabb kérdéseket felvető problémáiba vezet be az érdeklődőt. Egyúttal egy követésre méltó és gyümölcsöző együttműködést ismerhetünk meg, ahol a helyi önkormányzat, a Hadtörténeti Intézet és Múzeum, valamint a pécsi múzeum szolgáltat új ismereteket, mint tárgyi emlékekben (VIII. 4-5), mint a köztörténet számára hasznosítható információkat (csatatér: VIII. 11. térkép).

Természetesen minden fejezet végén irodalomjegyzék található.

A könyv tanulmányozását követően világossá válik, hogy a Régészeti Osztály „Non-Invasive Archaeological”-teamje munkájával, kiállításával és konferencia előadásaival komoly nemzetközi elismerést vívott ki magának és országunk régészetének a 71 intézményt tömörítő Európai Unió „nagy családban”.

Munkájukhoz további sok erőt és sikeres pályázatokat kívánok! A két szerzőnek – és nekünk olvasóknak – pedig újabb, hasonlóan tartalmas könyvek megírását és kiadását!

Ilon Gábor

email: ilon.gabor56@gmail.com