

THE MULTI LAYERED CHERT SOURCING APPROACH (MLA) ANALYTICAL PROVENANCE STUDIES OF SILICITE RAW MATERIALS

TÖBBRÉTEGŰ STRATÉGIA KOVAKÖZETEK PROVENIENCIA VIZSGÁLATÁRA

MICHAEL BRANDL

Institute for Oriental and European Archaeology (OREA), Austrian Academy of Sciences

Hollandstraße 11-13, 1020 Vienna, Austria

E-mail: michael.brandl@oeaw.ac.at

Abstract

Provenance studies of chert and flint raw materials (silicites) are an important component of archaeological research. The identification of the sources of rocks used for the production of chipped stone tools is the gateway to any further investigations concerning prehistoric resource management strategies. Chert source provenance studies thus play a significant role in the interpretation of lithic assemblages concerning the procurement, processing and distribution of lithic raw materials, e.g., revealing routes of migration, intercultural exchange and circulation networks.

A transdisciplinary concept (the Multi Layered Chert Sourcing Approach, short MLA) presents a possibility for successfully sourcing chert and flint. The proposed method consists of a tripartite analytical system: Visual (macroscopic), microscopic and petrological/geochemical. For geochemical analysis, Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) is applied. LA-ICP-MS allows for the detection of main-, trace- and ultra-trace element concentrations (<0.1 ppm) in rock materials and has been well established in lithic raw material research. The multivariate geochemical datasets are subsequently evaluated by applying Compositional Data Analysis (CODA). Since CODA is concerned with the ratios between values, raw composition data (i.e. the absolute measured values) need to be transformed into the Euclidean geometry system where statistical methods can operate. After transformation, discriminant analysis (DA) is applied for classification. Several successful studies demonstrate the potential of the MLA illustrating that it is not sufficient to rely on a single analysis method for chert sourcing. A combination of the proposed techniques produces the most robust data base for a secure characterisation and source separation, including the possibility to lay weight on the performed method(s) that produced the best results.

Kivonat

A kovaközetek származási helyének vizsgálata fontos eleme a régészeti kutatásnak. A pattintott kőeszközök nyersanyagforrásainak azonosítása elsődleges feltétele minden további, az őskori nyersanyagforgalom és gazdálkodás kérdéseit vizsgáló kutatásnak. A kovaközetek proveniencia vizsgálata ennél fogva lényeges szerepet játszik a nyersanyag beszerzés, feldolgozás és elterjedés kérdéseinek kutatásában, így a vándorlási útvonalak, a kultúrák közti cserekapcsolatok és hálózatok feltárásában. A sikeres nyersanyag-lelőhely azonosítás lehetőségét egy multidiszciplináris stratégia jelentheti, amit rövidítve MLA-nak nevezhetünk (Multi Layered Chert Sourcing Approach, több rétegű kova nyersanyag azonosítás). A javasolt módszer három szintes vizsgálatot feltételez: vizuális (makroszkópos), mikroszkópos és kőzettani/geokémiai szemléletű vizsgálat. Ez utóbbira, lézer ablációs tömegspektrometriát (LA-ICP-MS) alkalmaztam. Ez a módszer lehetővé teszi a főalkotók, nyomelemek és nagyon kis mennyiségben jelen lévő ultra-nyomelemek (<0.1 ppm) vizsgálatát is, jól ismert és elfogadott a kő-nyersanyag vizsgálatokban. A sokváltozós geokémiai adathalmazt ezután statisztikai összetétel-elemzéssel (Compositional Data Analysis, CODA) vizsgáltam. Miután a CODA nem az abszolút értéket, hanem az értékek közötti arányokat vizsgálja, a nyers adatokat ennek megfelelően alakítottam át. Az átalakítás után diszkriminancia analízist végeztem (DA) a csoportok elkülönítésére. A módszer hatékonyságát több sikeres esettanulmány támasztja alá. A különböző technikák együttes alkalmazása lehetővé teszi a nyersanyagforrások megfelelő jellemzését és a régészeti lelőhelyek anyagának azonosítását.

KEYWORDS: CHERT SOURCING, MLA, MICROSCOPY, GEOCHEMISTRY, LA-ICP-MS, COMPOSITIONAL DATA ANALYSIS

KULCSSZAVAK: KOVA NYERSANYAG AZONOSÍTÁS, TÖBBRÉTEGŰ ELEMZÉS, MIKROSKÓPOS VIZSGÁLAT, GEOKÉMIA, LA-ICP-MS, ÖSSZETÉTEL VIZSGÁLAT

Introduction

The scientific study of raw materials used for the production of chipped stone tools can be condensed into two main questions: (1) What kind of materials were used, and (2) where did they originate from.

(1) The initial step when analysing chipped stone tool assemblages is the proper determination of the materials present, i.e., silicites (chert, flint), jasper, chalcedony, opal, quartz, etc. There exist well established analytical methods that can be employed for achieving this task, since this question is situated within the field of classical petrology and mineralogy. However, some terminological disagreements do still exist amongst geo-scientists especially when addressing members of the silicite group, thus hampering comparisons on an international level. Hence, a brief discussion concerning this issue will also be provided in this paper.

(2) The second issue is more complex and concerns the provenance of lithic raw materials. The Multi Layered Chert Sourcing Approach (MLA) is specifically designed to investigate the origin of biogenically formed siliceous rocks (i.e. silicites), which is the main focus of this contribution.

Although there was a rapid progress in provenance studies during the last decade, a standard method for assigning members of the Chert Group as defined by Brandl (2014) to their original source or source region was never established. This goal could be achieved with the MLA, which was developed and further refined in the course of various international case studies. The method does of course not make the claim to be the only functioning system for chert sourcing, but it is a solid analytical approach that can be individually adapted to the geological conditions which determine the possibilities for a source separation.

Silicite terminology

Silica occurs in at least 15 crystalline and amorphous modifications in the Earth's crust, with the identical chemical formula SiO_2 but differing crystal structure (Götze 2010, 164). Petrologically, SiO_2 rocks are best classified according to their magmatic, metamorphic or sedimentary origin, with the vast majority belonging to the latter group. Siliceous sediments are typically formed through chemical, biochemical and diagenetic SiO_2 precipitation and can be neutrally grouped under the term "silicites". They belong to the group of non-detrital chemical sedimentary rocks, of which members of the Chert Group form the most important component (Götze 2010; Přichystal 2013).

Silicites occur since the Precambrian period, e.g. on the East European Platform, and chronologically extend into the Neogene (see **Table 1**). These siliceous rocks can form in marine or lacustrine environments.

Within this broadly defined Chert Group one specific material has to be specifically addressed due to the oftentimes erroneous use of the term: Flint. The term "flint" is widely used in archaeological literature referring to a wide range of SiO_2 raw materials. The definition of a silicite raw material as "flint" is typically related to one of the following attributes: 1. the macroscopic appearance (e.g. Black flint), 2. the geographic region (e.g. Baltic flint) or 3. the geological age (e.g. Danian flint). A fourth aspect may be added here, i.e. quality (typically referring to granularity). Oftentimes archaeologists classify poor quality material as "chert" and high quality SiO_2 varieties, which are in most cases cryptocrystalline, as "flint".

Regarding the frequent and oftentimes confusing (i.e. random) use of the term flint, this material deserves further attention. The following parameters may help to decide on the proper use of the term:

Geographic occurrence: Sensu stricto flint exclusively occurs in Europe north of the Alps and most commonly in Northern Europe (Scandinavia). Flint bearing geological formations roughly extend from England to the Ukraine and western Russia.

Geological age: According to Přichystal (2010, 179) the term "flint" should only be used for nodular siliceous rocks of Upper Cretaceous (Maastrichtian) and Lowermost Palaeocene (Danian) age. However, an expansion of the geological timeframe to the entire Upper Cretaceous stage including all geological stages from the Cenomanian to the Danian seems appropriate in order to avoid a too narrow definition which would again lead to misconceptions.

Genesis environment: Flint of Upper Cretaceous age is bound to chalk formations, and Danian flint in marine limestone, which is reflected by characteristic (micro-)fossil inclusions.

Hence, in the true sense, flint is of Upper Cretaceous (including Early Paleocene) age and exclusively bound to northern European chalk and limestone formations displaying comparable fossil inclusions and formation environments (Brandl 2014, 42).

Table 1.: Terminological system for members of the Chert Group.

1. táblázat: Kovaközetek megnevezésére javasolt terminológiai rendszer

Material	Index fossils	Terminology	Type	Petrological genesis	Structure
<i>Chert</i>	radiolarians	radiolarite	rock	biochemical sedimentary Precambrian Neogene ca. 3.5 Myr – 10 Ma	(crypto-) micro-crystalline
	sponge spicules	spiculite			
	sponge remains	spongiolite			
	forams, echinoderms, others	<i>chert</i>			
<i>Flint</i>	Cretaceous marine organisms	(Baltic/Scandinavian) <i>flint</i>	rock	biochemical sedimentary Upper Cretaceous including Danian 100.5 – 61.6 Ma	crypto- micro-crystalline

Silicite genesis

For provenance studies, the most important questions concern the origin of the silica and the genetic conditions under which silicites were formed (i.e. the host rock facies and diagenesis).

As previously stated, chert formation can take place in marine or lacustrine environments. Within marine genetic environments the source of silica in cherts is commonly assigned to bioactivity or

volcanic processes, with the former prevailing. Involving biogenetic factors, four controlling factors for chert formation can be distinguished: Temperature, burial depth, age and host rock facies. Diagenesis of biogenic sediments as displayed in **Fig. 1.** is initiated by pressure causing the dissolution of organic remains. Increasing temperature leads to reduction of water over time triggering recrystallisation processes forming opal-A, so-called “skeletal opal”.

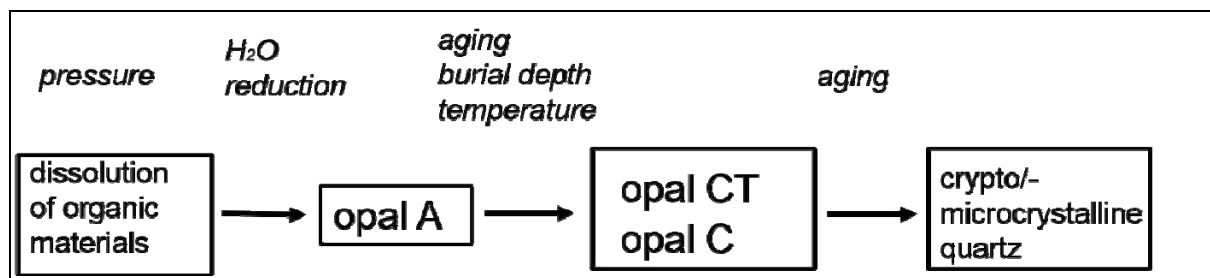


Fig. 1.: Diagenesis of biogenic sediments

1. ábra: A biogén eredetű üledékek diagenézise

Transformation of the amorphous opal-A phase into microcrystalline opal-C and opal-CT depends on time, burial depth and temperature. With aging the coarseness of microcrystalline SiO₂ modifications increases resulting in the recrystallisation into macro-quartz with aged cherts (Calvert 1974; Graetsch, Grünberg 2012, 20).

If microfossils are not present (e.g. in Precambrian cherts), the impregnation or replacement of sediments by siliceous solutions is also possible. In such cases, volcanic activities producing saturated solutions or, if the host rock environment does not indicate sufficient volcanic activity for silification, silica dissolved from continental chemical weathering are the main sources of silica (e.g. Laschet 1984).

In lacustrine environments diagenesis and chert formation is assigned to very similar processes, however, due to the highly diverse geological settings of non-marine chert deposits lacustrine chert formation is still not entirely understood.

Microstructure of silicites and trace elements

According to Graetsch and Grünberg (2012) chalcedony is the dominating rock constituent of most microcrystalline SiO₂ modifications. Additionally, moganite can be present up to ca. 20 wt.% in cherts. Hence, most silicites display a fibrous microstructure (exceptions are e.g. lacustrine cherts like Styrian Rein Basin chert which displays a microgranular structure; see in Brandl et al. 2014b, 264). Planar structural defects, moganite content, crystalline domain size and microstrain are anisotropic and correlated with each other. Structural elements in chert and flint as described by Micheelsen (1966) could not in all cases be reproduced (Flörke et al. 1991; Graetsch, Grünberg 2012).

Due to the fact that micro- and cryptocrystalline modifications of quartz are typically very pure materials and can consist of nearly 100 wt% SiO₂ the concentration of additional components useful for the characterisation of a source is limited to trace elements which typically range between 200-500 ppm in silicites.

The trace element content in siliceous rocks can be attributed to the following geochemical processes:

Silica can be substituted by other cations in the crystal lattice of SiO₂ modifications, however, this is not very common. Substitution of Si⁴⁺ is limited to ions with a similar ion radius and charge, such as Al³⁺, Ti⁴⁺, Ge⁴⁺, Fe³⁺ and P⁵⁺ (high field strength elements). A charge difference of 1 is also possible, but requires additional cations or crystal defects to achieve neutrality (Faure 1998, 99-111).

Deposition of chemical elements in pore spaces is another possibility. If Al³⁺ and Fe³⁺ are present, additional cations such as Li⁺, Na⁺, H⁺, and K⁺ (low field strength or large ion lithophile elements) can occupy interstitial positions in the crystal lattice. There are two possibilities for trace elements to be deposited in pore spaces, co-genetically during the sedimentation processes or secondary in the course of diagenesis (Milliken 2003, 214-218). Additionally, the chemical composition can be altered in the course of weathering effects causing enrichment or depletion of trace elements on rock surfaces.

A third scenario involves syngenetic inclusion of foreign minerals in the rock matrix. These are typically feldspar, carbonates, clay minerals and heavy-minerals. The presence of e.g. Ba, Ca, Al, Fe, Mn, Ni and Cr in silicites can be attributed to such foreign inclusion minerals.

The Multi Layered Chert Sourcing Approach (MLA)

Quantitative methods have been applied in the past, however previous studies were not able to produce satisfying and conclusive results (e.g., Roll et al. 2005; Speakman & Neff 2005; Morgenstein 2006; Rafferty et al. 2007; Hughes 2010; Cheben & Cheben 2010). Due to the numerous constraints and limitations inherent in every analytical method, a concept including several layers of investigation promises the most reliable outcome. As a result the MLA was developed, combining visual (macroscopic), microscopic, and mineralogical / geochemical aspects (**Fig. 2**). Geological formations do not display highly standardised patterns. They are comparable, however, they are not uniform. Hence, all analytical levels of the MLA adhere to the principle: Standardise when possible and individualise when necessary. This makes the analysis flexible and allows researchers to lay weight on the individual components of the method most suitable for raw material characterisation and source differentiation.

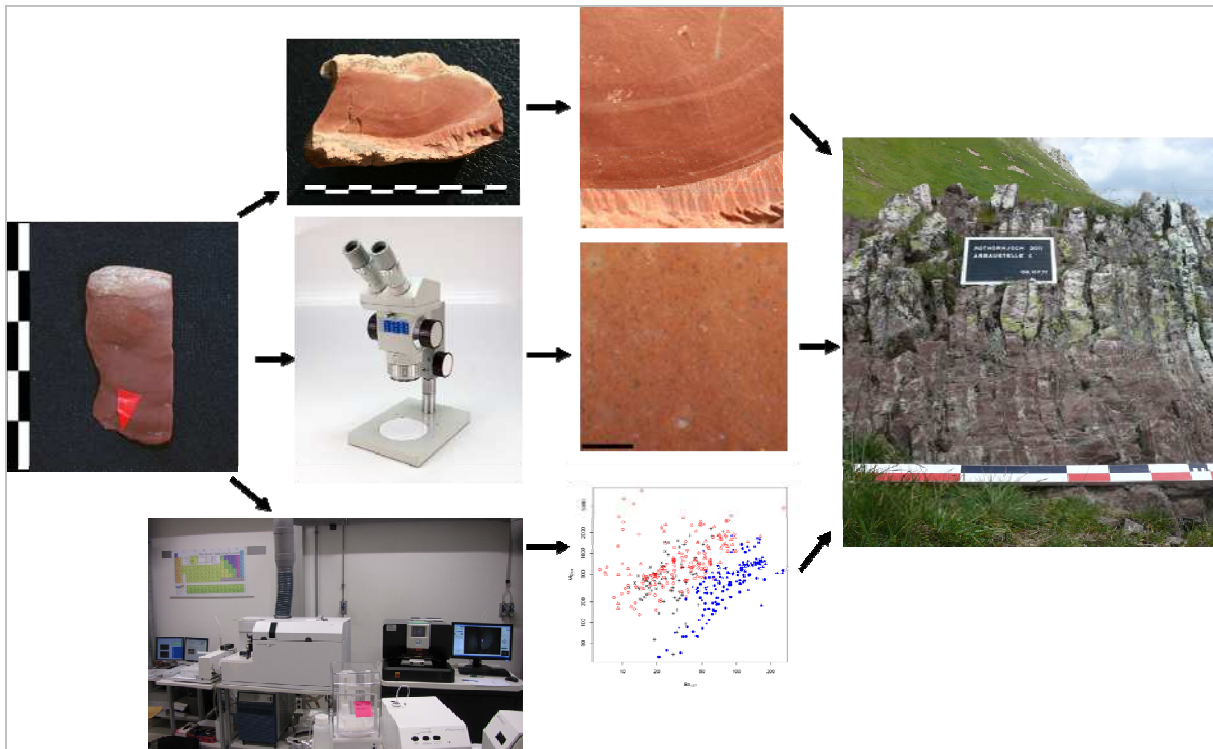


Fig. 2.: The Multi Layered Chert Sourcing Approach (MLA)

2. ábra: MLA modell: többrétegű stratégia kovaközetek nyersanyag azonosítására

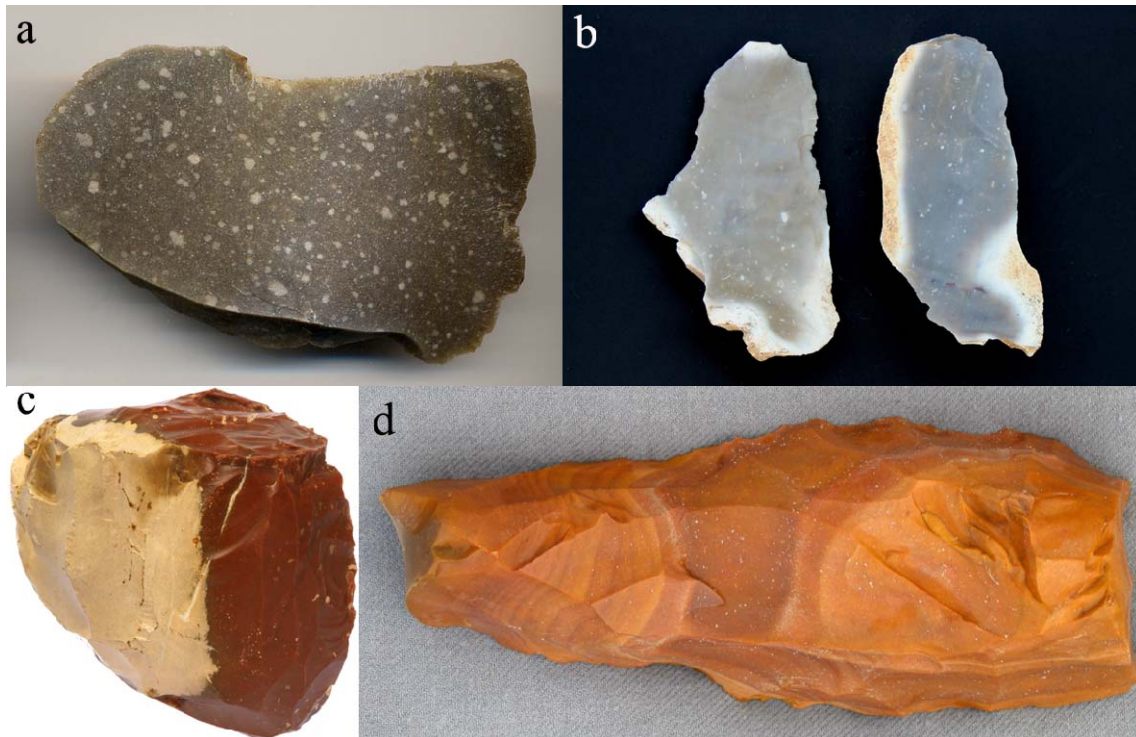
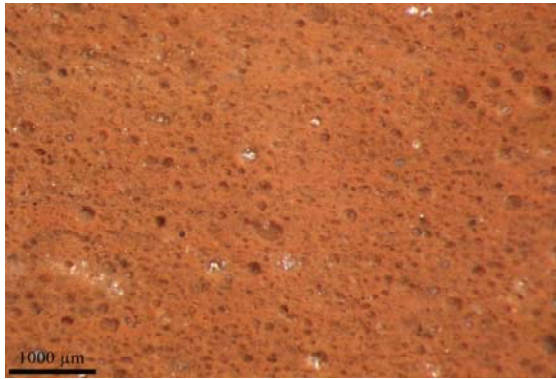


Fig. 3.: Comparison between high quality silicite varieties displaying characteristic features. 3a) Świeciechów, Poland; 3b) Monti Lessini, northern Italy; 3c) Szentgál-Tűzköveshegy, Hungary; 3d) Le Grand Pressigny, France. Photo courtesy G. Trnka.

3. ábra: Jellegetes, jó minőségű kovaközetek makroszkópos összehasonlítása. 3a) Świeciechów kova, Lengyelország; 3b) Lessini kova, Észak-Olaszország; 3c) Szentgál-Tűzköveshegy, radiolarit, Magyarország; 3d) Le Grand Pressigny kova, Franciaország. Fotók: G. Trnka.



4a) Radiolarians (Vienna Mauer, A)



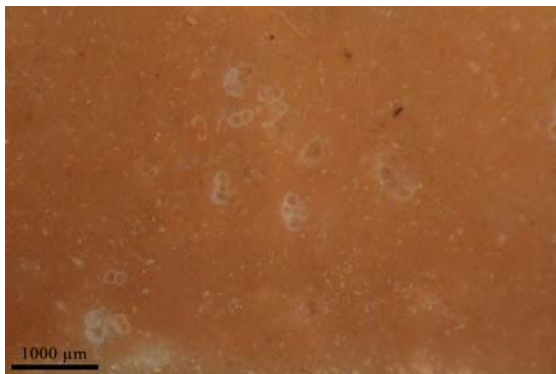
4b) Various microscleres (sponge spicules) of demosponges (Krumlovský les, CZ)



4c) Bryozoa, spines and shell remains (Kraków, PL)



4d) Bryozoan colonies (Rømø, DK)



4e) Foraminifera (Val di Non, IT)

4f) Shells of *Planorbis* (Rein, A)**Fig. 4.:** Examples for microfossil inclusions in chert and flint.

4a) Radiolarite; 4b) South Moravian chert; 4c) Kraków Jurassic chert; 4d) Silicite of Danian age (flint); 4e) South Alpine chert; 4f) Lacustrine Miocene chert

4. ábra: Mikrofosszília zárványok kovaközetekben

4a) radiolarit; 4b) dél-morva kova; 4c) krakkói jura tűzkő; 4d) Harmadidőszaki (Danian) kovakőzet (tűzkő); 4e) dél-alpi kovakőzet; 4f) miocén korú tavi üledékes kovakőzet

Layer 1: Macroscopic analysis

Visual group separation is an initial and valid analytical step towards source determination. It is however not sufficient to stop at this level of

investigation due to the high macroscopic similarity of many silicite varieties.

Parameters that can securely be determined in the course of visual analysis are the hardness of the material by applying the scratch test using a steel

nail which will help to evaluate if the rock is a silicite with the hardness of 7 according to Mohs (Brandl 2014, 39). Additionally, color information, rock texture, degree of internal fissuring and granularity can be recorded (compare **Fig. 3 a-d**). The latter two are the principal determinants when evaluating raw material quality for knapping.

Layer 2: Microscopic analysis

There exist different microscopic methods that can be applied to silicite raw materials. Commonly thin sections and polished rock surfaces are investigated, however, when working with archaeological materials one principal requirement is non-destructive analysis. Hence, microscopy within the MLA concept is solely conducted on unpolished specimens. The purpose of microscopy is to detect fossil and non-fossil inclusions in silicites. Microfossil inclusions can be utilised to identify the age and origin of siliceous rocks based on characteristic individuals or entire fauna communities (e.g., Přichystal 1984; Brooks 1989) (**Fig. 4/a-f**).

A method that helps to increase the optical effects for reflected light microscopy is known as water immersion. A drop of liquid on the rock surface enhances the optical resolution and compensates effects of the refractive index at air-water or air-material borders. As a result inclusions are better visible and can be determined with a higher security (Přichystal 1984).

Layer 3: Geochemistry

Geochemical analyses in the framework of the MLA chert sourcing method are performed using Laser Ablation-Inductively Coupled-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). In the case of geological samples small chips (ca. 1x1 mm in size) are placed in resin mounts and polished prior to analysis in order to avoid analysing chemically altered rock surfaces (“patination effects”) (**Fig. 5**). For geochemical investigations of archaeological materials non-destructive analysis is required. Because unpolished rock surfaces always bear the risk being chemically altered, even if they appear unpatinated, the solution for geochemically testing archaeological samples is to discard all data collected during the first ten seconds of the ablation process drilling through the surface area of the

sample. The suitability of this procedure was successfully demonstrated in the course of previous studies applying the MLA for chert sourcing (Moreau et al. 2016, 233-234).

Each sample, geological and archaeological, is analysed at minimal three and up to ten discrete locations to control and minimise effects of heterogeneity naturally occurring in siliceous sedimentary rocks. The designated spots are selected according to rigid standards avoiding areas with apparent impurities, caused by e.g. microfossils or foreign mineral inclusions. Once the spots are defined a pulsed wavelength laser typically operated between 75 and 100 µm spot size vaporises (ablates) material from the surface. The ablated material is transported via helium gas stream into the argon plasma torch section of the mass spectrometer, where it is ionised and passed into the ICP-MS unit.

The standard reference glass NIST SRM 612 is used for standardisation and drift correction. Additionally, geological samples from the radiolarite source at Szentgál-Tűzköveshegy are used to define a “chert standard” at the University of Graz, Austria, where all LA-ICP-MS analyses were conducted to date. The standard glass NIST SRM 614 is analysed as unknown element due to its compositional similarity to most silicites. Only data that allow reproduction within 10 % relative error are accepted for our geochemical studies. Silicon (Si) is used as internal standard to control ablation efficiency and instrumental drift. The detection limit of LA-ICP-MS is typically 0.1 ppm for most elements, however the analytical error increases significantly with values below 1 ppm.

LA-ICP-MS is a quasi-non-destructive analysis method which allows for the rapid simultaneous detection of main- (1-100%), side- (0.1-1%), trace- (1-1000 ppm) and ultra-trace elements (< 1 ppm). In our case studies ca. 50 elements are regularly recorded. Disadvantages of the method can be the small sample size (typically 75-100 µm spots) and possible distortion of the results in the case of inclusions (e.g. fossils, foreign minerals...), however, a strict analytical protocol guarantees “data hygiene”.

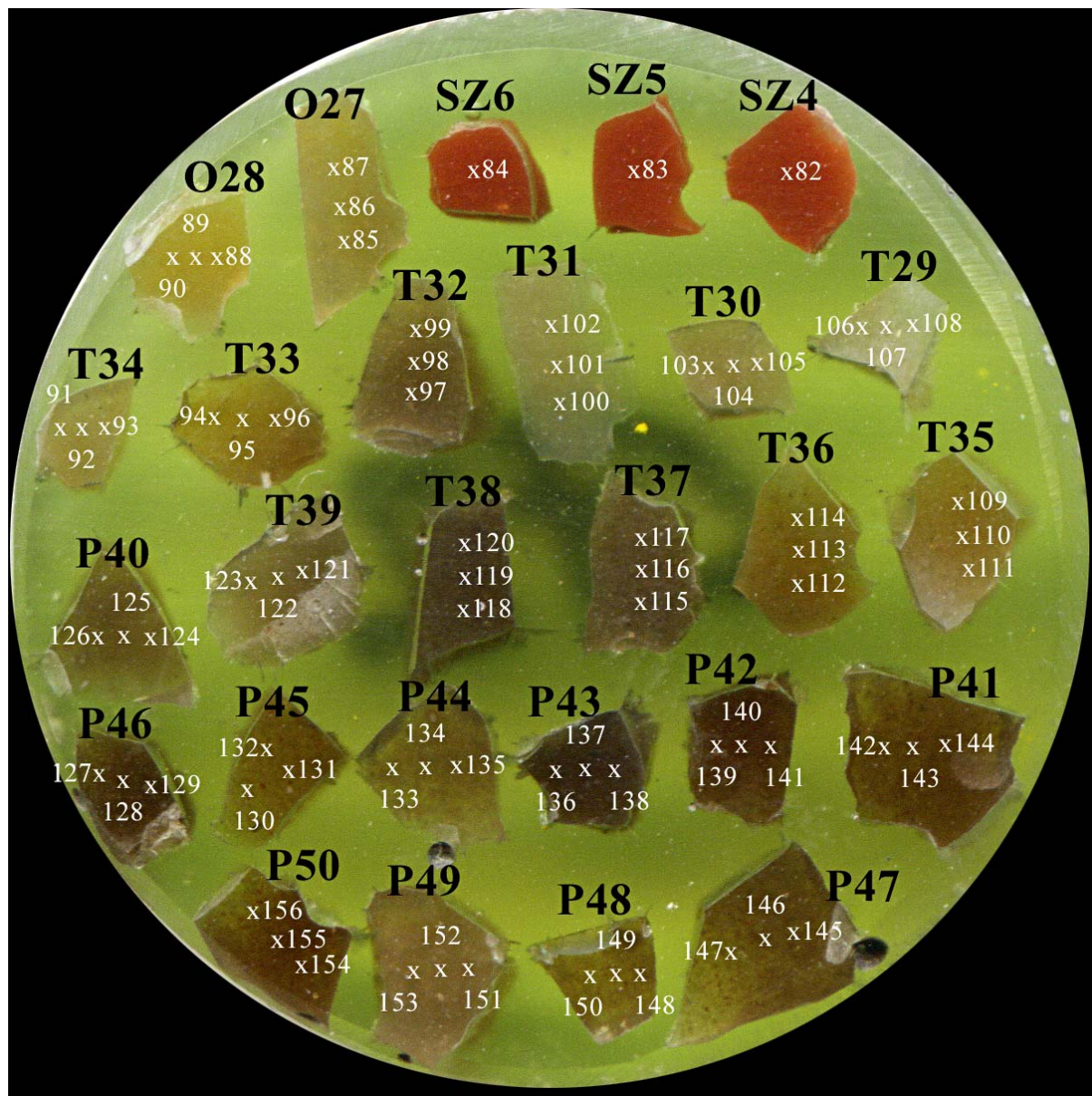


Fig. 5.: Resin mount of the “chocolate-silicite” analysis series, Holy Cross Mts., Poland (Brandl et al. 2016, *in press*). Analysed spots on the geological samples are individually indicated. SZ: Szentgál radiolarite standards. O: Samples from Orónsko. T: Samples from Tomaszów. P: Samples from Prędocin.

5. ábra: Műgyantába ágyazott preparátumok egy “csokoládé kova” vizsgálati sorozathoz (Szent Kereszt hegység, Lengyelország; Brandl et al. 2016, *in press*). A vizsgálati pontokat egyenként megjelöltük a geológiai mintákon. SZ: Szentgál radiarit standardok. O: Orónsko-ból származó minták. T: Tomaszów-ból származó minták. P: Prędocin-ből származó minták.

The analytical protocol

In order to collect data of the highest possible quality for source characterisation and differentiation one needs to follow a meticulous protocol to ensure that:

- the samples are properly selected and prepared prior to analysis.

- the spots for LA-ICP-MS analysis are selected according to strict criteria (e.g., avoiding visible fossil and non-fossil inclusions).
- the laser unit is specifically calibrated for SiO₂ materials (otherwise the Si will overwrite other signals). This includes the selection of the proper internal standards to guarantee that the results can be reproduced within 10 % relative error.

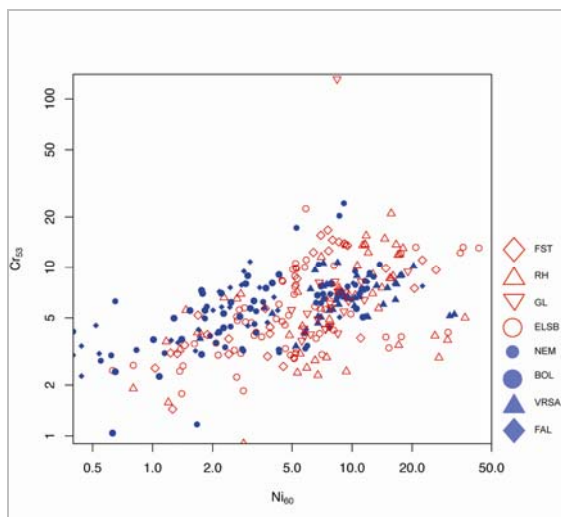


Fig. 6.: Nickel (Ni) versus chromium (Cr) concentration plot of Northern Alpine (red symbols) and Carpathian radiolarites (blue symbols). Data from Brandl et al. 2014a.

6. ábra: Nikkel (Ni) és króm (Cr) koncentrációk az észak-alpi (vörös jelek) és a kárpáti radiolaritok (kék jelek) esetében. Brandl et al. 2014a adatai.

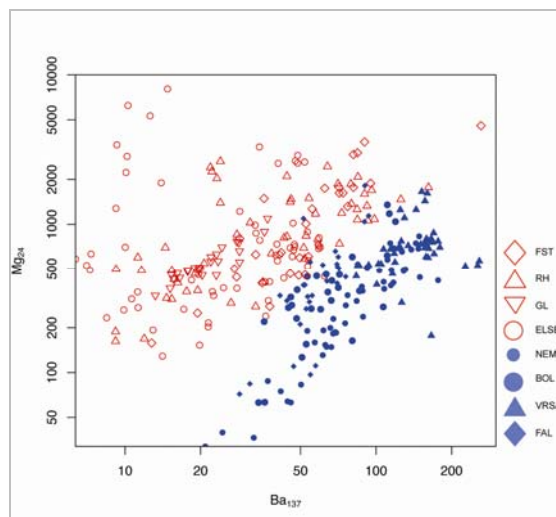


Fig. 7.: Barium (Ba) versus magnesium (Mg) concentration plot of Northern Alpine (red symbols) and Carpathian radiolarites (blue symbols). Data from Brandl et al. 2014a.

7. ábra: Bárium (Ba) és magnézium (Mg) koncentrációk az észak-alpi (vörös jelek) és a kárpáti radiolaritok (kék jelek) esetében. Brandl et al. 2014a adatai.

A number of pilot projects have been conducted and the results of our LA-ICP-MS chert source provenance studies (Brandl et al. 2011; Brandl et al. 2014a and b; Brandl et al. 2016; Moreau et al. 2016) can be summarised as follows:

Coloring cations, e.g. Fe, Mn, Ni, Cr, etc., do not allow for a source differentiation, since such trace elements are enriched in darker rock parts and occur in lower amounts in lighter areas (**Fig. 6.**).

A certain differentiation is possible utilising poorly soluble cations able to replace Si in the lattice such as Al, Ti, Cu and Zn.

The highest possibilities for a differentiation between chert sources are provided by using soluble cations deposited in the lattice interstitials or in pore spaces, e.g. Sr, V, Rb and Ba (**Fig. 7.**).

Layer 4: Statistics

In order to achieve optimal group assignment and at the same time best group separation statistical methods can be applied to multivariate geochemical data sets. Within the framework of the MLA we use Compositional Data Analysis (CODA) for statistical evaluation. CODA is concerned with ratios between values. By definition, compositional

data represent “*quantitative descriptions of the parts of some whole, conveying exclusively relative information*” (Aitchison 1986). Typical units are parts per unit, percentages, ppm, ppb, etc. In 1982 John Aitchison introduced the log-ratio approach for compositional data analysis in the structure of their sample space, the so-called D-part simplex. This means that raw composition data (i.e. the absolute measured values) are transformed into the Euclidean geometry system where statistical methods can operate (the simplex lies outside the Euclidean geometry).

After transformation, discriminant analysis (DA) can be applied for classification.

Fisher's linear discriminant analysis is best suitable to achieve optimal group separation of so-called training data derived from known geological sources. This analytical step generates pre-defined groups from the training data. The resulting discriminant rules are used for classifying and assigning the test data (i.e. the investigated archaeological specimens) to these pre-defined groups (**Fig. 8.**; for further information on the method see Filzmoser et al. 2012).

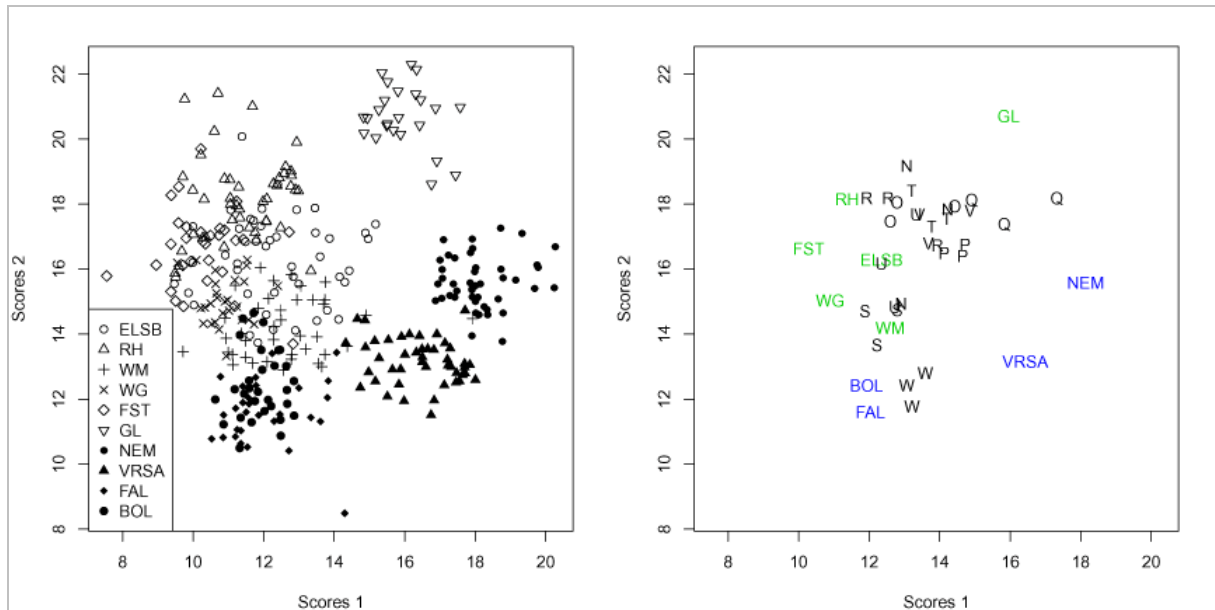


Fig. 8: Results applying CODA to radiolarite samples: The left plot displays the optimal group separation of geological radiolarite samples (ELSB, RH, WM, WG, FST and GL are Northern Alpine sources and NEM, FAL and BOL Carpathian deposits). These are the trainings data. The right plot illustrates the assignment of archaeological artefacts (i.e. the test data N, O, P, Q, R, S, T, U, V, and W) to the source areas. The plot reveals the closest affiliation of the “W”-artefact to the Carpathian cluster, whereas the rest of the archaeological samples belong to the Northern Alpine group. Data from Brandl et al. 2014a.

8. ábra: A CODA alkalmazásának hatása radiolarit minták esetén: A bal oldali ábrán az optimális csoportosítás látható geológiai (összehasonlító) radiolarit minták esetében (az ELSB, RH, WM, WG, FST és GL jelű minták észak-alpi lelőhelyekről származnak, a NEM, FAL és BOL jelűek a kárpáti radiolaritokhoz tartozó minták). Ezek a „tanuló” adatok. A jobb oldali ábra a régészeti minták nyersanyagforráshoz rendelését mutatják be az N, O, P, Q, R, S, T, U, V és W teszt adatok esetében. Az ábra szerint a “W” minta legközelebb a kárpáti radiolaritok csoportjához áll, míg a többi régészeti minta az észak-alpi radiolaritokhoz köthető. (Brandl et al. 2014a adatai).

One frequently asked question concerns the additional use of binary concentration plots, particularly if statistics is able to reveal optimal group assignments. The reason is that multivariate statistical methods can produce clearer patterns by combining all information into a singular model,

however, they obscure individual elements responsible for a source differentiation. Yet this information is crucial because such elements allow the reconstruction of geological formation processes and the reason why a separation can or cannot be achieved.

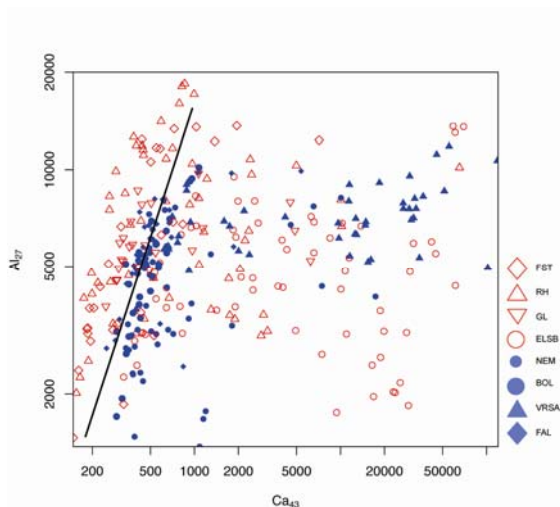


Fig. 9: Ca (calcium) versus aluminum (Al) concentration plot of Northern Alpine (red symbols) and Carpathian radiolarites (blue symbols) displaying a steep tendency curve. Data from Brandl et al. 2014a.

9. ábra: Kalcium (Ca) és alumínium (Al) koncentrációk az észak-alpi (vörös jelek) és a kárpáti radiolaritok (kék jelek) esetében. Brandl et al. 2014a adatai.

Additionally they function as an initial “cluster analysis“, revealing which samples cannot be included into statistical analyses based on inherent geological differences. When uncritically applying CODA to geochemical data sets every sample is treated as if it would belong to the investigated cluster, and only be considered as an outlier within the evaluation process. This can be avoided by plotting elemental couples prior to statistical analysis.

One example for the significance of binary plots revealing source specific genetic conditions and the origin of trace elements in silicites are correlations of the elements Al, Mg and Sr with Ca. In the case of Northern Alpine versus Carpathian radiolarites the Ca versus Al concentration plot displays values that can be assigned to the presence of Ca-rich plagioclase ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) in some of the samples (1:2 Ca:Al ratio), illustrated by a steep tendency curve (**Fig. 9**).

Conclusive remarks

To sum things up, what are the advantages of the MLA chert sourcing method? It is based on a flexible combination of analytical techniques which can be “weighed” according to the specific case. This may mean that geochemistry is not always the *ultima ratio*, but other components may be more revealing (e.g. microfossil inclusions).

Depending on the geological settings, sometimes only a source region can be established and a finer grained differentiation of geological deposits is not possible. This is especially true when deposits were formed under similar genetic conditions and in similar environments, resulting in sometimes indiscernible microfossil communities and identical trace element concentrations in silicites.

Most importantly, data collected from archaeological samples are only as valuable as the database they can be contrasted with. Currently our database contains information from over 50 sources in Western, Central and Eastern Europe, Central America and Anatolia, with ca. 4500 individual geochemical datasets of samples from these deposits.

Every successful sourcing approach has to be undertaken in a systematic manner and following a meticulous analytical protocol in order to ensure the highest possible data quality. This also implies constantly refining the method and adjusting the analytical steps according to the particular conditions, as we were able to demonstrate in our previous studies. We hope to be able to continue in this direction and achieve a characterisation of the most important prehistorically and historically used chert and flint sources in Europe based on the Multi Layered Chert Sourcing Approach.

Acknowledgements

I want to express my deepest gratitude to the team that made the MLA chert sourcing approach a success, consisting of Christoph HAUZENBERGER (Department of Earth Sciences, University of Graz, Austria), Maria M. MARTINEZ (The University of Texas at Austin, Department of Anthropology, Austin, TX, USA), Peter FILZMOSER (Vienna University of Technology, Institute of Statistics and Mathematical Methods in Economics, Austria) and Gerhard TRNKA (University of Vienna, Institute of Prehistoric and Historical Archaeology). The case studies mentioned in the paper would not have been possible without the generous support of the Austrian Academy of Sciences, formerly Prehistoric Commission, now OREA-Institute.

References

- AITCHISON, J. (1986): *The statistical analysis of compositional data*. London: Chapman and Hall, **XII**. 1–416.
- BRANDL, M., HAUZENBERGER, C., POSTL, W., MODL, D., KURTA, C., TRNKA, G. (2011): Repolust Cave (Austria) revisited: Provenance studies of the chert finds. *Quartär* **58** 51–65.
- BRANDL, M. (2014): Genesis, Provenance and Classification of Rocks within the Chert Group in Central Europe. *Archaeologia Austriaca* **97-98** 33–58.
- BRANDL, M., HAUZENBERGER, C., POSTL, W., MARTINEZ, M. M., TRNKA, G., FILZMOSER, P. (2014a): Radiolarite Studies at Krems-Wachtberg (Lower Austria): Northern Alpine versus Carpathian lithic resources. In: Neugebauer-Maresch, C., U. Hambach and M. Anghelinu (eds.), *Loess and the record of Upper Palaeolithic cultures in the Danube Basin. Quaternary International* **351** 146–162.
- BRANDL, M., HAUZENBERGER, C. POSTL, W. MODL D. (2014b): Der Hornstein im Becken von Rein (Steiermark, Österreich) – Rohmaterialquelle für die Artefakte der Repolusthöhle. *Schild von Steier* **26** 256–278.
- BRANDL, M., HAUZENBERGER, C. MARTINEZ, M. M. FILZMOSER, P. & WERRA, D. H. (2016): The Application of the Multi Layered Chert Sourcing Approach (MLA) for the Characterisation and Differentiation of “Chocolate Silicites” from the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Archaeologia Austriaca* **100**, in press.
- BROOKS, I. P. (1989): Debugging the system: the characterisation of flint by micropalaeontology. In: BROOKS, I.P. & PHILLIPS, P. (eds.), *Breaking the stony silence: papers from the Sheffield Lithics*

Conference 1988. Oxford, *BAR International Series* **213**, 53–71.

CALVERT, S. E. (1974): Deposition and diagenesis of silica in marine sediments. In: HSÜ, K. F., JENKYNS, H. C. (eds.), *Pelagic Sediments: On Land and Under the Sea. Special Publication of the International Association of Sedimentology 1*, Oxford, 273–299.

CHEBEN, I. & CHEBEN, M. (2010): Research on Radiolarites of the White Carpathian Klippen Belt. *Slovenská Archeológia* **LVIII/1** 13–52.

FAURE, G. (1998): *Principles and Applications of Geochemistry*. Second edition, Upper Saddle River, New Jersey, Prentice Hall, 1–600.

FILZMOSER, P., HRON, K. & TEMPL, M. (2012): Discriminant analysis for compositional data and robust parameter estimation. *Computational Statistics* **27** 585–604.

FLÖRKE, O.W., GRAETSCH, H., MARTIN, B., RÖLLER, K. & WIRTH, R. (1991): Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* **163** 19–42.

GÖTZE, J. (2010): Origin, mineralogy, nomenclature and provenance of silica and SiO₂ rocks. *Archeometriai Műhely* **7/3** 163–176.

GRAETSCH, H.A., GRÜNBERG, J. M. (2012): Microstructure of flint and other chert raw materials. *Archaeometry* **54/1** 18–36.

HUGHES, R. E., HÖGGER, A. & OLAUSSON, D. (2010): Sourcing Flint from Sweden and Denmark. A Pilot Study Employing Non-Destructive Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. *Journal of Nordic Archaeological Science* **17** 15–25.

LASCHET, C. (1984): On the origin of cherts. *Facies* **10/1** 257–289.

MICHEELSEN, H. (1966): The structure of dark flint from Stevns, Denmark. *Dansk Geologisk Forening* **16** 286–368.

MIDDLETON, G. V. (ed.) 2003. *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Dordrecht – Boston – London, Kluwer, 1–821.

MILLIKEN, K. L. (2003): Diagenesis. In: MIDDLETON, G. V. (ed.), *Encyclopedia of*

Sediments and Sedimentary Rocks. Dordrecht – Boston – London, Kluwer 214–218.

MOREAU, L., BRANDL, M., FILZMOSER, P., HAUZENBERGER, C., GOEMAERE, E., JADIN, I., COLLET, H., HAUZEUR, A. & SCHMITZ, R.W. (2016): Geochemical Sourcing of Flint Artifacts from Western Belgium and the German Rhineland: Testing Hypotheses on Gravettian Period Mobility and Raw Material Economy. *Geoarchaeology: An International Journal* **31** 229–243.

MORGENSTEIN, M. (2006): Geochemical and Petrographic Approaches to Chert Tool Provenance Studies. Evidence from Two Western USA Holocene Archaeological Sites. *Geological Society Special Publications* **257** 307–321.

PŘICHYSTAL, A. (1984): Raw materials of chipped stone artifacts in Moravia / Czechoslovakia / and methods of their research. In: KUNCHEV, K. S., NACHEV, I. K. & CHOLAKOV, N. T. (eds.), *Reports from the IIIrd seminar in Petroarchaeology*, Plovdiv, Bulgaria publisher? 146–152.

PŘICHYSTAL, A. (2010): Classification of lithic raw materials used for prehistoric chipped artefacts in general and siliceous sediments (silicites) in particular: the Czech proposal. *Archeometriai Műhely* **7/3** 177–182.

PŘICHYSTAL, A. (2013): *Lithic Raw Materials in Prehistoric Times of Eastern Central Europe*. Brno, Masarykova Univerzita, 1–351.

RAFFERTY, S. M., WOOD, C. & RIETH, C. B. (2007): A Trace Element Analysis of New York Chert Sources. *North American Archaeologist* **28/2** 167–186.

ROLL, T., NEELEY, M., SPEAKMAN, R. J. & GLASCOCK, M. D. (2005): Characterization of Montana Cherts by LA-ICP-MS. In: SPEAKMAN, R. J., NEFF, H. (eds.), *Laser Ablation-ICP-MS in Archaeological Research*. Albuquerque, University of New Mexico Press, 58–76.

SPEAKMAN, R. J. & NEFF, H. (2005): The Application of Laser Ablation ICP-MS to the Study of Archaeological Materials - An Introduction, in: SPEAKMAN, R. J., NEFF, H. (eds.), *Laser Ablation-ICP-MS in Archaeological Research*. Albuquerque, University of New Mexico Press, 1–15.

NEUTRON IMAGING FOR ARCHAEOOMETRY

A NEUTRONOS KÉPALKOTÁS ARCHEOMETRIAI ALKALMAZÁSA

VERONIKA SZILÁGYI¹; ZOLTÁN KIS¹; LÁSZLÓ SZENTMIKLÓSI¹

¹ Nuclear Analysis and Radiography Department, Centre for Energy Research, Hungarian Academy of Sciences
Konkoly Thege Miklós str., 29-33, 1121 Budapest, Hungary

E-mail: kis.zoltan@energia.mta.hu

Abstract

This paper gives an overview of neutron imaging applied to cultural heritage science. After introducing the potential of non-destructive imaging techniques (both with neutrons and X-rays), principles of neutron absorption radiography (NR) and tomography (NT) are described and compared to the corresponding X-ray radiography (XR) and tomography (XT). Examples of archaeometric applications made with NR/NT and presented hereafter are related to three major topics: (1) The technological studies investigate the details of the manufacturing method. (2) The functional studies determine the utilization of the objects by examination of the internal content (residues). (3) The corrosion or conservation studies focus on the preservation state and methods of the object. Neutron imaging is proved to be a powerful non-invasive tool in archaeometry, especially for the visualization of organic contents inside metals or less-dense matrices. Synergies between X-ray and neutron imaging are also highlighted.

Kivonat

Munkánk áttekintést nyújt a neutronos képalkotási módszerek archeometriai alkalmazási lehetőségeiről. A hagyományos (neutrongyengülésen alapuló) neutronradiográfia (2D, NR) és -tomográfia (3D, NT) a neutronok anyagbeli relatíve nagy behatolási mélységén alapul, így lehetőség nyílik (elsősorban szerkezeti, másodsorban közvetetten anyagi minőségre vonatkozó) információt szerezni a tárgyak belsejéből roncsolás nélkül. Tanulmányunk nem tekinti mindenhatónak a neutronos képalkotást, sokkal inkább – ahogyan arra a bemutatott példák is rámutatnak – egy, a már hagyományosnak mondható röntgenes képalkotási módszerek mellé kiválóan társítható módszerként mutatja be, kiaknázva mindkét sugárzástípus előnyeit.

Az archeometriai kutatásban elsősorban a fémtárgyak képi megjelenítése elterjedt, de van példa könnyebb anyagok (kőzet, kerámia, üveg, fa, papír, csont, bőr) vizsgálatára is. A leghatékonyabb képalkotás azoknál az összetett tárgyaknál érhető el, amelyekben szerves anyagok nehezebb (nagyobb rendszámú, tehát pl. szilikát vagy bizonyos típusú fém/ötvözet) mátrixba ágyazva jelennek meg, mivel ez esetben nagy a neutrontranszmissziós kép kontrasztja. A fő kérdéskörök (1) a technológiára, azaz a készítés módjára; (2) a funkcióra, azaz a tárgy használatára; illetve (3) a tárgy korrodáltságára és konzerválhatóságára irányulnak. Mindhárom témakörben több sikeres neutronos képalkotási tanulmányt tekintünk át, amelyek közül azok tekinthetők a legeredményesebbeknek, amelyek egyszerre alkalmazzák a röntgenes és a neutronos technikákat.

KEYWORDS: NEUTRON RADIOGRAPHY, NEUTRON TOMOGRAPHY, TECHNOLOGY, FUNCTION, CONSERVATION

KULCSSZAVAK: NEUTRONRADIOGRÁFIA, NEUTRONTOMOGRAFIA, KÉSZÍTÉSI TECHNOLÓGIA, HASZNÁLAT, KONZERVÁLÁS

Introduction: Potential of neutron imaging

Imaging is a powerful technique to non-destructive and non-invasive investigation of complex samples. Looking through and into objects made of a few different materials, created by complex manufacturing processes and used for different purposes is a common objective in archaeometry. Diversity of materials analyzed by imaging methods ranges from metals (e.g. Lehmann et al. 2005b, Lehmann 2006, de Beer et al. 2009, Berger et al. 2013, Agresti et al. 2016) through stones (e.g. Jacobson et al. 2011), ceramics (e.g. Stanojev Pereira et al. 2013, Abraham et al. 2014), glasses (e.g. Fiori et al. 2006), wood (e.g. Osterloh et al.

2015) or other organic matters to pigments (e.g. Boon et al. 2015). Complexity of manufacturing techniques amenable to imaging methods means forging/casting of metals (e.g. van Langh et al. 2009, 2011, Gravett 2011, Rehren et al. 2013); polishing or carving stones (e.g. Jacobson et al. 2011); tempering/mixing/kneading ceramic raw materials and coiling/wheeling of pottery (e.g. Latini et al. 2013, Mišta et al. 2016); molding/blowing of glass (e.g. Fiori et al. 2006); carving wood (e.g. Masalles et al. 2015); joining/soldering of the different parts of a complex object (e.g. Mannes et al. 2015). Function identification of artefacts can involve the mechanical use, the storage of dry or liquid materials (e.g. Stanojev Pereira et al. 2013),

cooking, production at normal or high pressure and temperature conditions, etc. In addition, from an archaeological perspective, aging or deterioration is also a relevant factor and the preservation state of the objects is an observable feature of the object. Imaging techniques can reveal exactly these features: external morphology, internal structure, inhomogeneities (e.g. fake complements), and corrosion.

Neutrons can be used for imaging because they give high-resolution information from deep layers of the material in a completely non-invasive way. Neutron radiography (NR, 2D) and neutron tomography (NT, 3D) could provide information about the inner structure of the sample. This way, interesting details can be observed without destructive sampling and important areas of the sample can be selected for further investigation.

Being interdisciplinary, cultural heritage science relies on the knowledge of many disciplines of natural sciences, such as physics, chemistry, geology and biology. It is not surprising that imaging techniques that have been successfully applied in all these research fields for many decades, found their application niche in the expanding methodological repertoire of archaeometry. However, it is our intention to emphasize that neutron imaging is not omnipotent, and that its complementary application together with X-ray imaging and other neutron techniques (diffraction, elemental analysis) is usually the most attractive way of investigation. This paper aims to present the conventional (absorption) imaging possibilities with neutrons, and to give an overview of its worldwide applications in cultural heritage science.

Methods

Principles and conditions of neutron absorption radiography and tomography

Radiography literally means 'draw with radiation'. It is a direct imaging technique, where the visual representation of an object is obtained non-destructively by detecting the modification of an incident beam as it passes through matter. Radiography transforms the interaction of an invisible radiation with the material into tangible images (**Fig. 1**). By applying this method, information is revealed about internal features of an object which are otherwise invisible from outside. The visibility of an image depends on the contrast, i.e. the difference between the intensities (grayscale values) observed at two adjacent areas of the image. Mathematically it is the ratio of the difference over the sum of adjacent intensities. In practice, the grayscale values span a range from black to white with various (12-16 bit) information depth; 12-bit and 16-bit images have 2^{12} (4096) and 2^{16} (65536) native gray level values, respectively.

Tomography is an extension of radiography, where the 3D visualization of the object is achieved using computational algorithms from a series of radiographic projections acquired as the object is rotated in small angular increments. Through digital processing, a virtual-reality representation can be created by reconstruction and rendering of the 3D image (**Fig. 1**).

Neutrons are electrically neutral particles, so they easily penetrate into the sample, and the interactions (e.g. nuclear reactions, scattering) that take place there cause the attenuation of the incoming neutron beam (lowering its intensity along straight trajectories from the source towards the detector).

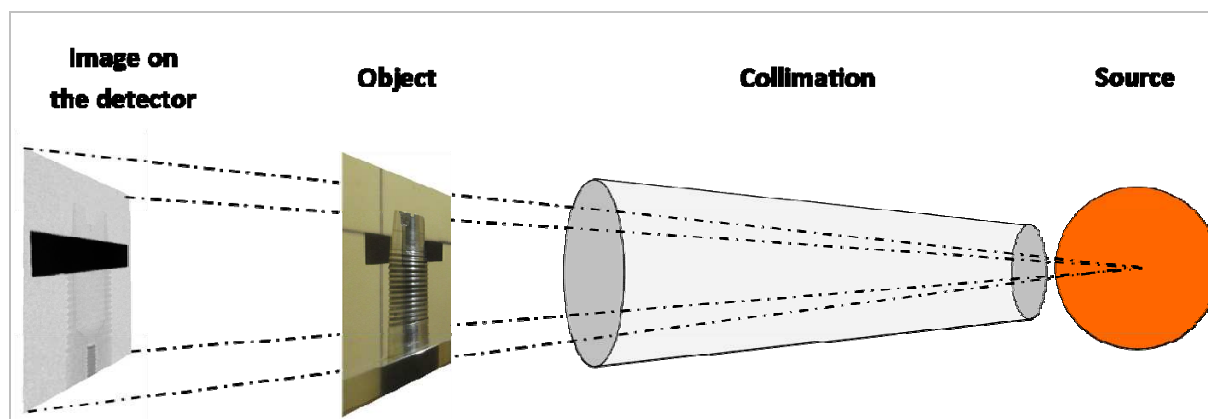


Fig. 1.: Simplified setup of a neutron absorption radiography experiment

1. ábra: A neutronabszorpciós radiográfiai berendezés egyszerűsített felépítése

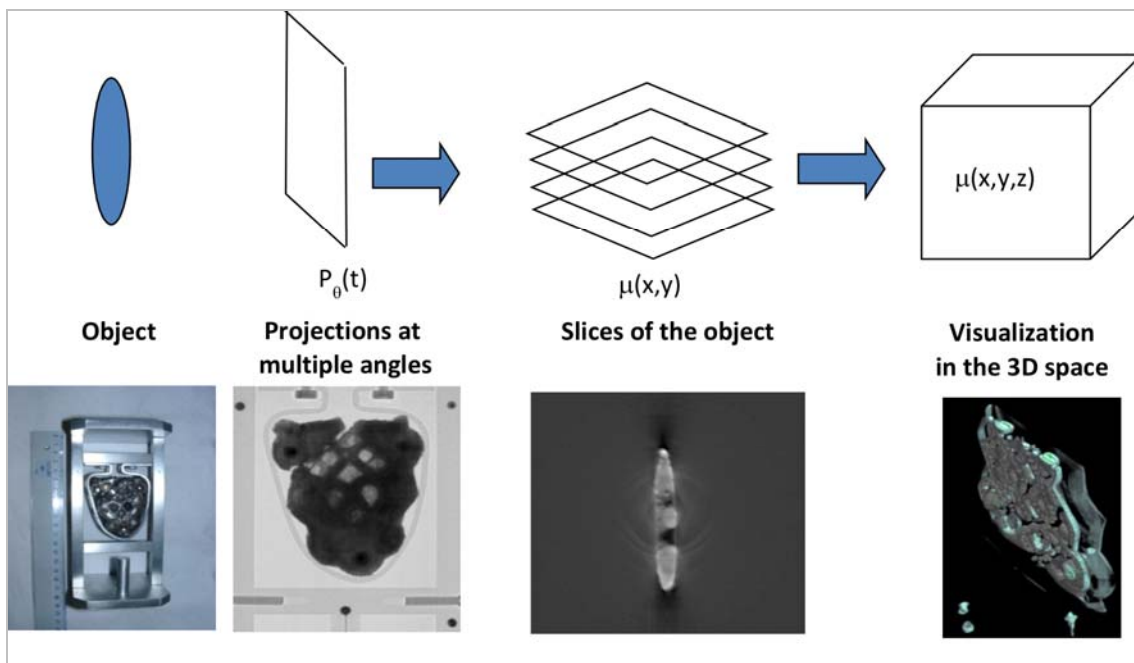


Fig. 2. Transformation of a set of 2D neutron radiographic projections into a 3D tomographic image (example in the lower row is taken from the EU FP7 ANCIENT CHARM project)

2. ábra: A 2D neutronradiográfiai projekciók átalakítása 3D tomográfiai képpé (az alsó sorban bemutatott példák az EU FP7 ANCIENT CHARM projekt keretében készültek)

According to the Beer-Lambert law, in a material with a thickness d , the intensity of the unmodified beam (I_{tr}) decreases exponentially relative to the incident beam (I_0):

$$\frac{I_{tr}}{I_0} = \exp(-\mu^{tot} \cdot d)$$

where μ^{tot} is the linear attenuation coefficient (cm^{-1}) of the sample material. In case of thermal and slow neutrons (i.e. their kinetic energies are relatively low), there are two dominant types of interactions: absorption and scattering. The attenuation of the neutron beam while travelling through the objects is, in general, a collective effect of these two processes; and for their visual representations radiography (NR, 2D image) and tomography (NT, 3D image) are appropriate methods. The depth of penetration and the probability of an interaction depend strongly on the energy-distribution of the incident neutron beam and the material of the object in its path. Neutrons are able to penetrate through several cm thick materials, so the inside of even a larger object can be investigated, too. A generally accepted condition is that the transmission should be between 2% and 98%, from which the corresponding thickness can be calculated as follows:

$$d_{\max} < \frac{-\ln(0.02)}{\mu^{tot}} = \frac{3.91}{\mu^{tot}}$$

$$d_{\min} > \frac{-\ln(0.98)}{\mu^{tot}} = \frac{0.02}{\mu^{tot}}$$

According to the basic idea of imaging, the object placed in the path of the neutron beam shadows on the neutron-sensitive screen, i.e. neutrons interacting with the object’s material will not impinge the screen (in practice, unfortunately, this is not necessarily true). The image (i.e. a contrast pattern) is developed by the different number of unattenuated neutrons arriving on each single pixel of the detector screen in a unit time.

In the mid-1930s, the first system to record neutron radiography pictures of was created by H. Kallman and E. Kuhn (Chankow 2012). In the 1950s, with the appearance of intense neutron sources (by developing research reactors), better quality pictures were recorded. The scientific and industrial applications of radiography reached a more intensive development phase when the detection of neutrons became more productive. Film detection had an ultimate role for tens of years, but with the appearance of digital techniques and better detectors it was supplanted in the 2000s. Today, besides traditional radiography, special imaging techniques (e.g. tomography, energy-selective imaging, use of polarized neutrons, grating-interference imaging) are becoming more common.

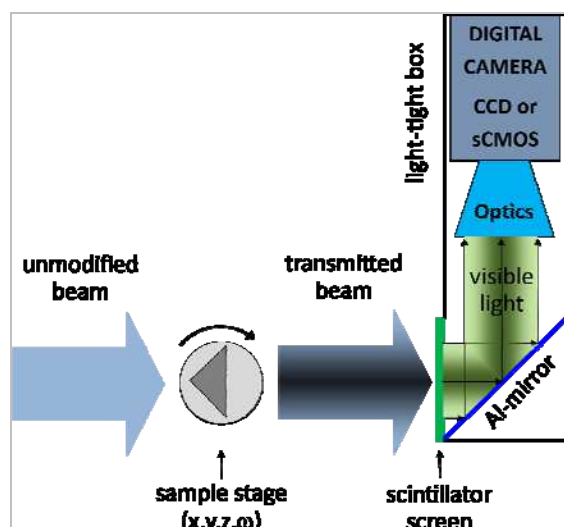


Fig. 3. Major components of a modern radiograph / tomograph

3. ábra: Egy modern radiográfiai/tomográfiai berendezés fő alkotórészei

Modern radiography/tomography setups (**Fig. 3.**) consist of a neutron sensitive, visible-light emitting scintillator screen, a mirror, optics, a digital camera and image processing software and hardware. Modern devices applying digital imaging have several advantages. Applying cold and thermal neutrons gives better detectability and good contrast for most materials. For better detection of neutrons scintillators with ZnS^6LiF and Gd-oxide are widespread. Creating an image is based on the different amount of visible light that is emitted by certain points of the scintillator screen. The emerging (usually green or blue) light is then directed towards the optical system (objective + digital camera) by a mirror set in 45° angle to the beam. More parallel beam geometry (increasing the so-called L/D ratio) improves the spatial resolution, even for parts of the object located opposite to the screen, on the expense of a longer exposure time. It means that using a beam with a large L/D-ratio the inherent resolution of the screen could be approached for a wider distance from it. Nowadays a routinely achievable spatial resolution is in the order of several tens of microns (Kaestner et al. 2016). The best spatial resolution reported in the literature is around $5 \mu\text{m}$ at the moment (Trtik et al. 2015, Trtik & Lehmann 2016). The light-sensitive CCD or sCMOS chip in the camera collects the incoming light in its pixels during the exposure, and after readout it provides a set of grayscale values, i.e. the intensity at each (x,y) pixel. The image processing software and hardware do the necessary calculations with the image treated as a data matrix. During data collection it is possible to follow the

processes in real time, dynamically, e.g. water absorption, by consecutive recording of snapshot images.

Advantages of digital imaging are the high sensitivity and productivity, the fast readout, the high frame rate and the outstanding linearity within a wide dynamic range. This way, an acceptable (but still improving) spatial resolution and digital information suitable for quantitative evaluation can be collected allowing the possibility of subsequent image processing, easy operation and data transfer, and possibility of tomographic image processing.

Comparison of neutron and X-ray imaging

Neutron imaging, similarly to X-ray imaging, is successfully applied in science and industry. Successful scientific applications in nuclear technology, materials research, wood and soil physics, geology-palaeontology and archaeology-cultural heritage are remarkable. In the industrial sector, non-destructive testing (welding, soldering and brazing; structural integrity and performance; adhesive connections), two-phase flow modelling, characterizing combustion engines and fuel cells are the most relevant topics.

When comparing X-ray and neutron imaging, the following facts has to be considered. The neutron attenuation coefficients of elements show rather large variations even between neighbouring elements, sometimes even up to orders of magnitudes, unlike with X-rays, where the attenuation coefficients increase monotonically and smoothly with the atomic number. The reason is (neglecting the details) that the neutrons interact with the atomic nucleus, whereas X-ray photons interact with the electrons of an atom. For neutrons, however, hydrogenous materials deliver high contrast, and many metals can easily be trans-illuminated. It can be beneficial in visualizing objects, including organic material (the beam attenuation is significant due to the hydrogen content), and for discriminating between elements with similar atomic numbers (which do not give appropriate contrast in X-ray radiography). For X-rays, light elements (e.g. organic materials) have low contrast, and heavy elements (e.g. metals) are difficult to trans-illuminate. This way, the complementary character of the two radiations can easily be understood. In addition, laboratory-based X-ray radiography systems are more easily accessible in many labs, while neutron-imaging facilities have been established only at a few dedicated institutions. It is also an important aspect that XR/XT could have much better spatial resolution than NR/NT (see **Fig. 4.**) due to the more localized light conversion of the scintillator screen.

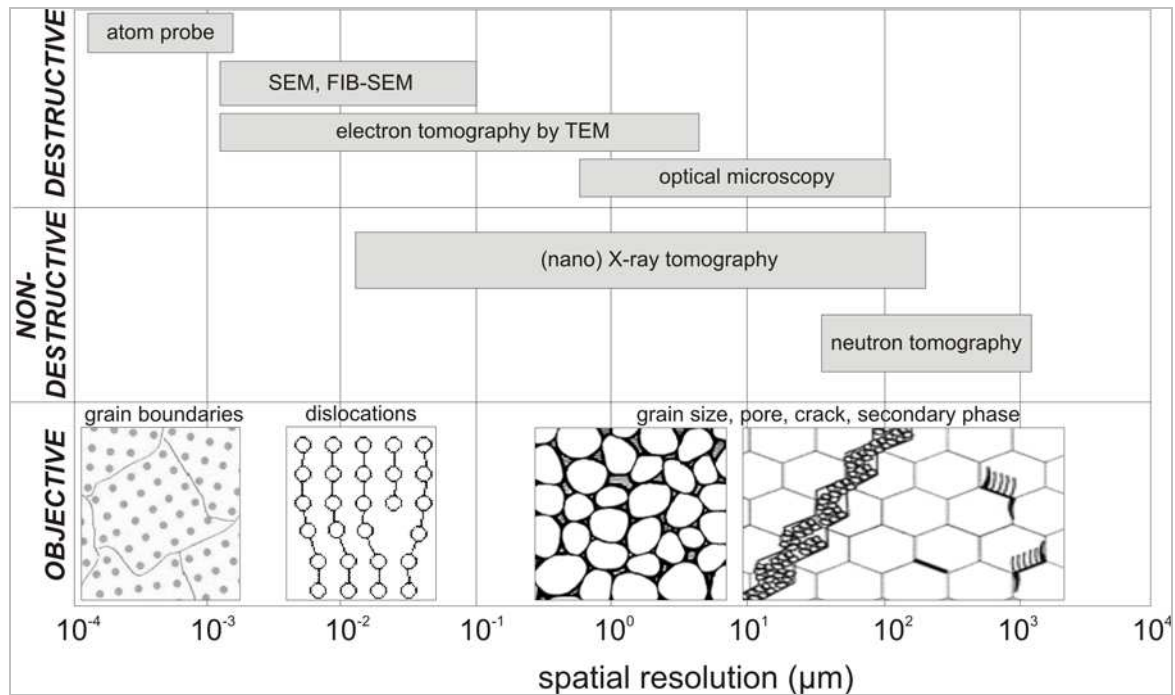


Fig. 4. Comparison of some methods for 3D imaging applied to material study (after Salvo et al. 2010)

4. ábra: Néhány, az anyagok 3D-s képalkotásában alkalmazott módszer összehasonlítása (Salvo et al. 2010 nyomán módosítva)

NR and NT facilities around the world

As it was mentioned above, there are a handful of dedicated state-of-the-art neutrons imaging facilities around the world. The most advanced “user facilities” are located in Europe (Germany,

Switzerland, Hungary), North America (US, Canada) and the Far East (Japan, Korea, China, Australia) as can be seen in **Fig. 1g. 5**. There are additional facilities in South Africa, Russia and Brazil as well, serving basically the local needs. For details see Lehmann et al. (2011).

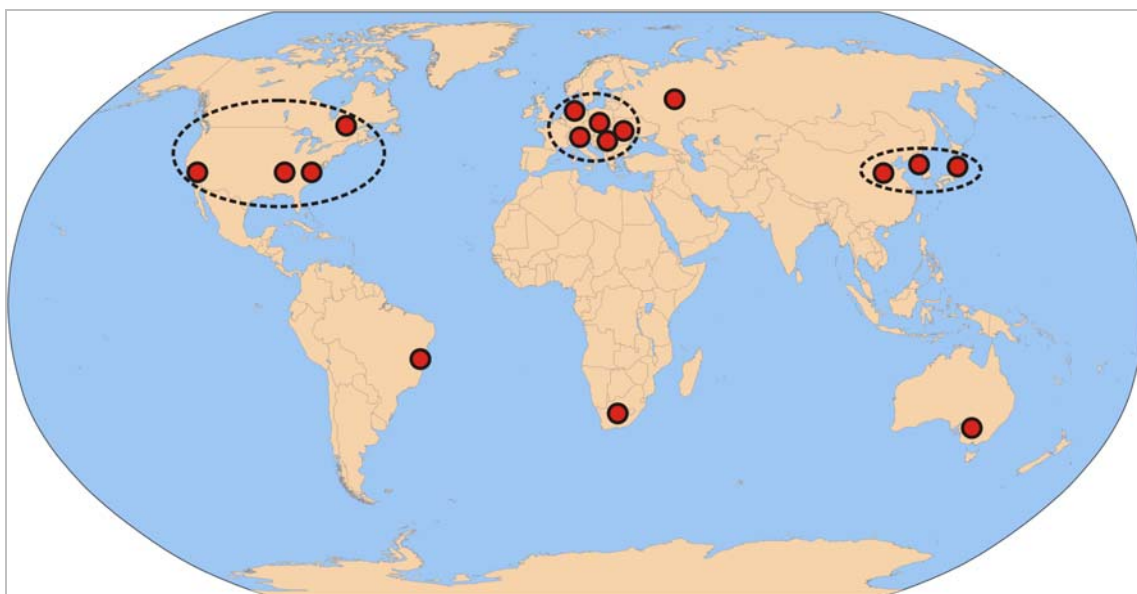


Fig. 5. State-of-the-art neutron imaging facilities in the world (data taken partly from Lehmann et al. 2011)

5. ábra: A világ legkorszerűbb neutronos képalkotási berendezései (az adatok forrása részben Lehmann et al. 2011)

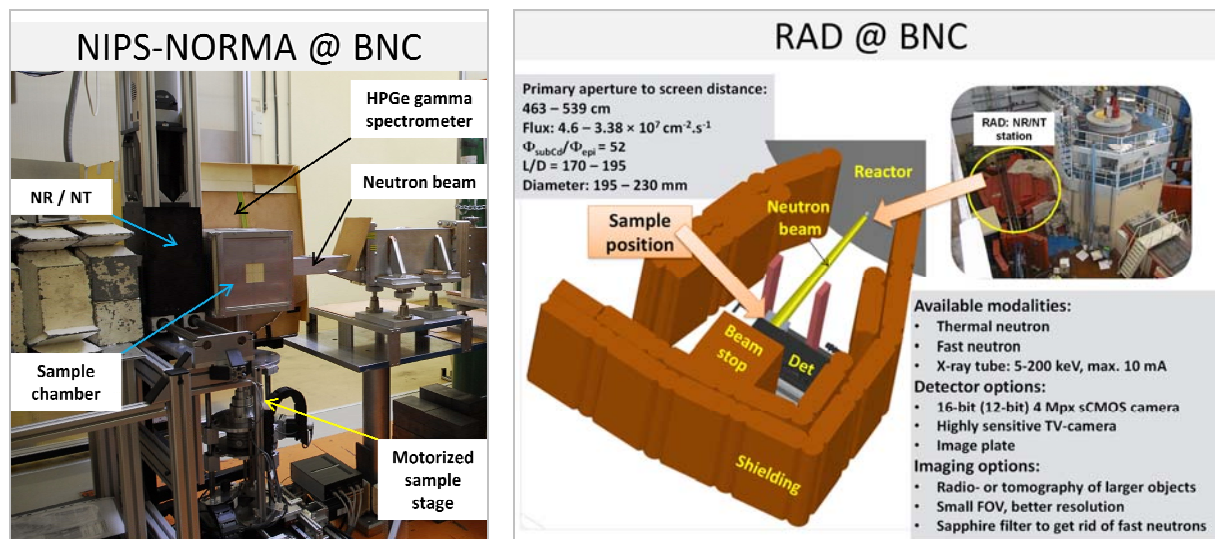


Fig. 6. The two neutron imaging stations at the Budapest Neutron Centre (BNC): (a) NIPS-NORMA station and (b) RAD station

6. ábra: A Budapesti Neutron Centrum (BNC) két neutronos képalkotási berendezése: (a) NIPS-NORMA mérőállomás és (b) RAD mérőállomás

The Hungarian neutron imaging facilities (NIPS-NORMA station and RAD station, see **Fig. Fig. 1 6**) are located at the Budapest Research Reactor. The two stations operate under the umbrella of the Budapest Neutron Centre (BNC), which serves as an entry point for users interested in such investigations. The RAD facility is intended to study larger objects with bimodal (neutron, X-ray) imaging, even in real-time. The NIPS-NORMA facility is for neutron imaging of smaller objects in combination with position-sensitive element analysis by Prompt Gamma Activation Imaging (PGAI).

Risk of adverse effects of the neutron exposure

Any objects put in a neutron beam for imaging will absorb a proportion of the traversing neutrons because this creates the shadow image in the detector. We must be however aware of the potential risk of exposures as a side-effect (Bertrand et al. 2015). Theoretically, the risk increases with longer neutron irradiation times and the use of more intense beams, resulting in transient radioactivity and possible alteration of the objects. During imaging experiment, absorption of a neutron in the atomic nuclei could generate radioactive isotopes which reaction is called activation. As the number of affected atoms is negligibly low, it has no macroscopic effect on the physical integrity of the object, neither on its composition. A few days of decay after the imaging experiments can therefore be necessary to get rid of the induced radioactivity in the object.

The alteration of the object could be recognized in form of e.g. visible (colour) or integrity (structural) changes. Any form of tangible damage, in turn, needs several orders of magnitude higher neutron fluence than used in a typical experiment, so on a routine basis no degradation is observed. If the level of the induced radioactivity is kept at a reasonable level, it will automatically guarantee that the radiation damage of the object is avoided.

If there are a priori information available about the elemental composition of the sample, calculation of the induced activity under the given circumstances could be assessed already at the feasibility check of an experiment (Kis et al. 2017). Then an upper limit of the irradiation time can be defined which keeps the activity level of radioisotopes within the objects below the legal exemption levels. Fortunately, the usual exposure times in imaging (minutes, hours) are well below these limits; therefore any item that has a radioactivity below the exemption levels (which could be different for different isotopes) are practically and legally considered as inactive material. These objects could be given back to the owner and can be used without any restriction. If the radioactivity level incidentally exceeds the exemption levels, the object should be kept at measurement site for a while to let the radioisotopes decay out, of course under conditions appropriate for valuable artefacts, if needed. Fortunately, for typical materials in cultural heritage studies the so-called half-life of most created radioisotopes is so short (less than some hours) that this safeguarding is not needed or does not exceed a few days.

Archaeometrical case studies

Theoretically, neutron radiographic and tomographic studies follow the same protocol (from the irradiation of the sample through the detection of the contrast image to the basic processing of the data). However, the main difference lies in the time needed for the measurement (some or hundreds of projections to be taken) and the subsequent image-processing procedure (e.g. beam-profile and detector noise correction, mathematical reconstruction of 3D images). Considering the archaeometric applications, sometimes it is not necessary to observe the complete 3D morphology of the object to interpret the data. However, observing the complete 3D structure of an artefact can help to understand the connections among the different (structural or functional) parts of a given object in many situations. For instance, radiographic images can be applied for investigation of the manufacturing process (e.g. casting of metal sculptures) but tomography is essential when complexity of the materials' distribution has to be demonstrated (e.g. corrosion state of an object for a conservation study, internal content of a closed/deformed object without damage).

Considering the material types of the neutron imaging studies in archaeometry, the most frequent objects are made of metal (especially bronze and iron). Lighter substances like stone, ceramic, glass, wood, bone, textile or leather are much less common. This phenomenon is probably due to (1) the emphasized role of metal objects in many archaeological contexts, (2) the usually higher contrast between fresh and corroded metallic phases compared to that in lighter materials or (3) the scale of textural features relevant in the identification of manufacturing techniques which is more appropriate for the investigation by neutrons (which is usually 50-500 μm for metals, while 1-30 μm for ceramics or glasses) (e.g. Jacobson et al. 2011).

Observing the topic of the archaeometric investigations made with neutron imaging techniques, the three main groups are (1) *technological studies* which analyze the details of the manufacturing method; (2) *functional studies* which determine the utilization of the objects by examination of the internal content (residues); and (3) *corrosion or conservation studies* which focus on the preservation state of the object. These will be discussed hereafter.

Technological studies

Details of the manufacturing process provide important information for archaeologists and restoration-specialists. Identification of the manufacturing technique is crucial since it can (1) be characteristic to the archaeological era (and

culture) and thus can be considered as an indirect dating method, or (2) simply characterize the development of handicraft in a less known era.

Among metals and alloys, the most common objects of radiographic studies are bronze (e.g. Lehmann 2006, Lehmann et al. 2010a, Ryzewski et al. 2013, Kiss et al. 2015, Agresti et al. 2016) and iron (e.g. Rant et al. 2005, Godfrey & Kockelmann 2011, Koleini et al. 2012, Rehren et al. 2013), but copper (Koleini et al. 2012, Figueiredo et al. 2016), tin, lead (Masalles et al. 2015), gold and silver objects have also been successfully investigated. In the case of metals (and alloys) the fundamental imaging problems are the identification of the forming technique (forging or casting) and the exploration of the complexity of composite objects (made with the combination of more materials besides metal). Evidence of cast manufacture (e.g. armatures and cores, cavities due to casting faults and porosity due to trapped gases) (Gravett 2011, Figueiredo et al. 2016, Mannes et al. 2014a) or forging (e.g. hammer marks, chisel cuts, weld lines and fibrous microstructures) in finished artefacts could be detected by radiography (e.g. Koleini et al. 2012, Rehren et al. 2013). Tracking of mounting artefacts from single or multiple components, and methods of joining (e.g. pins, studs, rivets, seams, casting-on and soldered joins) are also observable. Lehmann et al. (2005b) investigated a replica of the famous 'Heavens Plate of Nebra' and determined an adhesive layer fixing the gold layers on the base metal plate. The investigation of the complexity of objects (e.g. weapons) is an ideal task for the combined X-ray and neutron radiography / tomography, where both the metallic and the non-metallic parts can be studied in details. Composite offensive weapons (sword, scabbard) were investigated by Deschler-Erb et al. (2004), Mühlbauer et al. (2007) and Mannes et al. (2015) to visualize fine internal details. The X-ray images highlighted all metallic parts, including the ornamental inlays on the surface, while the neutron images focused on the wooden structure as well as the main metal parts. Due to the complementary imaging techniques, the entire structure of the scabbard consisting of fur, wood, leather, cord and bronze could be reconstructed (Mühlbauer et al. 2007).

Neutron and X-ray imaging of an Early Iron Age bronze object from the Hungarian National Museum (Hungary) supervised by G. Tarbay was investigated at the RAD imaging station of the Budapest Neutron Centre (Hungary). It was an Early Iron Age bronze shield found amongst other confiscated objects, which supposedly originated from the territory of the Balkans. A part of the object (**Fig. 7.**), where the rim and the adjacent layer is held together, was supposed to contain materials invisible from outside.

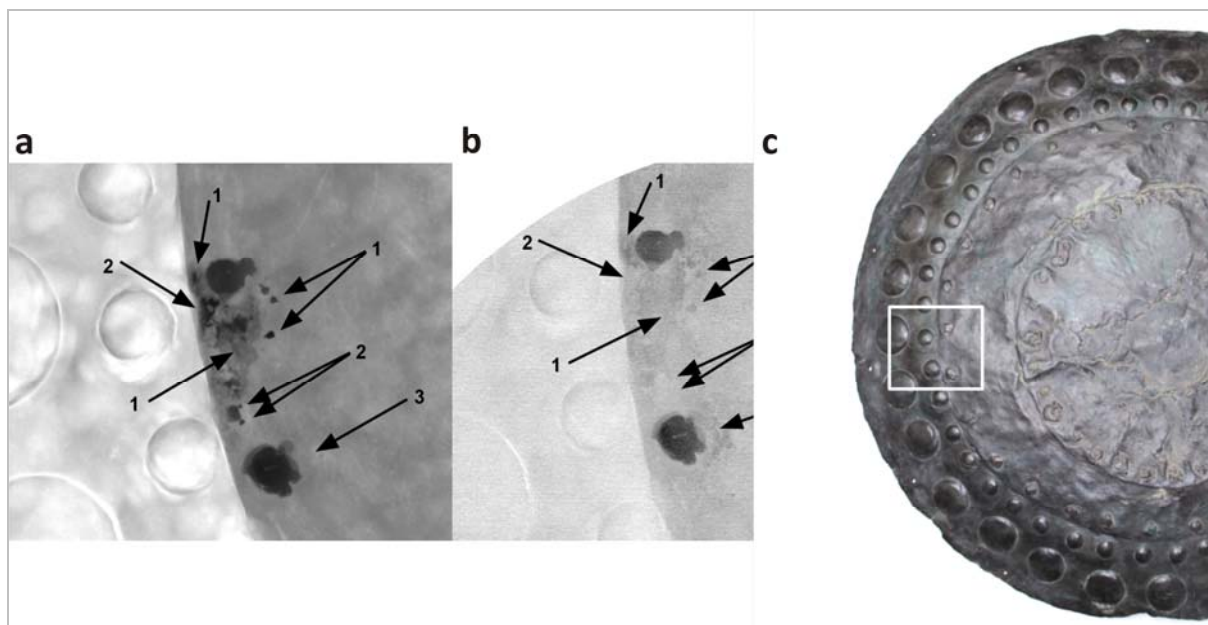


Fig. 7.: The (a) X-ray and (b) neutron transmission images of (c) a detail of a bronze object (shield?, Early Iron Age, Hungarian National Museum, Budapest, Hungary). See the interpretation of the numbered spots in the text.

7. ábra: Egy bronz tárgy (pajzsudor?, kora vaskor, Magyar Nemzeti Múzeum, Budapest) részletének (a) röntgen- és (b) neutrontranszmissziós felvételei. A számozott pontokra vonatkozó értelmezést lásd a szövegben.

Darker spots giving contrast in both the X-ray and the neutron images (arrows labelled by 1 in **Fig. 7.**) are presumably the broken-down parts of the rivets. Darker spots, which give contrast in the X-ray image, without giving contrast in the neutron image (arrows labelled by 2 in **Fig. 7.**), could be materials with higher atomic number (e.g. lead, which have high and low attenuation for X-rays and neutrons, respectively). A darker spot, which gives contrast in the neutron image, without giving contrast in the X-ray image (arrow labelled by 3 in **Fig. 7.**), could be organic material.

Mannes et al. (2015) presented an excellent case study investigating the complexity of an object, utilizing the advantages of the combined neutron and X-ray imaging. The analyzed object, a 15th century short sword found in lake Zug (Switzerland), is a composite of metal (e.g. blade, pommel, metallic ornaments of the hilt) and organic material (e.g. the wooden parts of the hilt, wooden disc concealed by the metal cap of the pommel), which are rather transparent for one type of radiation, while yielding at the same time high contrast for the other (see **Fig. 8.**). The organic material parts yield a very high contrast in the neutron image, while it is barely visible in the X-ray image. Larger metal pieces, such as the tang, the central metal piece of the hilt, as well as the metal pins connecting grip and guard are visible in both the XT and the NT images.

A lot of strong reconstruction artefacts appear in the X-ray CT slices as a result of the dominant metal parts, caused by the signal from the metal outshining the signal from the organic parts. As a consequence the wooden structure cannot be reconstructed in the images. Nevertheless, the distribution and position of the small metallic ornaments can solely be determined with help of the X-ray data.

In the case of ceramics, it is a very important question how the pottery body was built up. Differentiation among the primary forming techniques (e.g. drawing, coiling, slab building, molding, throwing) can be essential in certain archaeological contexts. The mechanical stress put on the plastic raw material can be tracked in the texture of the fired final product. The criteria for identifying the primary forming techniques were established by Rye (Rye 1977, 1981), and are based on the orientation of voids and elongated temper particles (see Berg 2008, 2009 for a detailed discussion). In most of the investigated ceramic assemblages, identification of the forming technique was possible (Magrill & Middleton 2001, 2004; Berg 2008, 2011). Similarly to the metal artefacts, mounting of attachment (e.g. spouts, handles) can be investigated (Berg 2011).



Fig. 8. 3D-visualisation of the combined X-ray and neutron CT data sets of a short sword (Zug, 15th c., Switzerland); information of the small metal pieces such as ornaments pins and nails originate from the X-ray CT; the wooden parts and larger metal parts originate from the neutron CT. (from Mannes et al. (2015); a YouTube video is accessible, too: NIAG - Neutron Imaging and Activation Group 2015)

8. ábra: Egy rövid kard (Zug, 15. század, Svájc) kombinált, röntgen és neutron CT méréséből készített 3D-s megjelenítés. A röntgentomográfiai mérés szolgáltatott információt a kisebb fém elemekről (pl. díszítések, tűk, szögek), míg a neutrontomográfiai mérés a fa és a nagyobb méretű fém részeket azonosította. (kép forrásai: Mannes et al. 2015; a NIAG-Neutron Imaging and Activation Group 2015 videója a YouTube-on)

It is important to note that due to the average grain size of ceramics (besides clay particles, 15–2000 µm), spatial resolution of X-ray imaging is more appropriate for their study than neutron imaging (Jacobson et al. 2011). In addition to the above mentioned points, in relation to the technological aspects of the *chaîne opératoire* approach, XR can also help with the characterization of clay fabrics and this can provide information on the provenance (NR: Latini et al. 2013, XR: Berg 2011). Repairs and breaks invisible to the naked eye can be also identified with confidence. However, identification of secondary forming techniques and surface treatments is not possible. One can see well the glaze of the pottery as well.

An example of neutron and X-ray imaging of ancient ceramics (a ceramic pot from Budakalász, Hungary from the 7th century AD), in the form of a neutron transmission tomographic image, can be seen in **Fig. 9a**. The object is made up of original ceramic sherds and a modern complementary material (gypsum) for the missing parts. As one can see the different parts of the pottery can easily be separated based on their grayscale values. During the rendering of the 3D dataset there is a possibility to show just that range of the grayscale values which is interesting for the researcher. For example, in **Fig. 9b** parts with higher neutron attenuation values are visualized. This image shows the gluing material between the fragments, the tiny grain-like material in the body of the clay, and some gypsum. A vertical cut of the X-ray transmission image of the pottery can be seen in **Fig. 9c**. This image shows the different structures of the original clay and the modern gypsum. In **Fig. 9d** only the higher attenuation value parts of the materials are shown. The gluing material is not visible because it is a high H-containing material, which gives negligible contrast for X-rays. The more dense parts, however, are more or less clearly seen.

In the case of glasses, the detection of defects, inhomogeneities or voids can help to interpret the melting and fashioning processes (Fiori et al. 2006). Internal structure of artefacts made of other materials like stone (Jacobson et al. 2011), wood (Osterloh et al. 2008, 2015) or bone (Mišta et al. 2016) can also be investigated. During NR/NT of wood, the resulting images show even the annual rings in the wood, not to be mistaken with the circular rings artificially produced during the tomography reconstruction process (Masalles et al. 2015). These authors identified the internal wood core of a lead sculpture to be pinewood which was carved out of a block of 3 different vertical planks gluing together. It was due to that some straight joints could be spotted at different heights in the horizontal tomograms all through the sculpture, thanks to the change of direction of the concentric wood structure, creating the vertical joints visible in the tomograms. Wavy carving marks can be seen on the wood sculpture by NR and NT, proving the carving with gouges. Chips of wood are trapped behind the lead sheet and in elbows.

Utilization and 'inside' studies

In this chapter, intended use of the artefacts, or the role of 'hidden content' within the objects is discussed. In many cases this 'content' cannot be considered as evidence on the real utilization of the finds but rather gives information on their underlying (e.g. religious, ritual) meaning/role. Direct utilization studies focus on the content of closed vessels or other containers (e.g. Stanojev Pereira et al. 2013, Abraham et al. 2014).

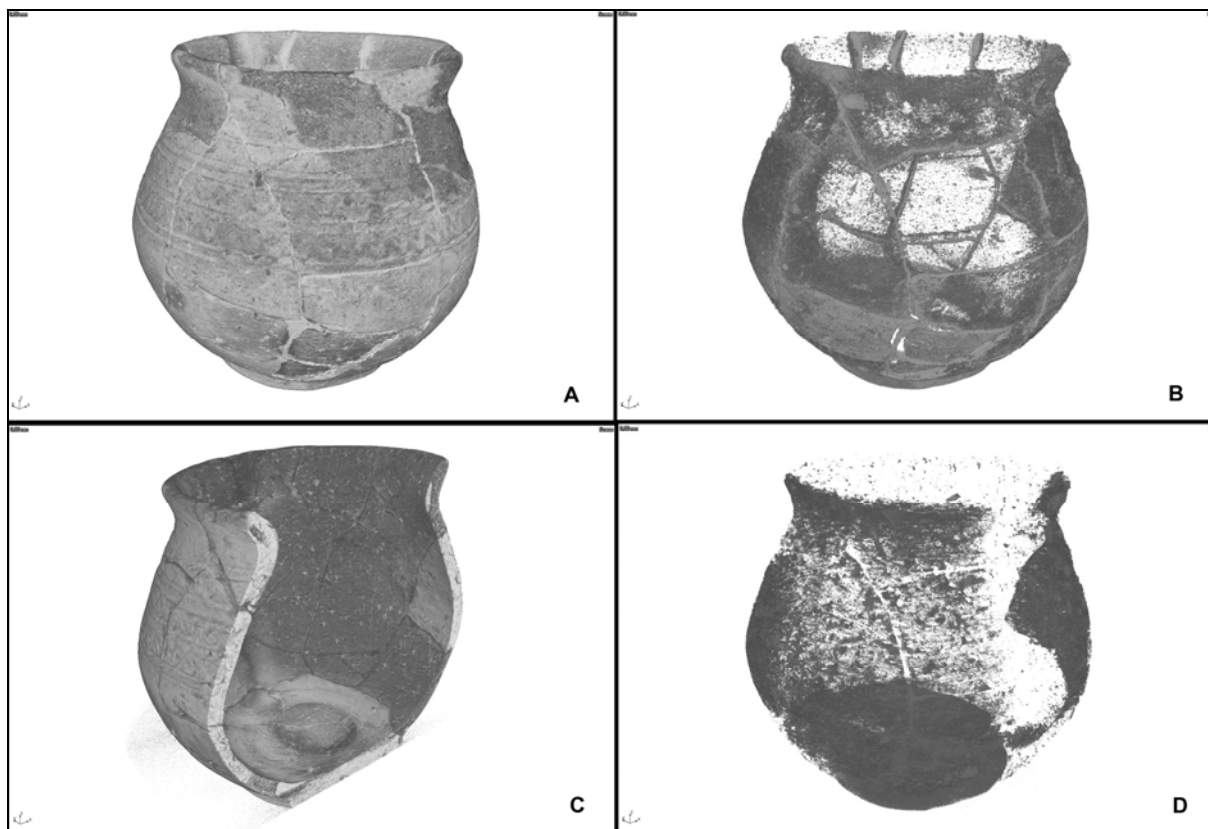


Fig. 9. (a-b) The neutron and (c-d) X-ray transmission tomographic images of an Early Mediaeval pottery

9. ábra: Egy régészeti kerámia (Budakalász, 7. század) (a-b) neutron- és (c-d) röntgentranszmissziós felvételei

Indirect or 'hidden content' studies deal with internal materials of objects which originally were made to be sealed and never to be opened up. These can be hollow sculptures (e.g. Mannes et al. 2014b) or sacred installations, like an altar table in Fribourg (Switzerland) investigated by (Mannes et al. 2014a). It was proved to contain three objects as embedded reliquary. The neutron transmission images showed that the objects show contrast and high attenuation, while they were almost invisible in the X-ray image. It was assumed that they were organic material, such as bone fragments.

A detailed study of a sealed container, an Egyptian sealed pottery (Abraham et al. 2014) successfully represents how imaging techniques can help to understand the usage of a certain object. The pottery was thought to be of some importance, directly linked with the funeral ritual of a pharaoh. This is not a canopy vase, containing viscera of the dead body. It was a hypothesis that the pottery was related with the offerings of food to the dead during the pharaoh's funerals (Fig. 10a). Non-destructive THz computed tomography (Fig. 10b) revealed the presence of a mobile and deformable content. XR (Fig. 10c) and NR (Fig. 10d) visualized the fabrication process and conservation of the pottery more precisely, i.e. the presence of many cracks

and damages could be detected in the red clay body. NT determined the sealing method of the jar (lower string-like substrate (linen ball?) and upper clay stopper) and the finer structure of the inner content (organic matter, germinated seeds?).

An example to of an investigation of 'hidden content' of a composite object, a bronze Buddha statue (statue (Buddha Sakyamuni from Bhumisparśa Mudra, West Tibet, 14th-15th c., height 17.1 cm, largest diameter 13.3 cm) is presented by Lehmann et al. (2010b). The filling of the statue is very individual in terms of structure and composition. It has a wooden stick in the middle, which is surrounded by a rolled textile or paper layer and fixed with a metal wire. Flowers or other plants with buds have been filled in the lower part of the sculpture (it is less transparent for neutrons close to the bottom). The sealing plate (wax, resin or gemstone) is more or less absorbent for neutrons. The NR and NT investigations proved that the Buddha statue contains the religious organic articles (central pole with the religious text paper scrolls wrapped around it) essential for a genuine, sanctified Tibetan Buddhist statue. This visualization clearly proves the genuineness of the statue.

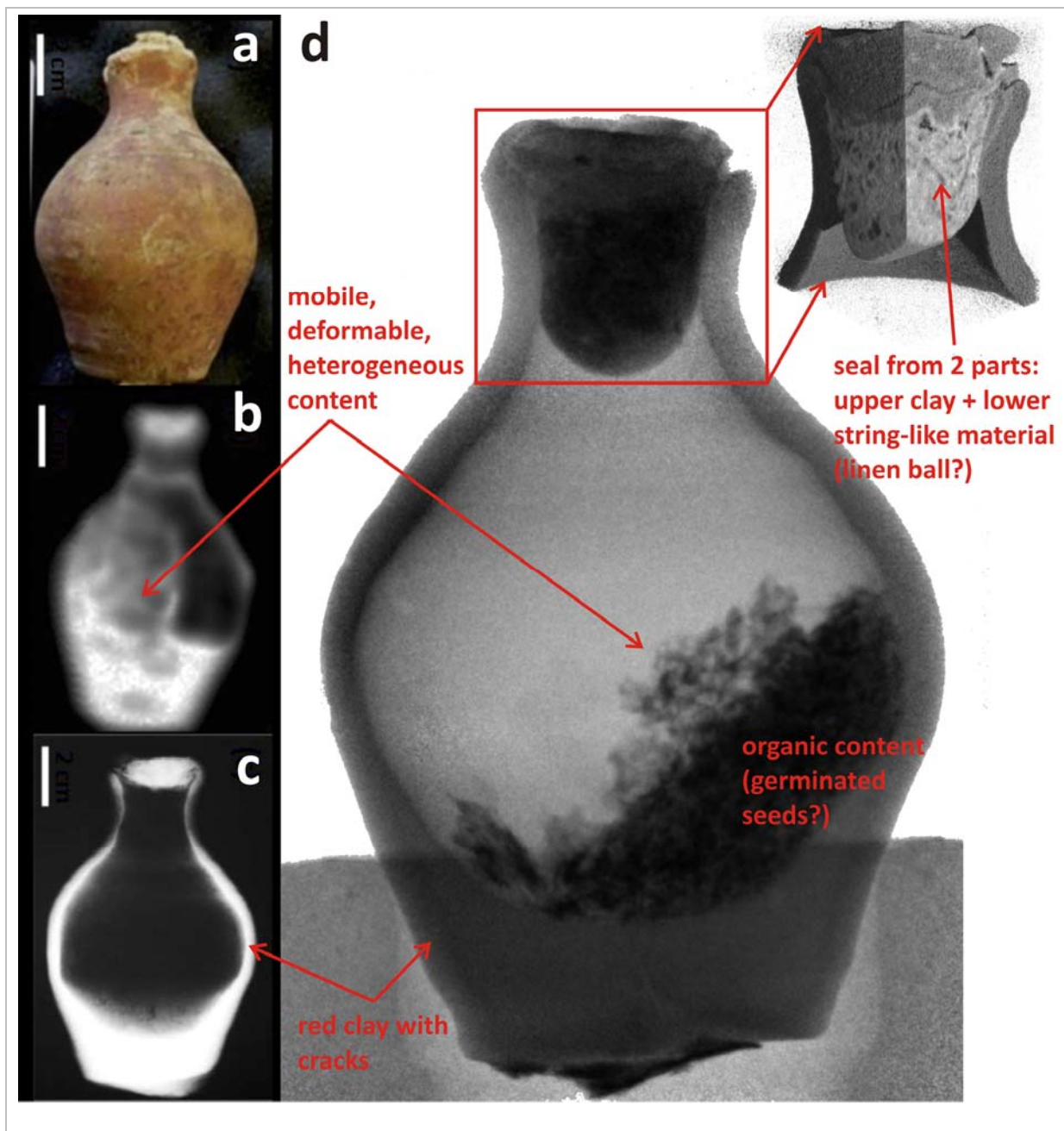


Fig. 10. Imaging study of a closed pottery (15th c. BC, Eighteenth Dynasty Egyptian sealed bottle stored at the Museum of Aquitaine, Bordeaux, France; size: 97 mm×64 mm, scale bar 2 cm). (a) photograph, (b) terahertz transmission image, (c) X-ray radiograph of the whole vessel and (d) neutron radiograph of the vessel and its sealed neck (adapted from Abraham et al. 2014).

10. ábra: Egy lezárt edény (18. dinasztiai egyptomi lepecsételt edény az i.e. 15. századból, Aquitániai Múzeum, Bordeaux, Franciaország; mérete: 97 mm x 64 mm, méretlépték 2 cm) képalkotási esettanulmánya. A teljes edény (a) fényképe, (b) terahertz transzmissziós felvétele, (c) röntgenradiográfiai felvétele, illetve (d) a teljes edény és a nyakrész neutronradiográfiai felvétele (Abraham et al. 2014 nyomán).

Corrosion and conservation studies

The two main topics of such investigations are 'diagnostic' and 'testing studies'. Diagnostic studies focus on the preservation state of artefacts (e.g. is there still original material under the corrosion layer?) (Casali 2006) and the metallic

element distribution (Watkinson et al. 2014). Pilot studies model the behaviour of the material under different environmental conditions (e.g. temperature, humidity, pH, pressure, luminosity) and time spans, and also its reaction with conservation preservatives.

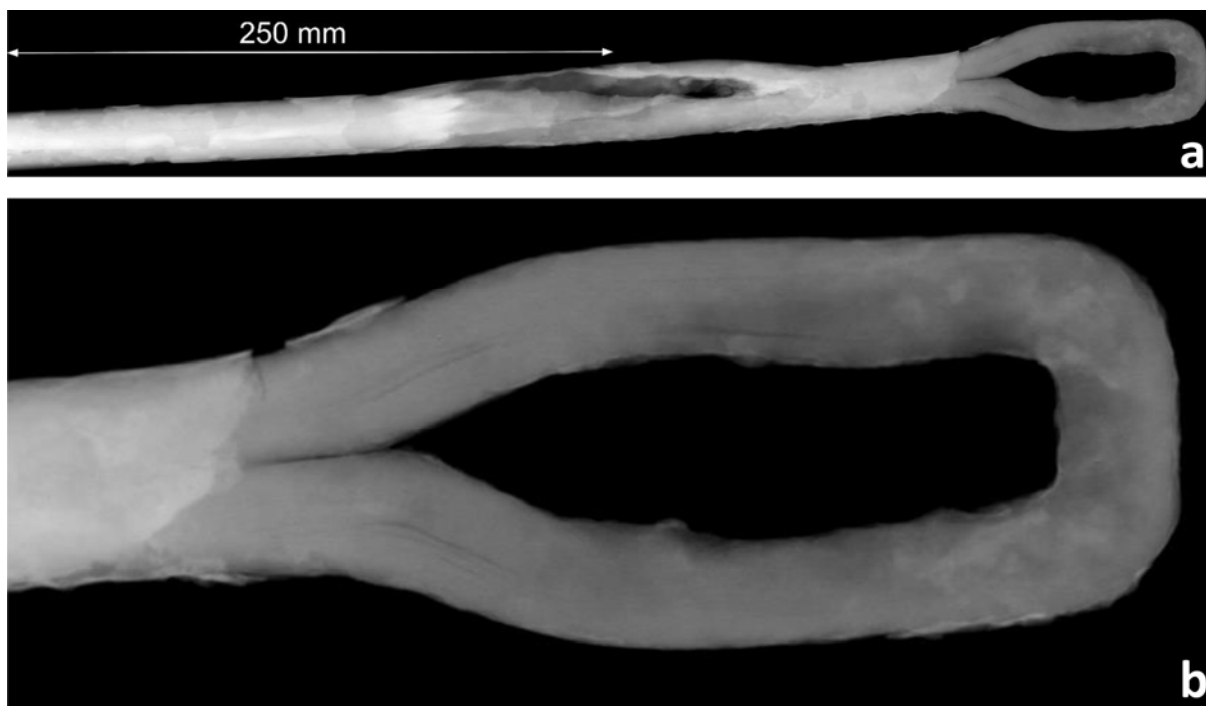


Fig. 11. Neutron imaging study of a wrought iron tie-rod (Milan Cathedral, Italy), (a) The image of the long rod created by as a mosaic of overlapping tiles shows a damaged part and gives some hints about the fabrication technique, (b) the elongated cracks in the material of the long rod are well recognizable.

11. ábra: Egy megmunkált vasrúd (Milánói Dóm, Olaszország) neutronos képalkotási tanulmánya. (a) A mozaikszerűen egymásra lapolt felvételekből készített képen jól azonosítható a hosszú rúd sérült része, illetve a megmunkálás néhány jellemzője is. (b) A rúdban a megnyúlás irányában kialakult, elnyújtott repedések figyelhetők meg.

Metal corrosion is well seen in the radiographic image because the items become less dense and differently textured where corroded, and the corrosion products may diffuse outwards around the object or into the surrounding soil. On the other hand, the neutron attenuation coefficient may decrease due to the presence of oxygen, or increase due to the hydroxyl-groups, relative to the base alloy. In particular this applies to ferrous alloys, which corrode differently from other metals (often a fuzzy halo forms around a more solid core, which can still reveal the shape of the original object in the radiograph).

Masalles et al. (2015) investigated the extension of the corrosion and established the recommendations for the future conservation procedure of a lead sculpture. The wall of the statue contained different lead sheets, nails and some wood grains. Corrosion was visible in NR and NT images, even the surface texture of the corrosion product (lead carbonate) layers from the inside could be seen. These layers appear as fine white bands attached to the inside of the lead sheets. The thorough analysis of the tomographic images can help to obtain an accurate mapping of the areas affected by carbonation and to estimate the percentage of the total internal lead

surface affected (about 10-15%). The thicknesses of both the sound lead (1.5 - 2.5 mm depending on the degree of hammering) and the thicker corrosion product layers (0.4 - 20 mm) could be reliably measured. Based on these studies, a better understanding of lead carbonation dynamics became possible. It is clear in the images that the lead sheets begin to show symptoms of plastic deformation only when the growth of the carbonate layer has reduced the thickness of the sound lead to approximately 25%. Corrosion started behind the lead surface from its creation, and with every rise of relative humidity a new fine layer has grown on the interface with the sound lead.

Di Martino et al. (2016) investigated medieval iron nails and structural elements of buildings to understand their corrosion mechanisms and preservation states. It is fundamental, especially in the case of supporting structures, where the continuous mechanical stress enhances the evolution of weakening areas and corrosion spots. A subsequent study, supervised by Di Martino and realized at the RAD imaging station of the Budapest Neutron Center (Hungary), investigated the tie-rods of the Milan Cathedral (Italy) (**Fig. 11.**) in the framework of the IPERION CH project. The

iron tie-rods were applied outside of the Cathedral as reinforcement against sideways forces in the cathedral's walls. The exposition to atmospheric agents was the main reason for their replacement. Subsequent investigation of their damages, the deeper material characterization and identification of local defects, was carried out by neutron imaging to complete former studies (metallographic and hardness tests) which revealed extremely heterogeneous structure of the rods. Thermal neutron imaging of long tie-rods and a large iron slab was performed. In **Fig. 11a**, a highly-damaged part of a rod is shown. The corroded parts are separated from each other showing how they were originally assembled. It gives some hints about the fabrication technique, and the way how other rods could principally be attacked by corrosion. The spalling surface layers visible to the naked eye and neutron imaging are mixtures of corrosion products and painting materials. In **Fig. 11b** the elongated cracks in the material of the long rod are well recognizable. These cracks were not visible to the naked eye. The path of the voids follows the curvature of the iron body. It hints that the tensile stress on this part of the tie-rod could have been high enough to considerably weaken the strength of the material.

Lehmann et al. (2005a) observed by means of NR/NT the conservation effect of different oils, waxes, natural and synthetic resins, for the stability-enhancement of degraded wood samples. Due to the high sensitivity of neutrons in detecting hydrogen-containing materials, the visualization of the distribution of the most common conservation preservatives can be obtained by NR with a good spatial resolution. A variety of solvent mixtures (Paraloid B-72 combined with different solvents) was applied to coniferous wood samples and with their investigations the uptake and loss processes were determined, and the 2D-distribution over a period of about 20 hours. The resin uptake depends strongly on the solvent, as well on the proportion of the resin in the mix. The best mixture-composition is where the largest proportion of the resin is retained and its distribution seems to be the most homogeneous.

Prudêncio et al. (2012) applied NT to visualize the inner structure of ancient Portuguese glazed tiles undergoing conservation treatments. To evaluate the efficiency of two different methods of treatment (brushing and immersion in solution), the distribution of the consolidant Paraloid B-72 inside tiles was investigated. The results confirmed that NT is indeed a useful tool for visualization of the inner structure of ancient glazed tiles, to assess penetration depth of consolidant and its distribution inside the tile. Brushing with a solution of 10% Paraloid B-72 in acetone appears to be more efficient conservation technique than immersion.

NT showed a greater and more uniform retention of resin inside the tile if the brush is used to apply the consolidant, to increase the cohesion of the object. Thus, brushing appears to be the most appropriate way to apply the consolidant in order to improve structural strength in a homogeneous way through ancient glazed tiles, especially undergone serious degradation (exfoliation).

Conclusions

Neutron imaging is a powerful tool that can be used in archaeometry, whenever the presence, shape and arrangement of organic contents, wrapped in metal or less-heavy matrix, needs to be investigated in situ and in a non-invasive way. Other archaeological materials (e.g. stone, ceramic, glass) can be visualized by this method less effectively. Case studies applying both X-ray and neutron imaging methods confirm their implied complementary nature. The data sets acquired with the two radiation types, when evaluated together, are more useful than the individual subsets. While organic materials (e.g. wood, other plants and textile) yield a very high contrast in the neutron image, they are barely visible in X-ray images. In contrast, metal artefacts show much higher transparency in neutron images, while they give a high contrast for X-rays.

The experimental effort for radiography and tomography is relatively moderate, which makes possible tests with larger series of artefacts. Objects of dimensions up to 20-30 cm can be observed in one single frame; larger objects can be studied in tile mode, by merging images taken with different sample offsets. The ultimate limitation of the object size comes from the sample thickness and the attenuation of the contained materials. Starting with simple transmission images, it can be decided on a case-by-case basis whether a more time-demanding tomography run should and could be completed.

Based on the abovementioned arguments it can be concluded that imaging techniques found their valuable role in the wide (and continuously expanding) methodological repertoire of archaeometry.

Acknowledgements

Neutron and X-ray imaging studies of the iron tie rods of the Milan Cathedral (Italy) supervised by Daniela Di Martino (Università Milano-Bicocca) were completed in the framework of the IPERION CH project, in collaboration with the Politecnico di Milano. IPERION CH is a project funded by the European Commission, H2020-INFRAIA-2014-2015, under Grant No. 654028.

References

ABRAHAM, E., BESSOU, M., ZIÉGLÉ, A., HERVÉ, M.-C., SZENTMIKLÓSI, L., KASZTOVSZKY, ZS., KIS, Z.,

- & MENU, M. (2014): Terahertz, X-ray and neutron computed tomography of an Eighteenth Dynasty Egyptian sealed pottery. *Applied Physics A* **117** 963–972.
- AGRESTI, J., OSTICIOLI, I., GUIDOTTI, M.C., KARDJILOV, N., & SIANO, S. (2016): Non-invasive archaeometallurgical approach to the investigations of bronze figurines using neutron, laser, and X-ray techniques. *Microchemical Journal* **124** 765–774.
- DE BEER, F.C., BOTHA, H., FERG, E., GRUNDLINGH, R., & SMITH, A. (2009): Archaeology benefits from neutron tomography investigations in South Africa. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **605** 167–170.
- BERG, I. (2008): Looking through pots: recent advances in ceramics X-radiography. *Journal of Archaeological Science* **35** 1177–1188.
- BERG, I. (2009): X-radiography of Knossian Bronze age Vessels: Assessing our knowledge of primary forming techniques. *Annual of the British School at Athens* **104** 137–173.
- BERG, I. (2011): Exploring the Chaîne Operatoire of Ceramics through X-radiography. In: SCARCELLA, S. (ed.) *Archaeological Ceramics: A Review of Current Research*. Archaeopress. BAR International Series **S 2193**. Oxford, 57–63.
- BERGER, D., HUNGER, K., BOLLIGER-SCHREYER, S., GROLIMUND, D., HARTMANN, S., HOVIND, J., MÜLLER, F., LEHMANN, E.H., VONTOBEL, P., & ORLE, M.W. (2013): New insights into early bronze age damascene technique north of the alps. *The Antiquaries Journal* **93** 25–53.
- BERTRAND, L., SCHÖEDER, S., ANGLOS, D., BREESE, M.B.H., JANSSENS, K., MOINI, M., & SIMON, A. (2015): Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials. *Trends in Analytical Chemistry* **66** 128–145.
- BOON, J.J., HENDRICKX, R., EIJKEL, G., CERJAK, I., KAESTNER, A., & FERREIRA, E.S.B. (2015): Neutron radiography for the study of water uptake in painting canvases and preparation layers. *Applied Physics A* **121** 837–847.
- CASALI, F. (2006): Chapter 2 X-ray and neutron digital radiography and computed tomography for cultural heritage. *Physical Techniques in the Study of Art. Archaeology and Cultural Heritage* **1** 41–123.
- CHANKOW, N. (2012): Neutron Radiography. In: Omar, M. (ed.) *Nondestructive Testing Methods and New Applications*. InTech, Rijeka, 73–100
- DESCHLER-ERB, E., LEHMANN, E.H., PERNET, L., VONTOBEL, P., & HARTMANN, S. (2004): The complementary use of neutrons and X-rays for the non-destructive investigation of archaeological objects from Swiss collections. *Archaeometry* **46** 647–661.
- DI MARTINO, D., PERELLI CIPPO, E., UDA, I., RICCARDI, M.P., LORENZI, R., SCHERILLO, A., MORGANO, M., CUCINI, C., & GORINI, G. (2016): Disclosing mineralogical phases in medioeval iron nails by non-destructive neutron techniques. *Archaeological and Anthropological Sciences*, **8** 1–8.
- FIGUEIREDO, E., PEREIRA, M.A.S., LOPES, F., MARQUES, J.G., SANTOS, J.P., ARAÚJO, M.F., SILVA, R.J.C., & SENNA-MARTINEZ, J.C. (2016): Investigating Early/Middle Bronze Age copper and bronze axes by micro X-ray fluorescence spectrometry and neutron imaging techniques. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **122** 15–22.
- FIORI, F., GIUNTA, G., HILGER, A., KARDJILOV, N., & RUSTICHELLI, F. (2006): Non-destructive characterization of archaeological glasses by neutron tomography. *Physica B: Condensed Matter* **385–386, Part 2** 1206–1208.
- GODFREY, E., & KOCKELMANN, W. (2011): Neutron-Based Analytical Methods for the Non-Invasive Characterisation of Iron Artefacts. In: Turbanti-Memmi, I. (ed.) *Proceedings of the 37th International Symposium on Archaeometry*, 13th - 16th May 2008, Siena, Italy. Springer, Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 585–590.
- GRAVETT, V.F. (2011): A critical analysis of selected Egyptian bronze artefacts in the National Cultural History Museum (NCHM)., <http://uir.unisa.ac.za/handle/10500/4745?show=full>, (2011).
- JACOBSON, L., BEER, F.C. DE, & NSHIMIRIMANA, R. (2011): Tomography imaging of South African archaeological and heritage stone and pottery objects. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **651** 240–243.
- KAESTNER, A.P., TRTIK, P., ZAREBANADKOUKI, M., KAZANTSEV, D., SNEHOTA, M., DOBSON, K.J., & LEHMANN, E.H. (2016): Recent developments in neutron imaging with \hack\newline applications for porous media research. *Solid Earth* **7** 1281–1292.
- KIS, Z., SZENTMIKLÓSI, L., SCHULZE, R., & ABRAHAM, E. (2017): Prompt Gamma Activation Imaging (PGAI). In: Kardjilov, N. and Festa, G. (eds.) *Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage*. Springer International Publishing, Switzerland, 303–320.
- KISS, V., FISCHL, K.P., HORVATH, E., KALI, G., KASZTOVSZKY, Z., KIS, Z., MAROTI, B., & SZABO, G. (2015): Non-destructive analyses of bronze artefacts from Bronze Age Hungary using neutron-

based methods. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** 685–693.

KOLEINI, F., BEER, F. DE, SCHOEMAN, M.H.A., PIKIRAYI, I., CHIRIKUR, S., NOTHNAGEL, G., & RADEBE, J.M. (2012): Efficiency of neutron tomography in visualizing the internal structure of metal artefacts from Mapungubwe museum collection with the aim of conservation. *Journal of Cultural Heritage* **13** 246–253.

VAN LANGH, R., JAMES, J., BURCA, G., KOCKELMANN, W., ZHANG, S.Y., LEHMANN, E., ESTERMANN, M., & PAPPOT, A. (2011): New insights into alloy compositions: studying Renaissance bronze statuettes by combined neutron imaging and neutron diffraction techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** 949–958.

VAN LANGH, R., LEHMANN, E., HARTMANN, S., KAESTNER, A., & SCHOLTEN, F. (2009): The study of bronze statuettes with the help of neutron-imaging techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395** 1949–1959.

LATINI, R.M., BELLIDO, A.V.B., VINAGRE FILHO, U.M., SOUZA, M.I.S., LIMA, I., OLIVEIRA, D.F., & LOPES, R.T. (2013): Archaeometric studies by neutron, x-ray radiography and microCT. *AIP Conference Proceedings* AIP Publishing, Sao Paolo **1529** 49–51.

LEHMANN, E., HARTMANN, S., & WYER, P. (2005): (a): Neutron radiography as visualization and quantification method for conservation measures of wood firmness enhancement. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **542** 87–94.

LEHMANN, E.H. (2006): Scientific Reviews: Using Neutron Imaging Methods for Non-Invasive Investigation of Museum Objects. *Neutron News* **17** 22–29.

LEHMANN, E.H., DESCHLER-ERB, E., & FORD, A. (2010): (a): Neutron tomography as a valuable tool for the non-destructive analysis of historical bronze sculptures. *Archaeometry* **52** 272–285.

LEHMANN, E.H., HARTMANN, S., & SPEIDEL, M.O. (2010): (b): Investigation of the content of ancient Tibetan metallic Buddha statues by means of neutron imaging methods. *Archaeometry* **52** 416–428.

LEHMANN, E.H., VONTOBEL, P., DESCHLER-ERB, E., & SOARES, M. (2005): (b): Non-invasive studies of objects from cultural heritage. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **542** 68–75.

LEHMANN, E.H., VONTOBEL, P., FREI, G., KUEHNE, G., & KAESTNER, A. (2011): How to organize a

neutron imaging user lab? 13 years of experience at PSI, {CH}. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* **651** 1–5.

MAGRILL, P., & MIDDLETON, A. (2001): Did the potter's wheel go out of use in Late Bronze Age Palestine? *Antiquity* **75** 137–144.

MAGRILL, P., & MIDDLETON, A. (2004): Late Bronze Age Pottery Technology: Cave 4034 Revisited. In: Ussishkin, D. (ed.) *The Renewed and Archaeological Excavations at Lachish (1973–1994)*. Tel Aviv, Institute of Archaeology, 2514–2549.

MANNES, D., BENOÎT, C., HEINZELMANN, D., & LEHMANN, E. (2014): (a): Beyond the Visible: Combined Neutron and X-ray Imaging of an Altar Stone from the Former Augustinian Church in Fribourg, Switzerland. *Archaeometry* **56** 717–727.

MANNES, D., LEHMANN, E., MASALLES, A., SCHMIDT-OTT, K., v PRZYCHOWSKI, A., SCHAEPPI, K., SCHMID, F., PEETERMANS, S., & HUNGER, K. (2014): (b): The study of cultural heritage relevant objects by means of neutron imaging techniques. *Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring* **56** 137–141.

MANNES, D., SCHMID, F., FREY, J., SCHMIDT-OTT, K., & LEHMANN, E. (2015): Combined Neutron and X-ray Imaging for Non-invasive Investigations of Cultural Heritage Objects. *Physics Procedia* **69** 653–660.

MASALLES, A., LEHMANN, E., & MANNES, D. (2015): Non-destructive Investigation of “The Violinist” a Lead Sculpture by Pablo Gargallo, Using the Neutron Imaging Facility NEUTRA in the Paul Scherrer Institute. *Physics Procedia* **69** 636–645.

MÍŠTA, E.A., MILCZAREK, J.J., TULIK, P., & FIJAŁ-KIREJCZYK, I.M. (2016): X-ray and neutron radiography studies of archeological objects. In: Jabłoński, R. and Brezina, T. (eds.) *Advanced Mechatronics Solutions*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 187–192.

MÜHLBAUER, M., CALZADA, E., HAAS-GEHARD, B., GEBHARD, R., LORENZ, K., SCHILLINGER, B., & SZULZ, M. (2007): Investigation of an early medieval sword by neutron tomography at ANTARES. In: *Annual Report 2006 - Institute for Experimental Physics E21*, Technische Universität München. Garching, Munich, Germany. 30–31.

OSTERLOH, K., BELLON, C., HOHENDORF, S., KOLKOORI, S., WROBEL, N., NUSSER, A., FREITAG, M., BÜCHERL, T., BAR, D., MOR, I., TAMIN, N., WEISS-BABAI, R., BROMBERGER, B., DANGENDORF, V., & TITTELMEIER, K. (2015): Computed Tomography with X-rays and Fast Neutrons for

Restoration of Wooden Artwork. *Physics Procedia* **69** 472–477.

OSTERLOH, K., RAEDEL, C., ZSCHERPEL, U., MEINEL, D., EWERT, U., BUECHERL, T., & HASENSTAB, A. (2008): Fast neutron radiography and tomography of wood. *Insight - Non-Destructive Testing and Condition Monitoring* **50** 307–311.

PRUDÊNCIO, M.I., PEREIRA, M.A.S., MARQUES, J.G., DIAS, M.I., ESTEVES, L., BURBIDGE, C.I., TRINDADE, M.J., & ALBUQUERQUE, M.B. (2012): Neutron tomography for the assessment of consolidant impregnation efficiency in Portuguese glazed tiles (16th and 18th centuries). *Journal of Archaeological Science* **39** 964–969.

RANT, J.J., MILIC, Z., TURK, P., & LENGAR, I. (2005): Neutron radiography as a NDT method in archaeology. In: Grum, J. (ed.) *The 8th International Conference of the Slovenian Society for Non-Destructive Testing. Application of Contemporary Non-Destructive Testing in Engineering*. Slovenia NDT, Portorož, Slovenia. 181–188.

REHREN, T., BELGYA, T., JAMBON, A., KÁLI, G., KASZTOVSZKY, Z., KIS, Z., KOVÁCS, I., MARÓTI, B., MARTINÓN-TORRES, M., MINIACI, G., PIGOTT, V.C., RADIOJEVIĆ, M., ROSTA, L., SZENTMIKLÓSI, L., & SZÓKEFALVI-NAGY, Z. (2013): 5,000 years old Egyptian iron beads made from hammered meteoritic iron. *Journal of Archaeological Science* **40** 4785–4792.

RYE, O.S. (1977): Pottery manufacturing techniques: X-ray studies. *Archaeometry* **19** 205–211.

RYE, O.S. (1981): *Pottery Technology. Principles and Reconstruction*. Taraxacum, Washington. 150 pp.

RYZEWSKI, K., HERRINGER, S., BILHEUX, H., WALKER, L., SHELDON, B., VOISIN, S., BILHEUX, J.-C., & FINOCCHIARO, V. (2013): Neutron Imaging of Archaeological Bronzes at the Oak Ridge National Laboratory. *Physics Procedia* **43** 343–351.

STANOJEV PEREIRA, M.A., MARQUES, J.G., SANTOS, J.P., BURBIDGE, C.I., DIAS, M.I., & PRUDÊNCIO, M.I. (2013): Neutron imaging techniques applied to studies in the archaeological and cultural heritage fields. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **13** 137–143.

TRTIK, P., HOVIND, J., GRÜNZWEIG, C., BOLLHALDER, A., THOMINET, V., DAVID, C., KAESTNER, A., & LEHMANN, E.H. (2015): Improving the Spatial Resolution of Neutron Imaging at Paul Scherrer Institut – The Neutron Microscope Project. *Physics Procedia* **69** 169–176.

TRTIK, P., & LEHMANN, E.H. (2016): Progress in High-resolution Neutron Imaging at the Paul Scherrer Institut - The Neutron Microscope Project. *Journal of Physics: Conference Series* **746** 1–6.

WATKINSON, D., RIMMER, M., KASZTOVSZKY, Z., KIS, Z., MARÓTI, B., & SZENTMIKLÓSI, L. (2014): The Use of Neutron Analysis Techniques for Detecting The Concentration And Distribution of Chloride Ions in Archaeological Iron. *Archaeometry* **56** 841–859.

RÉGÉSZETI MIKROÁSVÁNYTAN - MIKROÁSVÁNYOK A RÉGÉSZETI KERÁMIÁKBAN, A MÓDSZER LEHETŐSÉGEI ÉS KORLÁTAI

MICROMINERALOGY IN ARCHAEOLOGICAL CERAMICS – OPPURTUNITIES AND CONSTRAINS OF ANALYTICAL METHODS

JÓZSA SÁNDOR¹; SZAKMÁNY GYÖRGY¹; OBBÁGY GABRIELLA¹; KÜRTHY DÓRA.^{1,2}

¹ELTE FFI Közettan-Geokémiai Tanszék, Budapest

²Kuny Domokos Múzeum, Tata

E-mail: sandor.jozsa@geology.elte.hu

Abstract

The most frequent archaeological artifacts are the ceramic remnants. Production of earthenware was common activity in the past. The raw materials for ceramics were continuously collected by potters. They travelled great distances for good quality material when it was necessary. Modest potteries were made usually of local, often lower quality materials. In favored situations the raw material was prepared from one kind of material, but in most of the cases two or more different originated materials were mixed, or if it was necessary temper was added to the clay. The latter identification of raw materials of archeological ceramic fragments only by traditional petrographic methods is not or only partly possible because of the finegrained nature of potteries. In this case the micromineralogy, or rather its branch the heavy mineral analysis can come into view. This discipline deals with the determination of so called accessory minerals, appearing usually in small quantity and size in many different rock types, and with disintegrated more dense rock forming minerals.

In this work beside the introduction to the traditional micromineralogical sample preparation and investigation methods we try to present the modern mineral determination methods adopted in micromineralogy. We are highlighting the benefits, disadvantages and possible role of heavy mineral determination methods in ceramic archaeometry. The methods described are represented by two heavy mineral case studies, the first one is on Iron Age ceramics from south Hungary, the second one is on Roman age Istrian ceramic sample series.

Kivonat

A régészeti feltárások leggyakoribb leletei a kerámia töredékek. A kerámia készítés a neolitikumtól a közelmúltig szinte mindennapos dolog volt. A készítésükhöz szükséges nyersanyagokat a fazekasok folyamatosan gyűjtötték, a jó nyersanyagért akár nagyobb távolságokat is hajlandók voltak megtenni. Az egyszerűbb edényekhez azonban inkább helyi, gyakran gyengébb minőségű anyagokat használtak föl. A nyersanyagot ritkábban, szerencsés adottságú helyeken egyféle anyagból, az esetek nagy többségében azonban többféle agyag keverésével állították elő, illetve szükség esetén soványító anyagot keverték hozzá. A cserép leletek nyersanyagának utólagos azonosítása kizárólag hagyományos petrográfiai módszerrel a kerámiák finomszemcsés jellege miatt általában nem, vagy csak részben lehetséges. Ekkor kerülhet előtérbe a mikroásványtan, illetve annak részterülete a nehézasvány vizsgálat, amely főleg a kőzetekben általában kis mennyiségben és méretben megjelenő ún. akcesszórius, vagy más néven mellékes ásványok, illetve az elaprózódott, nagyobb sűrűségű főbb kőzetalkotó ásványok meghatározásával foglalkozó tudományág.

Munkánkban a hagyományos mikroásványtani vizsgálatok mintaelőkészítési és vizsgálati módszerei mellett bemutatjuk az újabban alkalmazott ásványvizsgálati módszerek nyújtotta lehetőségeket is ezen a tudományterületen. Rávilágítunk a különböző nehézasvány vizsgálati módszerek előnyeire és hátrányaira, és a kerámiakutatásban betölthető szerepükre. Két esettanulmány révén, egy vaskori hazai és egy római kori isztriai mintasorozat nehézasvány vizsgálati eredményeinek bemutatásával szemléltetjük az ismertetett módszereket.

KEYWORDS: MICROMINERALOGY, HEAVY MINERALS, SAMPLE PREPARATION, ARCHAOMETRY, CERAMICS

KULCSSZAVAK: MIKROMINERALÓGIA, NEHÉZÁSVÁNY, MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS, ARCHEOMETRIA, KERÁMIA

Bevezetés

A mikroásványtan fogalma

Mikroásványoknak a kőzetekben vagy mesterséges anyagokban (mint pl. a kerámia) előforduló, nagyon kisméretű, általában 250 μm -nél kisebb elegyrészeket nevezzük. Ez a megnevezés megtévesztő lehet, mert nemcsak az ásványokat soroljuk a mikroásványok közé, hanem – különösen a kerámiák mikromineralógiai vizsgálata során fontossá válható - egyéb alkotórészeket is (pl. ősmaradványok vagy recens élőlények maradványai, szerves eredetű anyagok, mesterséges eredetű anyagok (pl. üveg)). A finomszemcsés kőzetek ásványai esetében akár az összes kőzetalkotó ásvány ebbe a méretkategóriába tartozhat. A mikroásványok között a legtöbbször csak kis mennyiségben (általában 5% alatti, de gyakran csak néhány tized vagy század %-ban) előforduló ún. akcesszórikus (mellékes és járulékos) ásványoknak (pl. turmalin, cirkon, stb., a legfontosabb nehézásványok tulajdonságait lásd Mange & Maurer, 1991) van igazán nagy jelentősége. Ezek jelentősen több információt árulnak el a kőzet eredetéről vagy képződési körülményeiről, mint a nagy mennyiségben előforduló azon ásványok, amelyek általánosan elterjedtek a kőzetekben (pl. kvarc, földpátok). Ezeknek a kis mennyiségben előforduló akcesszóriáknak a sűrűsége is nagyobb, mint a nagy mennyiségű lényeges elegyrészeké (általában 2,9 g/cm^3 feletti), ezért ezeket nehézásványoknak is nevezik. A mikroásványok hagyományos és elterjedt vizsgálati módszere a mikromineralógia, amellyel a – megfelelő minta előkészítés során (ld. később) leggyakrabban a 63-125 és a 125-250 μm közötti mérettartományba tartozó ásványszemcséket elemezzük.

A mikromineralógiai vizsgálati módszert elsősorban a geológiai anyagfeldolgozás során alkalmazzák, de számos egyéb területen is használják. Ezt jól példázza „Developments in Sedimentology” sorozat 58. kötete (Mange & Wright eds. 2007), amely több, mint ezer oldalon, a mikromineralógia alkalmazásának szinte minden területéről közöl modern szemléletű tanulmányokat. A sziliciklasztos és vulkanoklasztos, ritkábban egyéb üledékes kőzetekben előforduló mikroszkópos méretű törmelék szemcsék (ásványok vagy finomszemcsés közettörmelékek) meghatározásával a lepusztulási területről adhat fontos információkat (pl. Durn et al. 2007). Ezen túlmenően a lepusztulási területről történt szállítás, illetve az üledék lerakódása után a közetté válás (diagenezis) eseményeiről is informálódhatunk (Morton & Hallsworth 2007, Turner & Morton 2007, van Loon & Mange 2007). A rétegtani vizsgálatoknál az egymásra települő rétegek lepusztulási területében történő változások nyomon

követésében értek el jelentős eredményeket (Schneiderman & Chen 2007, Weissbrod & Bogoch 2007). Mindemellett a nyersanyagkutatásban is nagyon eredményesen alkalmazható (pl. a torlatokban felhalmozódott nyersanyag meghatározásában, érces területek kutatásában) (pl. Pirkle et al. 2007). Környezetvédelmi munkák során a káros és mérgező anyagok esetében a toxikus szemcsék vagy az azokhoz kapcsolódó ásványszemcsék kimutatásában szintén hasznos módszer. Sőt, a bűnüldözésben nagyon eredményesen használható a helyszín azonosításában (Palenik, 2007, Isphording 2007). Az egyes mikroásványok elektron-mikroszkóppal történő ásványkémiai összetételének meghatározásával és a provenancia meghatározásával Morton foglalkozott elsősorban (Morton 1985a, 1985b, 1991, Morton & Hallsworth 1994, Mange & Morton 2007)

A módszer archeometriai felhasználása során a régészeti leletanyagokat tekintve egyrészt a köeszközök provenancia kutatásában, de legfőképpen a kerámiák nyersanyagának eredet meghatározásában lehet jelentősége (pl. Gassner & Sauer 2002, Mange & Bezeckzy 2007, Bong et al 2010, Sauer 2013). Ugyanakkor azt tapasztaljuk, hogy a régészeti anyagok vizsgálatában a hagyományos minta-előkészítési (ld. később) módszerekkel végzett mikromineralógiai vizsgálatok kevésbé elterjedtek. Ennek két oka van:

1) Egyrészt roncsolásos vizsgálat, amelyhez ráadásul viszonylag jelentős mennyiségű anyag szükséges, hogy megbízható eredményeket kapjunk, és ez régészeti leletanyagok esetében általában nem kivitelezhető (nincs elég anyag, nem lehet, vagy csak kismértékben lehet roncsolni)

2) A minta-előkészítés nagyon munka- és időigényes, és amennyiben sok mintából van szükség mikromineralógiai vizsgálatokra, akkor a feldolgozás és az eredmények értelmezése időben jelentősen elhúzódnak.

Ugyanakkor a mikroásványok meghatározása nagyon fontos a kerámia nyersanyagok származásának meghatározásában, sőt gyakran a kerámiagyártás technológiai körülményeinek rekonstruálásában is, ez utóbbi esetben például a nyersanyagkeverést illetően számíthatunk jelentős információkra. A minőségi meghatározáson túl a nehézásványok mennyiségi viszonyai is fontos információt jeleznek. A továbbiakban a teljesség igénye nélkül néhány példát felsorolunk a mikromineralógia kerámiakutatásban történt alkalmazásáról. Gassner & Sauer (2002) munkájában Kr.e. 6 század végi-5. századi dél-italiai kerámiákat valamint a környező agyagos, üledékeket vizsgálták sikeresen petrográfiai és mikromineralógiai módszerekkel, abból a célból, hogy a helyben készült és az import kerámiákat

elkülönítsék egymástól. Bong et al. (2010) kora- és középbronzkori kerámiákat vizsgált a törökországi Kaman-Kalehöyük lelőhelyről, amelynek során megállapította, hogy a nehézasványok között nagy mennyiségben előforduló amfibol változatok voltak a legalkalmasabbak a provenancia meghatározására. Hasonló eredményre jutott korábban Freestone és Middleton (1987), akik DK Angliában fellelt vaskori kerámiákban soványító anyagként előforduló amfibol változatok elemzésével feltételezték, hogy azok a Massif-Centralból származnak. Az Ephesosban fellelt római kori amphorák és a lelőhely közelében előforduló, kerámiagyártásra felhasználható üledékek részletes mikromineralógiai és petrográfiai vizsgálatát Sauer (2013) végezte. Ennek során, az Ephesosban fellelt számtalan típusú római amphorából készült nehézasvány-összetételét közölte. Az isztriai, Dressel 6B amphorák nehézasványait Mange és Bezeczky (2006, 2007) vizsgálata, amelynek folyamánként Obbágy és munkatársai (2014) Isztriáról gyűjtött terra rossa és flis, mint feltételezett nyersanyagok a nehézasvány-összetételét vizsgálta és hasonlította össze az amphorákban előforduló nehézasványokkal (ez utóbbiról részleteket ld. később az erről szóló esettanulmányban).

A kerámiák mikromineralógiai vizsgálata során kiemelkedő fontosságú a kerámia szövege jöhető nyersanyagainak megmintázása és azokkal történő összehasonlítása. Amennyiben lehetőség van rá, akkor érdemes elvégezni a kerámiák mikroásványainak összehasonlítását korabeli paticsokéval, valamint, ha van, akkor a kemenceanyagokéval is.

Ugyanakkor a kerámia vizsgálatok során nagy jelentősége van annak, hogy a vizsgált mikroszkopikus méretű elegyrészek szöveti helyzetét is meghatározzuk, azonban erről a hagyományos mikromineralógiai vizsgálatok során nem kapunk információt, mivel a minta-előkészítés során az egyes szemcséket kiragadjuk a környezetükből. A fenti kérdésre azonban a választ megkaphatjuk, ha a mikromineralógiai vizsgálatokkal egyidőben vékonycsiszolatos petrográfiai mikroszkópos elemzéseket is végzünk (ld. később).

A hagyományos mintán végzett vékonycsiszolatos, elektronmikroszkópos és egyéb nagy műszeres vizsgálatoknak nagy előnye a részletekbe menő pontosság. Esetükben csak az jelent hátrányt, hogy a nagyon pontos vizsgálati eredmény általában az adott mintának egy nagyon kis területéről származik és csak akkor vonatkoztatható a teljes megismerni kívánt anyagra, ha az rendkívül homogén. Ez a természetes anyagok nagy többségénél, de még a mesterséges anyagoknál sincs így. Ezzel szemben a mikroásványtanban szokásos minta előkészítés során bármekkora

feldolgozható mennyiségű mintából reprezentatív dúsítmányt készíthetünk. Így a vizsgálati eredményeink jobban tükrözhetik a vizsgált anyag egészének a tulajdonságait.

Ahogy a bevezetőben említettük, a hagyományos minta előkészítéssel történő mikromineralógiai vizsgálatok régészeti leletanyagok vizsgálata során nem minden esetben valósíthatók meg. Ennek ellenére a mikroásványok, különösen a nehézasványok minél pontosabb minőségi és mennyiségi meghatározása nagyon fontos információkat szolgáltat a nyersanyag származását tekintve. Éppen ezért, amennyiben nincs lehetőségünk a részletes, mindenre kiterjedő mikromineralógiai vizsgálat lefolytatására, akkor is figyelmet kell szentelnünk a mikroásványokra, és lehetőleg pontosan meghatározni ezeket.

A cikk célja: bemutatni a mikroásványok meghatározásának különböző szintű módszereit, és példákon keresztül bemutatni, hogyan és miként segíthet az archeometriai anyagok közül a kerámiák feldolgozásában. Kitérünk a teljes körű vizsgálat minta előkészítésének részletes bemutatására, de arra is, hogy amennyiben azt nem áll módunkban elvégezni, azt milyen leegyszerűsített vizsgálatokkal pótolhatjuk. Ezek közül új módszerek számít a vékonycsiszolatból történő elektronmikroszkóppal végzett SEM-EDX vizsgálat, amely alkalmazásra hasonló példát eddig nem találtunk az irodalomban. Emellett kitérünk a különböző szintű vizsgálatok előnyeinek és korlátainak a bemutatására is.

A minta-előkészítés és vizsgálati módszerek összefoglalása

A mikroásványok megfigyelését és vizsgálatát két egymástól teljesen különböző fő minta-előkészítési módszer szerint csoportosíthatjuk. A különböző anyagvizsgálati módszereket (fény- és elektronmikroszkópia, Raman spektroszkópia) a kétféle módon előkészített anyagokon egyaránt lehet alkalmazni:

1) Vékony-, vagy felületi csiszolat, esetleg tört, kevésbé vagy nem megmunkált felület vizsgálata. A minta előkészítés során néhány cm²-es vágásos roncsolást végzünk, melynek során a levágott darab szinte teljesen felhasználásra kerül (vékonycsiszolat), vagy egészben meg is maradhat (szelet felületi csiszolata), de kisebb darabok felületét roncsolásmentesen is vizsgálhatjuk. Ezeknek a minta-előkészítési módszereknek az az előnye, hogy a vizsgált anyagban lévő elegyrészeket eredeti szöveti helyzetükben tartjuk meg. Nemcsak megfigyelhetjük különböző tulajdonságaikat, meghatározhatjuk összetételüket és szerkezetüket, hanem azt is láthatjuk, hogyan kapcsolódnak egymáshoz és képezik együtt az adott összetett egységet alkotó anyagot. Előnyt jelent az

is, hogy a vizsgált anyagban lévő alkotórészek a teljes mérettartományban rendelkezésünkre állnak, és csak a vizsgálati módszer lehetőségei szabnak méretbeli határokat. Mindemellett, mint korábban említettük, hátrányt jelent a kis vizsgálható mintaterület (egy sík felületen kb. 0,5-4 cm²) és mintatömeg (néhány mikrogramm), tehát vizsgálataink csak annyira lehetnek reprezentatívak, amennyire a mintadarab vizsgálható része az.

2) Hagyományos minta előkészítés – Ennek során a lehető legnagyobb mennyiségű anyag aprításával teljes roncsolást végzünk. Soklépéses, bonyolult, munka-, idő- és drága vegyszer igényes minta előkészítéssel kapunk olyan anyagot, amelyben már csak a megfelelő méretű (általában 63-250 μm) szemcsék vannak jelen. Ennek a mintaelőkészítési módszernek az az előnye, hogy nagy tömegű mintából nyeri ki a szemcséket. Ennek köszönhetően megtalálhatók köztük azok a szemcsék is, amelyek ritkák és/vagy fontos ismereteket hordoznak (informatívak), és az előzőleg ismertetett mintaelőkészítési módszerrel csak kis mennyiségben, vagy egyáltalán nem találkozunk velük megfelelő mennyiségben és minőségben. Az így kinyert szemcsék száma a néhány százat el kell, hogy érje, de akár több ezer, vagy tízezer is lehet, ami az anyagot már statisztikai vizsgálatok elvégzésére is alkalmassá teszi. Az előkészítés során kapott finomszemcsés maradék anyag (63 μm alatt) más vizsgálatokhoz (pl. XRD) felhasználható. Emellett viszont, mint korábban írtuk, hátránya ennek a mintaelőkészítésnek a nagy mennyiségű mintaanyag, munka-, idő- és pénzigény, a teljes roncsolás és a szemcsék szöveti viszonyainak elvesztése. Kerámiák esetén pl. egy-egy kisebb töredék esetében ez a módszer nem valósítható meg, és azt is figyelembe kell venni, hogy több, egymással nem összeillő töredéket nem szabad egy mintaként összevontan kezelni.

Mikroásványtani vizsgálatokat számos, a geológiai anyagvizsgálat terén használatos módszerrel végezhetünk, ezek közül a legalapvetőbbek a következők:

A két különböző módon előkészített mintatípusok közül a vizsgálandó tárgyról levágott szelet vékonycsiszolatát és a mikroásványok beágyazott szemcséit számos geológiai anyagvizsgálati módszerrel azonos módon lehet vizsgálni a korábban felsorolt hátrányok és előnyök megléte mellett. Ide sorolhatók egyebek mellett a *fénymikroszkópos (SM-sztereo mikroszkóp, PM-petrográfiai mikroszkóp, OM-éremikroszkóp), elektronmikroszkópos (SEM-EDX), elektronmikroszondás és Raman spektroszkópos* vizsgálati módszerek. Ha csak nagyobb vastagságú anyagrészek (levágott szelet, kisebb mintadarab) polírozott sík felülete áll rendelkezésre, és a mérete nem túl nagy, az átvilágító petrográfiai fénymikroszkópos módszerrel kívül az összes előbb felsorolt módszer

ugyanúgy alkalmazható. Ugyanilyen jellegű, de nem csiszolt-polírozott, hanem természetes tört felület esetében már csak a sztereo mikroszkópos és az elektron mikroszkópos vizsgálati lehetőségek maradnak.

A hagyományos mikromineralógiai vizsgálatok minta-előkészítése, a vizsgálat menete

A hagyományos mikromineralógiai vizsgálatok során a vizsgálandó anyagból a megfelelő mérettartományú részleg elkülönítése után sűrűség szerint fizikailag elkülönítjük az ún. nehéz- és könnyű frakciókat.

A minta-előkészítés menete

- a minta kiválasztása (nehézasvány arányok, reprezentativitás stb.)

A minta előkészítése előtt tájékozódunk kell arról, mennyi kinyerhető nehézasvány várható az adott anyagból, hiszen ettől fog függeni, mennyi anyagot kell felhasználnunk a vizsgálatához. A természetes kőzetek közül a kristályos (magmás és metamorf) kőzetek általában viszonylag nagyobb mennyiséget (legalább a teljes kőzet 5 %-a, de gyakran több 10 %-a) tartalmaznak nehézasványokból, a törmelékes üledékes kőzeteknél ez a szám leggyakrabban 1-5 % között mozog. A mészkőzeteknél, kovakőzeteknél és agyagkőzeteknél ez a szám jóval 1 % alatt marad, de bizonyos esetekben előfordulhat, hogy egyáltalán nem tartalmaznak megfelelő méretű oldhatatlan nehézasvány szemcséket. A kerámiák fő nyersanyaga az agyag, ami az előbbieknél megfelelően nagyon kevés 100 μm körüli szemcsét tartalmaz. A kerámiák nyersanyagában azonban mindig található kisebb-nagyobb mennyiségben (kb. 1-30 %) természetesen benne lévő, vagy mesterségesen hozzáadott törmelék, ami a fentiek szerint általában nehézasványban gazdagabb (1-5 %). Mindezek figyelembevételével választjuk meg a mintamennyiséget.

A nehézasvány vizsgálatok egyik fő célja a vizsgálandó, finomtörmeléket tartalmazó anyagok forrásanyagainak azonosítása és azok származási helyeinek meghatározása. Ha csak az előbbire, tehát az összetevők eredeti anyagára vagyunk kíváncsiak (pl. egy homokkő esetén milyen kőzetek lepusztulásából származnak a homokszemcsék, vagy egy kerámia esetén milyen kőzet törmelékét vagy homokot használtak a soványításhoz, illetve milyen nehézasványokat tartalmazó agyagos üledéket használtak a kerámiakészítés során), leginkább csak a vizsgálandó anyag változékonyságát kell figyelembe vennünk a mintakiválasztásnál. Egyveretű, egyívású mintasorozat esetén például, ahol nem várható különbség a forrásanyagokban, az össz mintaszám és a minták egyéb szempontok szerinti tagoltsága (homokkőnél pl. a főbb rétegek száma, vagy

kerámiáknál pl. a korbesorolás, vagy edénytípusok száma) szabja meg, hány mintát választunk ki vizsgálatra és tekintünk reprezentatívnak a teljes anyag mikromineralógiai jellemzéséhez. Ha vizsgálati anyagaink egyes csoportjai jól láthatóan különböző összetevőkből származnak, akkor az egyes csoportokat külön kezelve kell az előbbiekre szerinti mintakiválasztást elvégezni.

Amennyiben a forrásanyagok származási helyére vagy kerámiák esetében a felhasznált nyersanyag(ok)ra is kíváncsiak vagyunk, sokkal összetettebb a feladat. Az előzőekben leírtak mellett meg kell ismernünk a lehetséges forrássterületek / nyersanyagok lehetséges forrásanyagait is. Ezt szakirodalmi tájékozódással kezdjük, majd a lehetséges forrássterületen található potenciális forrásanyagok terepi felkutatásával és mintavételezésével folytatjuk. Ebben az esetben a mintakiválasztást a vizsgálandó anyagok és lehetséges forrásanyagok együttes áttekintésével végezzük.

- dokumentálás (folyamatos fényképezés, tömegmérés)

A mikroásvány vizsgálatok során folyamatos adatrögzítésre, dokumentálásra van szükség. A terepi mintavételezéskor pl. úgy kell az adatokat képileg és írásosan is rögzíteni, hogy a minta megtalálási helyét, környezetében elfoglalt helyzetét, megjelenési módját, eredeti tulajdonságait, mennyiségi adatait bármikor vissza lehessen keresni. A laborműveletek során a minta egészét és utána minden elkülönített részét, valamint az elkülönítés módját és a minta előkészítésnél használt anyagokat is pontos mennyiségi mérésekkel kell dokumentálni (tömeg meghatározás), ezen kívül a mérési körülményeket, valamint a használt eszközök, műszerek típusát, paramétereit is fel kell jegyezni.

- szennyeződés letisztítása, roppantás, törés, aprítás, porítás, bomlasztás

Mintáinkat az anyagvizsgálati műveletek megkezdése előtt teljesen meg kell szabadítanunk minden idegen anyagtól, szennyeződéstől, akár a minta kismértékű vesztesége árán is.

Minta-előkészítés szempontjából megkülönböztetünk könnyen szétomló, puha és nem széteső, kemény anyagokat. Az első lépéseket csak a kemény anyagokon kell végrehajtani, amivel el kell érünk, hogy a lehető legapróbb, de még természetes egésként felismerhető alkotóelemeire (ásvány, növényi vagy állati maradvány, üveg stb.) bomoljon szét az anyag, de ne keletkezzen fölöslegesen sok 50 µm-nél kisebb szemcseméretű finom por. A bomlasztáshoz (deaggregálás) alkalmazott módszert a minta anyaga határozza meg. *Kristályos kőzeteknél* csak a fizikai erővel történő durva roppantás és törés (néhány mm-es

mérettartományig), vagy finomabb aprítás, porítás (1-2 tized mm-ig) vezethet eredményre, amelyeket kézi erővel (pl. kalapácsos törés vagy mozsaras aprítás), vagy gépi módszerekkel (pofás törő) végzünk. A kemény anyagok legkíméletesebb bomlasztását sorozatos (legalább 20-30-szor váltakozó) fagyasztás-kiengedés/felolvasztás módszerével végezzük, de ez nem minden anyag esetén (pl. nem porózus kemény kőzetek) vezet eredményre. A *mész-kőzeteknél* a kőzet alapját képező, szempontunkból érdektelen mészsanyagot (pl. kalcit, dolomit) lehetőleg olyan kémiai módszerrel távolítjuk el, ami a számunkra fontos ásványszemcséket megkíméli (pl. híg sósavas, ecetsavas oldás). A *kovás alap- vagy kötőanyagú kőzetek* kovaanyagú mátrixát, vagy az erősen kövesedett agyagkőzeteket általában folyssavval (HF) oldhatjuk fel, de a kovaanyagot sokkal nehezebb úgy eltávolítani, hogy az esetleg benne lévő nehézásvány szemcsék ne oldódjanak fel. Minden esetben, ha savval oldunk, számolni kell azzal, hogy esetlegesen nem csak a kötőanyag, hanem a savban jól oldódó törmelékeny szemcsék is feloldódhatnak (pl. az apatit). Ha oldással nem megoldható a mátrix eltávolítása, végső esetben a kovás, vagy a hasonlóan kemény kőzettelé vált, vagy átalakult (metamorf) agyagkőzeteknél is alkalmazhatjuk a törés, porítás módszerét. A nem konszolidált *agyagok* mátrixát vízben való áztatással oldjuk híg szuszpenziót képezve, amit aztán leöntünk a számunkra hasznos szilárd szemcsékről. Ezt az ún. iszapolást különböző adalékanyagokkal segíthetjük, gyorsíthatjuk, amelyek a szerves anyag oldását is segíthetik (pl. hidrogén peroxid, aceton). Ezekben az esetekben a maradék anyagunk (ún. oldási maradék és iszapolási maradék) elég finomszemcsés lesz ahhoz, hogy további aprítást ne kelljen alkalmazni. *Az égetett cserepek (kerámiák)*, ha jól ki vannak égetve, a nagyon kemény, kovás, vagy metamorf agyagkőzethez hasonlóan viselkednek, míg a gyengén kiégetettek kisebb fizikai ráhatás segítségével vízben áztatva is széteshetnek.

- mérettartomány kiválasztása, szitálás, mosás, tömegmérések frakciónként

Az előbbi műveletek eredményeképpen elérhetjük tehát, hogy bármely vizsgálandó anyagunk nagyrészt tizedmilliméteres méretű szemcsék laza halmazaként álljon rendelkezésünkre (ha jól végeztük a porítást, kevés finomabb por és a szükségesnél nagyobb szemcse kíséretében).

Ebből a szemcsehalmazból ezek után külön kell választanunk a mikroásványtani vizsgálatokhoz legmegfelelőbb méretű szemcséket. Ez a mérettartomány függ a kiindulási anyagunktól és az alkalmazni kívánt vizsgálati módszertől is, de általában a 125-250 µm és a 63-125 µm közötti tartományokat jelenti. Ebben a kis méretben a szemcsék zöme már nem összetett, hanem egyedi

ásvány szemcse, mégis elég nagyok ahhoz, hogy optikai módszerrel meg lehessen őket határozni. Bizonyos esetekben (pl. tufáknál vagy kerámiáknál) előfordulhat, hogy az ennél is kisebb méretű szemcsék között találjuk csak meg a kiszemelt, vizsgálni kívánt szemcsefajtákat (pl. cirkon). Azzal is számolni kell, hogy a különböző vizsgálandó anyagokban a nehézasványok más-más mérettartományban másképpen dúsulnak, tehát a reprezentatív mennyiségi arányok nem mindig ugyanabban a mérettartományban mutatkoznak (Lindholm 1987, Thomas 2007). Ezeket a dúsulási paramétereket, amennyiben fontosak, előzetes szakirodalmi tájékozódással lehet meghatározni.

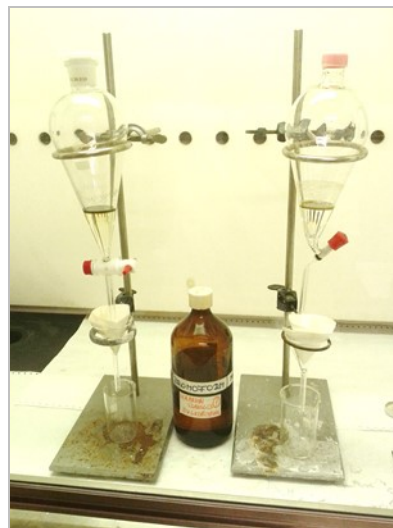
A szemcseméret szerinti elkülönítéshez szitást használunk, aminek a kiosztását (lyukméretek megválasztása) a fenti megfontolások alapján választjuk ki. Alapjában véve általában három féle lyukbőségű szitát használunk erre a célra: a 63, a 125 és a 250 μm -es szitákat. A teljes kiindulási anyag, valamint a szitálás utáni egyes szemcseméret tartományokba eső anyagrészek tömegét is nagy pontosságú (tized mikrogramm) mérlegen megmérjük, az adatokat rögzítjük.

Nagyon fontos, hogy a kiválasztott sziták teljesen tiszták legyenek, azaz egyetlen egy – esetleg korábbi mintából - beragadt szemcse se legyen a szövetben. Szitálás előtt ezért víz alatti ultrahangos tisztítást kell végezni. Ez, különösen a finomabb szitáknál, nem biztos, hogy elsőre megfelelő eredményt hoz, ezért szükség lehet a tisztítási folyamat megismétlésére akár forró vízzel és különböző sikosító szerek használatával is.

Ha az anyagunk kevés agyag méretű szemcsét tartalmazó homok, ami jól kiszáradt, először száraz szitálást alkalmazunk. Az egymásra rakott, felülről lefelé finomodó szitasoron végiggrázzuk szemcséinket. Ezután folytatjuk a rázást egyidejűleg bőségesen adagolva a vizet a felső szitába. Az átmosást addig folytatjuk, amíg az alsó szitából kifolyó és felfogott víz teljesen tiszta nem lesz. Ekkor a szitákat levesszük egymásról és kiszárítjuk (ne alkalmazzunk 60°C -nál nagyobb hőt, mert a szita cinezése elengedhet). Tapasztalni fogjuk, hogy a száraz anyagot tovább szitálva újabb szemcsék hullanak alá minden frakcióból, ezért a műveletet az újra felépített szitasoron száraz szitálással fejezzük be. Az egyes szitákon maradt szemcséket külön edényekbe gyűjtjük.

- nehézasvány leválasztás (módszerek, sűrűség értékek, tömegmérések)

A szitálással kinyert két fő mérettartományba tartozó (63-125 és 125-250 μm -es, de megőrizve a 63 μm alatti és 250 μm fölötti anyagot is) száraz, pormentes, tiszta, homok megjelenésű törmelék részlegek különböző sűrűségű, mágnesezhetőségű, alakú, színű, átlátszóságú stb. szemcsékből tevődnek össze.



1. ábra: A nehézasvány leválasztáshoz használt felszerelés: állványzat, leválasztó edény, szűrőpapír, üvegtölcsér, gyűjtőedény, nehéz folyadék (bromoform) a leválasztó edényben és a barna üvegben

Fig 1.: Equipment for heavy mineral separation: stage, separating funnel, filter, glass cone, receptacle, heavy liquid (bromoform, in separating funnel and dark bottle)

Nagyon sokféle módszer létezik a szemcsék különböző tulajdonságok szerinti szétválogatására, dúsítására, szeparálására (flotálás, ráztatás, vízben áramoltatás, magneto-hidrosztatikus lebegtetés stb.). A nehézasványok sűrűség különbségen alapuló kinyerésének egyik széles körben alkalmazott, kis anyagmennyiségek esetén leginkább elterjedt módszere a *nehézfolyadék*os leválasztás. Ennek elvi alapja az, hogy ha a szemcséket egy erre a célra kifejlesztett leválasztó-tölcsérben (**1. ábra**) olyan folyadékba tesszük, amelynek sűrűsége a nehéz és könnyű ásványok sűrűséghatárára esik ($\sim 2,8\text{-}2,9 \text{ g/cm}^3$), akkor abban a nagyobb sűrűségűek („nehézabbak”) lesüllyednek, a kisebb sűrűségűek, vagyis a „könnyebbek” fölúsznak a folyadék felszínére.

Megvárva a teljes szétválást (ami mintegy 1-2 óra alatt végbemegy), a leválasztó edény alján összegyűlt „nehéz” szemcséket az alul lévő kifolyó csapon keresztül egyszerűen leeresztjük és felfogjuk egy edényben. A felúszott, maradék „könnyű” szemcséket egy következő leeresztéssel nyerjük ki. Nehézasvány leválasztásnál mind a kiindulási anyag, mind a nehéz és könnyű frakció tömegét lehetőleg tized mikrogramm pontossággal le kell mérni.

A nehézasvány leválasztáshoz sokféle nehézfolyadék szerezhető be: vannak egészségre nem veszélyesek, illetve mérgezőek, állandó, változtatható, vagy különlegesen nagy sűrűségűek, olcsóbbak és nagyon drágák (**1. táblázat**).

1. táblázat: A nehézasvány leválasztáshoz leggyakrabban használt nehézfolyadékok főbb adatai; + = mérgező, – = nem mérgező

Table 1.: Main characteristics of the frequently used heavy liquids. Legend: + = toxic, – = non toxic; alkohol = alcohol; víz = water

	nehéz folyadék / heavy liquid	sűrűség / density (g/cm ³ , 20 °C-on)	mérgezőség /toxicity + / –	főbb oldószere / main solvent
1	Bromoform (tribrómetán, CHBr ₃)	2,89	+	alkohol
2	Tetrabrómetán (acetilén tetrabromid, C ₂ H ₂ Br ₄)	2,96	+	alkohol
3	Metilén jodid (di-jodometán, CH ₂ I ₂)	3,32	+	alkohol
4	Clerici oldat (Tl(CHO ₂) + Tl(C ₃ H ₃ O ₄))	4,24	+	víz
5	Na-polivolframát (3Na ₂ WO ₄ ·9WO ₃ ·H ₂ O)	1 - 3,1	–	víz

Kis mennyiségű anyagok laboratóriumi körülmények közötti leválasztásához manapság leginkább a *Na-polivolframátot* használják. Előnye, hogy nem mérgező, vízzel oldható, nem illékony, tág határok között változtatható a sűrűsége és szinte teljes mennyiségben visszanyerhető a leválasztási művelet után, tehát kicsi a használati vesztesége. Hátrányai, hogy elég viszkózus, ami miatt lassan mozognak benne a szemcsék, érzékeny a mész és agyag tartalomra - az agyag és mésztartalmú szemcséket leválasztás előtt el kell távolítani a leválasztandó anyagból -, emellett nagyon drága.

A nehézfolyadékkal különválasztott nehéz és könnyű frakcióból egyes szűkebb szemcsecsoportokat, vagy egyedi ásványokat esetleg egyéb törmelékeket (pl. cirkon, kőzetüveg, csillámok) további szétválasztási módszerekkel (pl. kézi válogatás, mágneses szeparálás, nagyon nagy sűrűségű nehézfolyadékos leválasztás (pl. Clerici oldat) stb.) lehet elkülöníteni. Erre azonban csak különlegesebb, célirányos vizsgálatok tervezése esetén (pl.: cirkon – U/Pb kormeghatározás, csillámok – K/Ar kormeghatározás, kőzetüveg – kémiai összetétel meghatározás) van szükség.

- preparátum fajták, készítési módszerek a vizsgálati módszerekhez hangolva

A leválasztáskor használt vegyszerektől teljesen megszabadított, alaposan átöblített, átmosott és kiszáritott szemcséket közvetlenül, egyszerűen csak egy sík hordozó alapra (fényes, kemény, sima papírlap, üveglap, franke cella stb.) rászórva is tanulmányozhatjuk fénymikroszkópi módszerekkel (sztereo mikroszkóp (SM), polarizációs mikroszkóp (PM), ércmikroszkóp (ore microscope) (OM)). Ha azonban a szemcséinket műgyantába beágyazzuk, egyrészt szebb fénymikroszkópi képet kapunk, másrészt a többi, korábban már említett nagyműszeres vizsgálatot is elvégezhetjük az arra

alkalmas preparátumokon. Az ilyen preparátumok készítéséhez nagy türelem, tiszta körülmények, megfelelő szakértelem és gyakorlat szükséges.

A preparátumot úgy kell elkészíteni, hogy a tárgylemezre ragasztott, vagy műgyanta pogácsába beöntött szemcsék sűrűn egymás mellett sorakozzanak, de ne fedjék egymást. Lehetőleg minden egyes szemcse a legnagyobb átmérőjéig legyen lecsiszolva, ezen kívül tökéletes polírozás szükséges, vagyis az egyes szemcsék polírozott felületei egymáshoz képest egy szintben kell legyenek. Az így előállított felületek képezik a szemcsék különféle vizsgálatokkal elérhető részét. Ha tárgylemezre ragasztott szemcséről van szó, a hátoldal felől nézve fénymikroszkópi módszerekkel a szemcsék eredeti felszínformái (kristályalak, tört felszín, felületi oldódási jelenségek stb.) is jól tanulmányozhatók.

A vizsgálat menete, minőségi meghatározás

Sztereomikroszkóp segítségével az egyes szemcsék fő fizikai tulajdonságai (alak, szín, átlátszóság, hasadás, törés stb.) általában jól megfigyelhetők, ami alapján anyaguk is hozzávetőlegesen azonosítható. Nagyobb nagyítású, pontosabb képalkotás és mélyebbre ható optikai vizsgálat (pleokroizmus, törésmutató, kioltási szög, főzónajelleg, interferencia szín, optikai jelleg stb. meghatározása) azonban csak *polarizációs mikroszkóppal* lehetséges. Ezzel a módszerrel pontosabban lehet azonosítani a szemcséket, és jobban megfigyelhetők az ásványszemcsék fizikai tulajdonságai, valamint a bennük esetleg megjelenő átalakulási termékek, könnyen illó- (fluidum), olvadék- és ásványzárványok is.

Az ásványszemcsék nagy részének biztos azonosítását első lépésben *elektronmikroszkóppal*

(SEM-EDX - pásztázó elektronmikroszkóp, energia diszperzív detektor) célszerű végezni. Ezzel a módszerrel a szemcsék elemi összetételét lehet meghatározni és a szövet-szerkezet a fénymikroszkópinál sokkal nagyobb nagyítás (max. kb. 10,000-szeres, 10-15 μm -es szemcsék) mellett figyelhető meg. Hátránya ennek a módszernek, hogy az azonos elemi összetételű, de eltérő szerkezetű ásványok (pl. TiO_2 változatok), illetve a különböző kémiai összetételű, de hasonló összszerkezetű elemekből álló ásványfázisok (pl. turmalin, andaluzit, kianit valamint a földpát és a kvarc) a visszaszórt elektron (BSE) képen azonos szürkeárnyalatot mutatnak, nem különülnek el határozottan egymástól, tehát ezeknek a nehézásványoknak a felismerése nehézségekbe ütközik, azonosításuk esetleges. Ezen kívül bizonyos elemek (a periódusos rendszer elején előfordulók a hidrogéntől a bórig) nem mutathatók ki. Ezekben az esetekben az ásványazonosítás nehéz vagy nem lehetséges.

További lehetőségeket jelent a *Raman spektroszkópia*. Ezzel a módszerrel nem az elemi összetételre, hanem a kristályszerkezetre lehet következtetni, ami olyan ásványoknál is lehetőséget ad a biztos azonosításra, amelyek elektronmikroszkóppal nehezen, vagy egyáltalán nem határozhatók meg (pl. Lenain 2000, Smith & Clark 2004).

A vizsgálat menete, mennyiségi meghatározás

Amennyiben a mintában előforduló ásvány- és egyéb szemcséket sikerült a fenti módszerekkel meghatározni (minőségi elemzés), következhet a mennyiségi elemzés. Ha *nem beágyazott*, hanem csak szórt nehézásvány szeparátum szemcseanyagának mennyiségi összetételét szeretnénk meghatározni, akkor csak a fénymikroszkópos módszerek jöhetnek szóba. Ennél a számolási módszernél az üveglapra vagy fényes sík papírlapra szórt szemcsealmazt - nagy mennyiség esetén csak egy részét - ha lehet, beosztással ellátott vonalba rendezzük (pl. „hótoló módszer” (egyenes szélű kemény papírlap előre tolása), vagy papír hajtásba rendezés). Ez után a vonal mentén lévő szemcséket a minőségi meghatározás során megállapított kategóriák (pl. ásványfajták) valamelyikébe egyenként besoroljuk, a besorolt összetevőket kategóriánként összeszámoljuk, majd az összes megszámlált szemcsén (lehetőleg min. 200 db) belüli százalékos értékeket kiszámoljuk. Ha nemcsak a nehézásvány-együttes általános jellemzése, hanem a forrásközet behatárolása is célja a vizsgálatoknak, a lehetséges forrásközetek összetevőinek megismerése nélkül a mennyiségi értékelés kategóriáit nem biztos, hogy helyesen választjuk meg. Uí. a forrásközet ismerete nélkül nem tudhatjuk, nehézásvány együttesünk mely összetevőinek milyen szintű ismerete szükséges annak forrásközet összetevőkkel való

azonosításához (pl. egy cserépdarabból kinyert nehézásvány együttesben meghatározott turmalin, egyéb jellemzők nélkül sokféle kőzetből származhat, de egy pontosan jellemzett turmalin (pl. kék magvú, zárványos) már nagyobb eséllyel azonosítható egy bizonyos lehetséges forrásközet turmalinjával).

Ennek a módszernek az a hátránya, hogy számolás után, mivel nem rögzített, hanem ömlesztett szemcsékről van szó, a meghatározások csak a különválogatott egyes szemcséken ellenőrizhetők vissza és a kérdéses szemcsék is csak nehezen vizsgálhatók tovább pontosabb módszerekkel.

A *beágyazott szemcséken* történő mennyiségi elemzés esetén ezek a hátrányok nem jelentkeznek. A tárgylemezre szórt, rögzített szemcséket először fénymikroszkóp alatt vesszük számba. Ha számuk a több százat jelentősen meghaladja, a petrográfiában jól ismert számolási módszereket (pl. vonal menti számolás, sávszámolás) alkalmazzuk. Ha a szemcsék száma a néhány százat nem haladja meg, minden szemcsét számba veszünk. A szemcséket még a számolás előtt egyedi azonosító jellel (pl. sorszám) látjuk el (természetesen csak a mintáról készített digitális képen) és egyedileg azonosítható módon határozzuk meg. Így a fénymikroszkópi azonosítás későbbi pontosítása és más módszerekkel (pl. SEM-EDX, Raman spektroszkópia) való kiegészítése minden egyes szemcse esetén megvalósíthatóvá válik.

Kiértékelés

A fenti módszerek alkalmazásával egy olyan sokelemes adathalmazt kapunk egy adott minta, vagy mintasorozat nehézásványairól, amely tartalmazza az ásványfajták neveit, azok fizikai tulajdonságbeli (szín, alak, koptatottság, zárványosság, stb.) és kémiai összetételei különbségei alapján meghatározott alcsoportjait és ezeken belüli mennyiségüket.

Ha a kiértékelés célja csak a nehézásvány-együttes bemutatása és a lehetséges forrásközetekre és a szállítási távolságokra való következtetés, akkor egyrészt ásvány-genetikai csoportokat (forrásközetek körvonala), másrészt fizikai és kémiai ellenálló képesség, valamint koptatottság szerinti csoportokat (áthalmozottság mértékének meghatározása) kell kialakítani.

A kiértékelést nagyon megnehezítheti, ha egy kerámia nyersanyaga két vagy több különböző helyről származó anyag keverékéből állt össze, így például, ha soványító anyagot kevertek a felhasznált agyagos nyersanyaghoz. A kevert, soványított nyersanyag eltérő származású összetevőinek nyomozásánál a nehézséget az okozza, hogy a kerámiából hagyományos módszerrel kinyert nehézásványokat nem származási hely szerint csoportosítva, hanem

ömlesztve, keverten kapjuk meg. Ebben az esetben a lehetséges forrásközetek nehézasványaiával való összevetéskor megkülönböztető figyelmet kell fordítani a nehézasványok fizikai tulajdonságaira (alak, koptatottság, zárványosság, stb.). Emellett ugyanazon mintasorozatból származó több minta esetén a különböző ásványfajták mennyiségi adatai között fennálló korrelációs viszonyokat is érdemes vizsgálni. Ebből a nehézasványok származási helyének azonosságára vagy különbözőségére lehet következtetni.

A nehézasványok származási közetek szerinti szétválasztása legegyszerűbben a csiszolatos nehézasvány meghatározási módszer alkalmazásával valósítható meg. Ehhez olyan mintadarabokat kell találni, amelyekben a különböző helyekről származó egyes összetevők (pl. alapagyag, soványításhoz használt közetdarabok) megfelelően nagy méretben elkülönülten (pl. keveretlen agyagcsomók és/vagy közetzárványok formájában) jelennek meg. Az ilyen kerámiák csiszolatában feltárt közetzárványokban megjelenő nehézasványok már bizonyosan csak az adott zárványok által képviselt egyes forrásközetek nem keveredett nehézasvány-együttesét tartalmazzák, vizsgálatukkal tehát az egyes forrásközetek nehézasvány spektrumát ismerhetjük meg.

Ha a lehetséges forrásközetekből összehasonlító adatsorok állnak rendelkezésünkre (akár szakirodalmi gyűjtőmunka, akár saját nehézasvány vizsgálat eredményeképpen), az előbb felvázolt következtetéseinket részletes összehasonlító értékeléssel egészíthetjük ki. Ennek során akár az egyes ásványok szintjén is pontos azonosítást végezhetünk, és végső soron azonosíthatjuk a kérdéses eredetű nehézasvány-együttes forrásközeit és származási helyét.

Egyszerűsített mikroásvány vizsgálatok

Mitévők legyünk, ha az előzőekben leírt hagyományos nehézasvány vizsgálatokat nem szeretnénk (pl. időhiány), vagy nincs lehetőségünk (pl. nem roncsolható nagymértékben a minta) elvégezni, de szükség lenne mikroásványtani ismereteket szerezni a mintáinkról? Ebben az esetben az „A minta-előkészítés és vizsgálati módszerek összefoglalása” c. fejezet első pontja alatt leírt minta-előkészítési módszerek közül kell a legmegfelelőbbet kiválasztani, mérlegelve az ott leírt előnyöket és hátrányokat is.

A legszélesebb körű lehetőségeket a vékonycsiszolatos minta-előkészítés kínálja. Ez esetben mindazon vizsgálati lehetőségek rendelkezésünkre állnak, amelyeket a klasszikus nehézasvány vizsgálatoknál a beágyazott mintákon alkalmazhatunk. A módszer előnyei és hátrányai az előbb említett fejezetrészben részletesen olvashatók.

Gyakorlati példák, esettanulmányok

Regöly

Regöly a Dunántúlon, Tolna megye északi részén, a Kapos és a Koppány folyó összefolyásánál található kis település. A falu belterületén fekvő Strupka-Magyar birtokon lévő egykori halom maradványainak feltárása 2011 kora tavaszán kezdődött meg. A régészeti leletek (kerámiák, fém leletek, csontfaragványok) alapján a halmot az i.e. 7. század (vaskor) utolsó harmadában emelheték a pannonok törzsi vezetőjük sírjaként. A regölyi halom felépítéséhez hasonló szerkezetet Közép-Ázsiából, a frígiai Gordionból ismerünk. Az előkerült nagy mennyiségű kerámialelet régészeti tipológia alapján igen változatos képet mutat: egy része a Hallstatt C időszak végéhez köthető, másik része azonban inkább az i.e. 7. századi etruszk edénműveléssel mutat hasonlóságot. További két típus viszont más irányba, az Ókori Kelet felé mutat párhuzamot: a minőségi *bucchero* jellegű, valamint az Európában korábban ismeretlen fedőperemes edények (részleteket ld. Kürthy et al. 2015).

A halom szerkezete és a régészeti leletek alapján egy széles kapcsolatrendszer vázolható fel, amely a kimmerek Közép-Ázsiából kiinduló vándorlásához köthető. Hatásukra alakultak ki azok a rokon anyagi kultúrájú régészeti csoportok, melyek megtalálhatóak a Dunától az Adriáig terjedő területen (a mai Magyarország délnyugati felén, Horvátországban, Szlovéniában) a Kr.e. 7. század végétől. A Regöly-csoport népessége pedig a Hérodotosz által leírt iráni eredetű syginnákkal, a későbbi forrásokban említett pannonokkal azonosítható (Szabó & Fekete 2014).

A kerámia leletanyag archeometriai vizsgálatának célja a töredékek tipizálása, jellemzése, és ez alapján a helyi és az import, illetve import jellegeket mutató kerámiák elkülönítése, vagyis a potenciális kerámia nyersanyagok felderítése. Ezek alapján pedig a kimmerek vándorlási útvonalának, valamint az i.e. 7. századi népek eloszlásának és kapcsolatrendszerének pontosabb megismerése.

Megközelítőleg 6000 db kerámia töredék került elő a halomból, amelyek makroszkópos átvizsgálása alapján (szín, szemcseméret, szabad szemmel megfigyelhető törmelék szemcsék minőségi és mennyiségi meghatározása) 14 főcsoportot különítettünk el. Elsőként a két leggyakoribb típusból – a durva kerámiákból és a vékonyfalú, finomszemcsés fekete kerámiákból – választottunk ki összesen 33 db reprezentatív mintát. Mivel a helyidegen anyag csak úgy ismerhető fel, ha a helyi anyagot jól ismerjük, ezért 12 Regöly környéki helyszínről (felszíni kibukkanás vagy sekélyfúrás) potenciális üledékmintát (folyóvízi üledékek, lösz, többféle agyag) gyűjtöttünk, valamint az ásatás során előkerült paticsokat is vizsgáltuk. Az

üledékmintákból mintatesteket formáltunk, majd elektromos kemencében 750 °C-on, 2 óra hőntartással kiégettük. Mivel a kerámialetek esetében fontos volt a minél kisebb roncsolás, ezért a vékonycsiszolatos minta-előkészítést választottuk. A polarizációs mikroszkópos megfigyeléseinket kémiai információval (SEM-EDX) is terveztük kiegészíteni, ezért a minták felét polírozott felületűre készítettük.

Mivel célunk a kerámiák és a lehetséges nyersanyagok összetételének (plasztikus és nem plasztikus elegyrészek) pontos megismerése és összehasonlítása volt, ezért az üledékek esetében ugyanolyan minta-előkészítést, vagyis vékonycsiszolat készítését kellett alkalmaznunk.

Polarizációs mikroszkóppal a minták szöveti sajátosságait, valamint nem plasztikus elegyrészeit (nagy hangsúlyt fektetve az akcesszóriákra) vizsgáltuk. Főként a finomszemcsés kerámiáknál azonban a nehézásványok megtalálása és azonosítása igen nehéz, vagy pedig lehetetlen volt. Így a nagyobb nagyítási, valamint kémiai információ kinyerési lehetőséget kihasználva 13 kerámia mintán és az összes üledék mintán SEM-EDX méréseket végeztünk.

A mikroásványok SEM-EDX-es vizsgálata során a 15 µm-nél nagyobb szemcséket vettük csak számításba, 100-120 szemcsét azonosítottunk mintánként, az azonosítás pedig spektrumok alapján történt. A mintákban sávonként haladva (pásztázva) azonosítottuk az akcesszóriákat, így kizárva annak a lehetőségét, hogy kétszer mérjük ugyanazt a szemcsét. A különböző nehézásvány típusok kémiai összetétele rögzítésre került. Abban az esetben, ha egy ásványnak eltérő kémiai összetételű változatait tartalmazta egy minta, mindegyik változat rögzítésre került, hiszen eltérő környezetre, forrásterületre utalhat. A mért adatokat táblázatba rendeztük, így a mérések végére kétféle táblázat készült:

- egyikben a mért mennyiségi adatok, vagyis az egyes mintákban a különböző nehézásvány típusokból hány szemcse van.
- a másikba a könnyebb összehasonlíthatóság miatt a százalékos megoszlás került, mikroásvány típusonként. Néhány ásványból csak 1 db volt egy mintában, ezeket nem számítottuk bele az eloszlásba, mivel ez nem meghatározó mennyiség, a vizsgálati eredményeket nem befolyásolja.

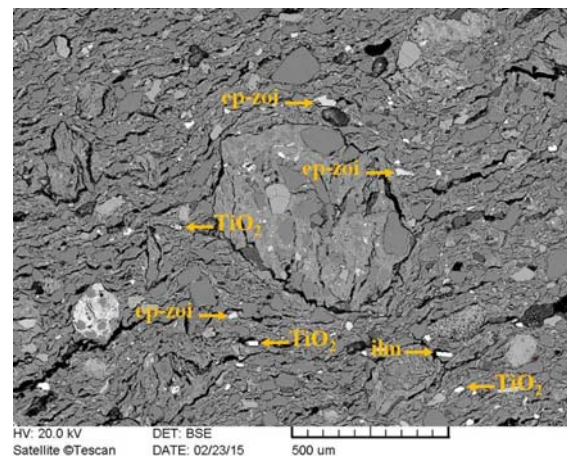
Alább csak a meghatározó, domináns mennyiségű (10% fölötti) nehézásványokat ismertetjük, de a részletes, pontos összehasonlításakor természetesen a 10%-nál kisebb mennyiségben lévő ásványokat is figyelembe vettük.

A mikroásványok vizsgálatának egyik eredménye, hogy a két főcsoporton (durva és finomszemcsés fekete kerámiák) belül alcsoportokat lehetett

elkülöníteni. Míg a mészkő közettörmelékekkel soványított durva kerámiákban az epidot-zoisit, ilmenit, TiO₂ és magnetit az uralkodó, kevesebb titanittal és apatittal (**2. ábra**), addig a granitoidos közettörmelékekkel soványítottakban a TiO₂ és az apatit a domináns, kevesebb ilmenittel és titanittal (mindössze 6% epidot-zoisittal, ami a későbbiekben lesz fontos) (**3. ábra**). A növényi soványítású kerámiákban (**4. ábra**) leggyakoribb a TiO₂ és az ilmenit, és kevesebb az epidot-zoisit. A finomszemcsés fekete kerámiák esetében az epidot-zoisit és ilmenit az uralkodó, egyetlen minta kivételével, amelyben magnetit, TiO₂ és jelentős mennyiségű Cr-spinell volt jellemző, kevesebb epidot-zoisit mellett (**5. ábra**).

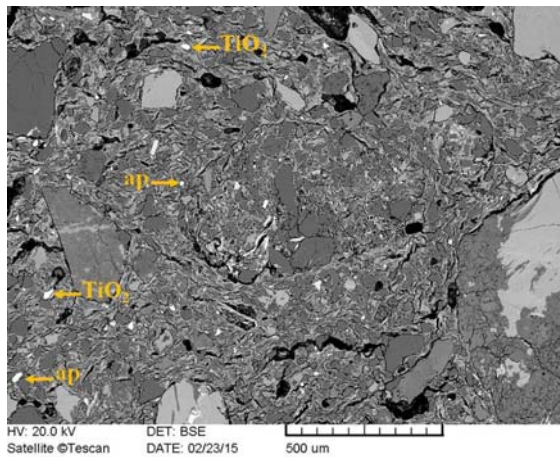
A helyi üledékek nehézásványos összetétele hasonló egymáshoz, de kis mértékben azért elkülönülnek a folyóvízi, a lösz, valamint a vörös (**6. ábra**), a szürke és a kék agyagminták (**7. ábra**). Az epidot-zoisit mindegyikben uralkodó mennyiségben van jelen, így ez valószínűleg helyi sajátosság. A folyóvízi üledékekben ezen kívül uralkodó a TiO₂, az ilmenit, valamint meghatározó még az amfibol, a gránát és az apatit, a löszben pedig az ilmenit és a gránát. Az agyagok - 10% fölötti - nehézásványos összetételénél csak az arányokban van különbség: a vörös- és a szürke agyagokban az epidot-zoisit mellett a magnetit a leggyakoribb, a kék agyagban a TiO₂. Ezen kívül mindegyikben meghatározó az ilmenit és a titanit.

Az üledékek közül a lösz csak soványító anyagként jöhetne szóba, mivel agyagtartalma nincs. A folyóvízi üledékeknek sokkal változatosabb az összetétele, mint a kerámiáké, így ez is kizárható, mint lehetséges nyersanyag.



2. ábra: Mészkő közettörmelékekkel soványított kerámia (Regöly, RHL20-003 minta) visszaszórt elektron képe (SEM-BSE); ep-zoi: epidot-zoisit, ilm: ilmenit

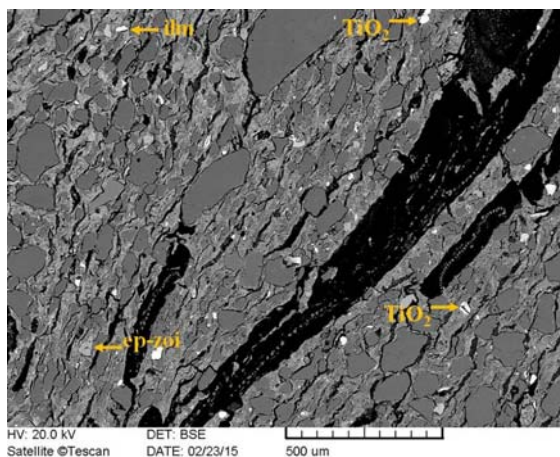
Fig. 2.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of the carbonate tempered ceramic (Regöly, sample RHL20-003); ep-zoi: epidote-zoisite, ilm: ilmenite



3. ábra: Granitoidos közettörmelékkal soványított kerámia (Regöly, RH3-27 minta) visszazórt elektron képe (SEM-BSE); ap: apatit

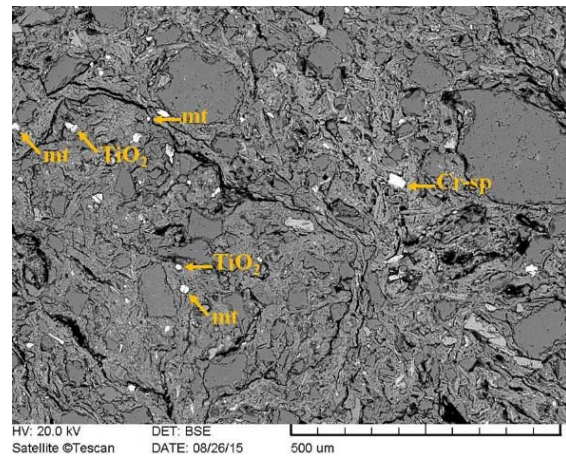
Fig. 3.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of the granitoid tempered ceramic (Regöly, sample RH3-27); ap: apatite

Az agyagoknak nagyon hasonló az összetétele, de a szürke- és kék agyagnak túl kevés az agyagtartalma ahhoz, hogy alkalmas legyen kerámia készítésre, ezen kívül a 10% alatti mennyiségben jelen lévő ásványok alapján egyértelműen a vörös agyagok hasonlítanak leginkább a mészkő törmelékkal soványított, valamint a fekete kerámiák döntő többségéhez (1 db kivételével). A granitoidos közettörmelékkal soványított kerámiák esetében a nehézasványos összetételt befolyásolja a helyidegen soványítóanyag, mivel a kiugróan nagy mennyiségű apatit forrása maga a granitoidos közettörmelék lehet. Ezt figyelembe véve a kerámia alapanyaga szintén nagy hasonlóságot mutat a vörös agyagokkal.



4. ábra: Növényi soványítású kerámia visszazórt elektron képe (Regöly RH7-64 minta) (SEM-BSE); ep-zoi: epidot-zoisit, ilm: ilmenit

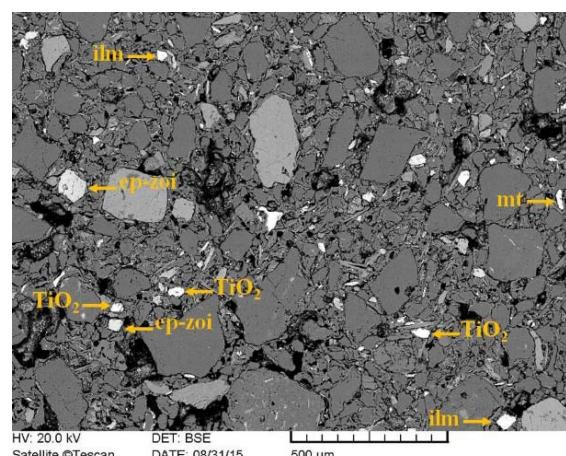
Fig. 4.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of the plant tempered ceramic (Regöly, sample RH7-64); ep-zoi: epidote-zoisite, ilm: ilmenite



5. ábra: Cr-spinell tartalmú kerámia (Regöly, RH4-6 minta) visszazórt elektron képe (SEM-BSE); Cr-sp: Cr-spinell, mt: magnetit

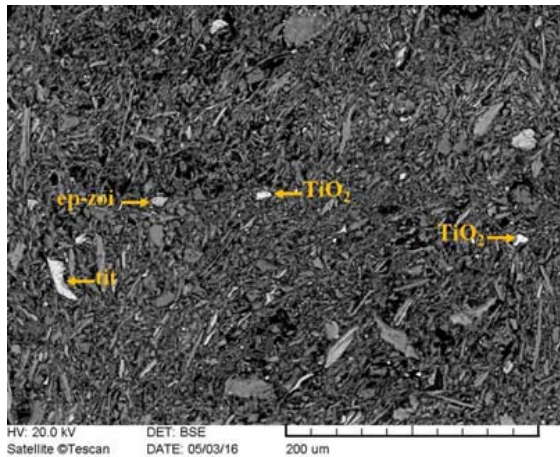
Fig. 5.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of the Cr-spinel bearing ceramic (Regöly, sample RH4-6); Cr-sp: Cr-spinel, mt: magnetite

A növényi soványítású töredéknél a nehézasványok alapján nem volt egyértelmű az eredmény, mivel az ásványos összetétel hasonlít a vörös agyagokéhoz, de az arányok kis mértékben eltérőek, ezért a fő összetevők (kvarc, földpátok) minőségi és mennyiségi összetételét is jobban figyelembe vettük. Ez alapján ennél a típusú kerámiánál is helyi nyersanyagot, vörös agyagot használhattak, azonban felmerülhet, hogy az agyag előkészítése kismértékű összetételi, szöveti változással járt. A 4. ábrán látható a kerámia szövete képe: a többi kerámiától eltérően közepesen-jól osztályozott, főként koptatott szemcsékből álló anyagról van szó, amely lehet pl. iszapolás eredménye, viszont ez a beavatkozás megváltoztathatta a nehézasványok eredeti mennyiségi eloszlását is.



6. ábra: Vörös agyag (Regöly, REGF6a-1 minta) visszazórt elektron képe (SEM-BSE); ep-zoi: epidot-zoisit, ilm: ilmenit, mt: magnetit

Fig. 6.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of a red clay (Regöly, sample REGF6a-1); ep-zoi: epidote-zoisite, ilm: ilmenite, mt: magnetite



7. ábra: „Kék” agyag (Regöly, REGF11b minta) visszaszórt elektron képe (SEM-BSE); ep-zoi: epidot-zoisit, tit: titanit

Fig. 7.: Backscattered electron image (SEM-BSE) of a bluish clay (Regöly, sample REGF11b); ep-zoi: epidote-zoisite, tit: titanite

A Cr-spinell tartalmú töredék mikroásványos összetétele egyik helyi üledéktípuséhoz sem hasonlít, így feltehetőleg nem helyi nyersanyagból készült. További eredmények érdekében a Cr-spinellek kémiai összetételét vizsgáljuk részletesen, hogy hozzá tartozó forrásközetet, az alapján pedig lehetséges forrásterületet találjunk.

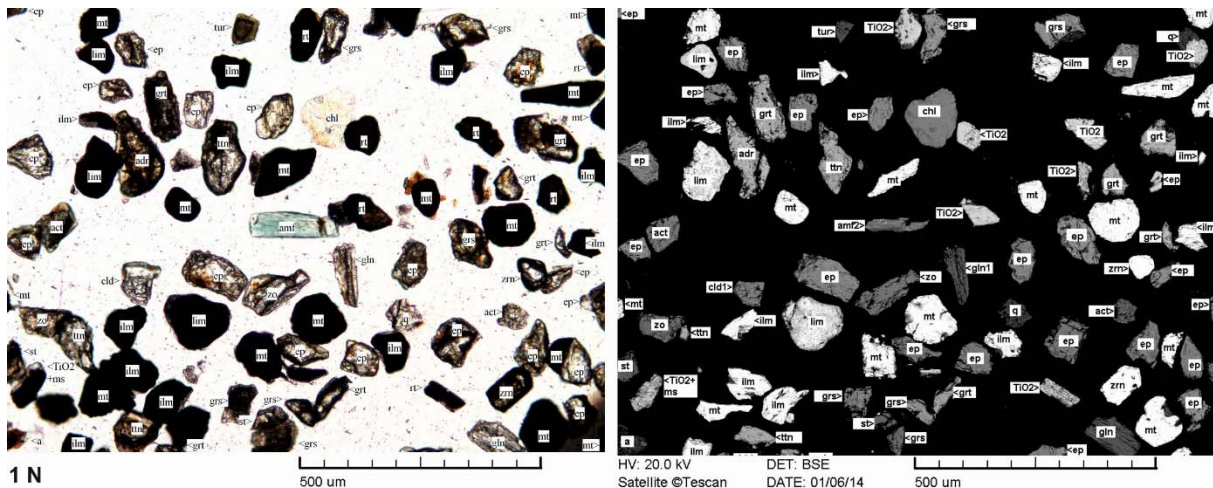
Fażana

Az amphorák a Római Birodalomban a nagybani kereskedelemben egyes élelmiszerek (pl. olívaolaj, bor) tömegesen használt szállítóedényei voltak.

Vizsgálatukkal tehát betekintést nyerhetünk az egykori gyártási technológia fejlettségébe, a szállítási és kereskedelmi útvonalhálózat működésrendjébe, ezáltal az akkori társadalmi és gazdasági viszonyokat is jobban megismerhetjük.

A régészetileg egyik legjobban dokumentált amphora gyártó műhelyt a Laecanius család működtette i. e. 10-5 és i. sz. 78 között, az Isztriai-félsziget déli részén, Fažanában (Bezeczky 2016). Az itt termelt olívaolajat saját készítésű amphorákban, hajókon exportálták Észak-Itáliába és az Alpok-menti provinciákba, ezért volt szükség a jó minőségű cserépedényekre. A Laecanius család kihalása után a műhelyt a császári ház kezelte a Hadrianus kor végéig, majd végül a Kr. u. 2. század közepén Marcus Aurelius Iustus működtette, ezután megszűnt. A korábbi petrográfiai (Józsa & Szakmány, 1987) és röntgendiffrakciós mérések (Józsa et al., 1994) alapján az edények nyersanyaga és a gyártási technológia tulajdonképpen változatlan maradt a műhely működése során. A további petrográfiai (Józsa et al. 2016) és mikromineralógiai (Mange & Bezeczky, 2006; 2007) vizsgálatok alapján a gyártás során felhasznált nyersanyagok: (1) az Isztriai-félsziget déli részén, felszínen található vörös agyag (ún. *terra rossa*), (2) kevés tengeri üledék, illetve (3) a félsziget északi felén elterjedt agyagos-homokos-meszes üledékes kőzetösszetétel (ún. flis). A nyersanyagok megoszlása, keverési/keveredési arányai azonban még pontosan nem ismertek.

Mikromineralógiai vizsgálatainkat (a részleteket lásd: Obbágy et al. 2014) az eddigiektől eltérő, fordított megközelítéssel végeztük, ami a lehetséges nyersanyagok nehézasványainak pontos feltérképezésével indult.



8a és 8b ábra: Dél-isztriai (Fažana közelében, IST 7a) *terra rossa* 63-125 µm közötti méretű, műgyantába ágyazott nehézasvány szemcséinek polarizációs mikroszkópi (8a ábra) és elektrton-mikroszkópos (SEM-BSE) (8b ábra) képe.

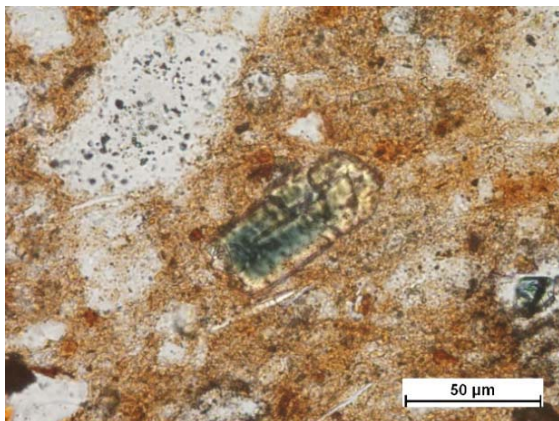
Fig. 8a and 8b: Heavy minerals with 63-125 µm grain size embedded in resin of *terra rossa* from South Istria (near Fažana, IST 7a). Polarizing microscopic (Fig. 8a) and SEM-BSE images (Fig. 8b) of the same preparation.

A minta-előkészítés során a területről begyűjtött flis és terra rossa mintákat savazás és nedves szitálás után nehézfolyadékkal leválasztottuk (63-125 μm és 125-250 μm közötti frakció), majd a kapott nehézasványokból preparátumot készítettünk. A minta tömegét minden munkafolyamat végén megmértük.

A nehézasványok mennyiségi és minőségi (alak, szín, koptatottság) meghatározását sztereomikroszkóppal, polarizációs mikroszkóppal és elektronmikroszkóppal végeztük. A mennyiségi meghatározások során 34 nehézasvány-preparátum készült. 5 reprezentatív mintából mintánként 100-300 szemcsét azonosítottunk.

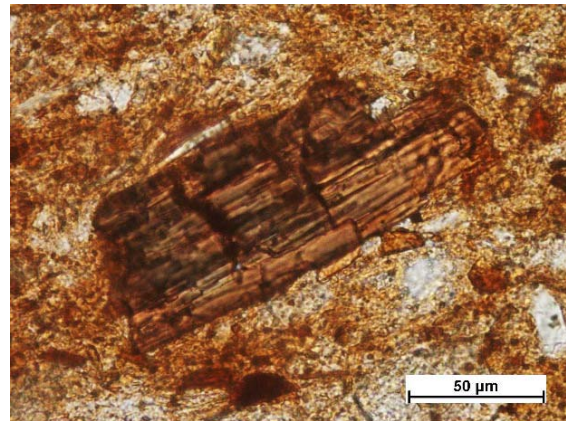
Ezek alapján a durvább szemcseméretű frakció mindkét esetben főleg autigén vagy epigén, vagyis a diagenézis során vagy azután, képződött opakásvány-szemcsékből áll, így ez a mérettartomány mennyiségi analízisre nem alkalmas.

A finomabb szemcseméretű tartomány viszont sokkal változatosabb: a terra rossa mintákat főleg az epidot-csoport tagjai, gránátok és kékeszöld amfibolok alkotják (8a és 8b ábra), míg a flisben epidot és amfibol csak nyomokban található, a krómspinell viszont jelentős mennyiségű. Emellett autigén barit és pirit is előfordul. A tömegmérések alapján a terra rossa átlagosan fél-egy nagyságrenddel több nehézasványt tartalmaz, mint a flis. Kismértékben mindkettő tartalmaz cirkont, turmalint és rutilt is, ezek alakja, illetve színe azonban alapvetően eltér egymástól. A turmalin a terra rossában elsősorban barna, míg a flisben inkább sötét kékeszöld színű. A rutil színe a terra rossában sokkal élénkebb, mint a flisben.



9. ábra: Zöld turmalin fažanai amphora vékonycsiszolatában. Polarizációs mikroszkópos kép (B-384, 1N)

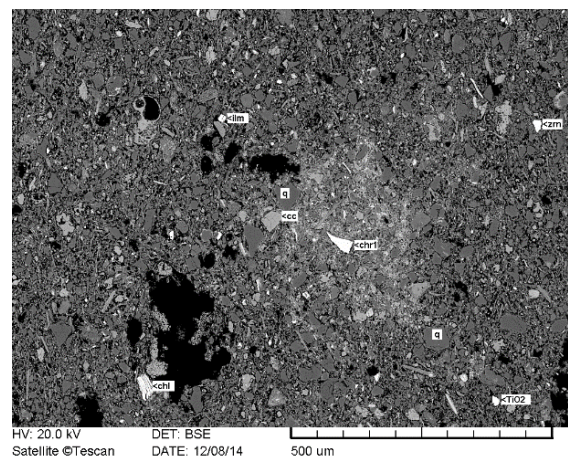
Fig. 9.: Green tourmaline in thin section of amphora from Fažana. Polarizing microscopic image (B-384, PPL)



10. ábra: Barna amfibol fažanai amphora vékonycsiszolatában. Polarizációs mikroszkópos kép (A-393, 1N)

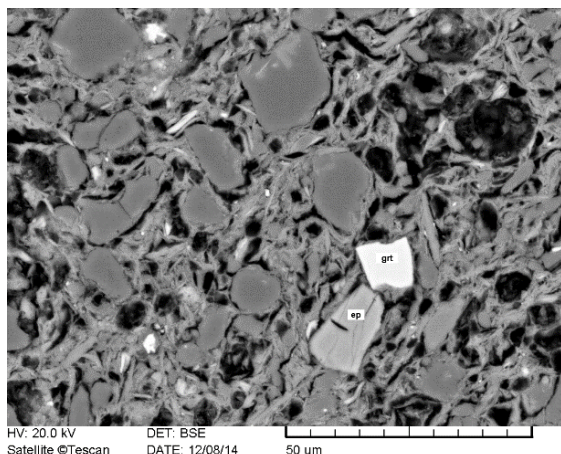
Fig. 10.: Brown hornblende in thin section of amphora from Fažana. Polarizing microscopic image (A-393, PPL)

A terra rossára a sajátalakú–félig sajátalakú, míg a flisre a félig sajátalakú–xenomorf megjelenésű ásványok jellemzők. Az amphorák cirkon, zöld színű turmalin (9. ábra), barna hornblende (10. ábra) és epidot kristályai (terra rossa) mellett krómspinell, barit, pirit és nehézasvánnyal kitöltött foraminiferák is előfordulnak, ami az eltérő nehézasvány-tartalom miatt egyértelműen a flis túlsúlyára utal (11. és 12. ábra). Morfológiai bélyegek alapján megállapítható, hogy nem minden szivacstű származhat a flisből. A korábbi petrográfiai vizsgálatok megállapításai alapján (Józsa et al. 2016) ezek a recens tengeri iszapból kerülhettek a nyersanyagba a gyártás során.



11. ábra: Nehézasványok fažanai amphora vékonycsiszolatában. Elektron-mikroszkópos (SEM-BSE) kép. chr1: krómspinell, ilm: ilmenit, TiO₂: rutil(?), zrn: cirkon, chl: klorit.

Fig. 11.: Heavy minerals in thin sections of amphora from Fažana. Electron microscopic (SEM-BSE) image. chr1: Cr-spinel, ilm: ilmenite, TiO₂: rutile(?), zrn: zircon, chl: chlorite.



12. ábra: Nehézásványok fažanai amphora vékonycsiszolatában. Elektron-mikroszkópos (SEM-BSE) kép. ep: epidot, grt: gránát.

Fig. 12.: Heavy minerals in thin section of amphora from Fažana. Electron microscopic (SEM-BSE) image. ep: epidote, grt: garnet.

Összefoglaló értékelés, tanulságok

A hagyományos mikroásvány vizsgálatok a földtani kutatásban máig is alkalmazott, régóta használt, kiforrott módszertannal rendelkeznek. Az újabb, ásvány meghatározó nagyműszeres módszerek megjelenésével a lehetőségek téra jelentősen kibővült. A hagyományos módszerekkel előkészített mintákon is alkalmazhatók az új meghatározási eljárások, emellett az újabb, másfajta vizsgálatokhoz előkészített mintákon is lehet nehézásvány meghatározást végezni. A fenti módszerek és példák ezeket a főbb eseteket mutatják be.

Azt a kérdést azonban még nem tárgyaltuk, milyen esetekben melyik módszert alkalmazzuk. Ennek a kérdésnek a megválaszolásához nyújt segítséget a bemutatott módszereket értékelő összesítő táblázat (**2. táblázat**).

A fentiek alapján egyértelműen kijelenthető, hogy pontos eredményt gyorsan, olcsón elérni nem lehetséges. Ezért az igényekhez és lehetőségekhez mérten a kerámia vizsgálatoknál is mérlegelni kell, melyik módszert alkalmazzuk. Ha eldöntöttük, hogy a kerámiák nyersanyagának származási helyének meghatározását nehézásvány vizsgálatokkal segítjük, először mérjük föl a vizsgálati anyagaink adta *igényeket*: összesen hány minta képviseli a megismerni kívánt anyagot, azok mennyire változatosak, hány vizsgálati csoportot lehet felállítani, a csoportokat alkotó cserépdarabok mennyire egyveretűek.

Ezek alapján megállapítható, hány minta vizsgálatára lenne szükség. Több cserépdarab egy

mintaként való kezelése csak akkor engedhető meg, ha azok biztosan egy edényből származnak (pl. összeilleszthetők). Második lépésben a minták, módszerek és anyagiak adta *lehetőségeket* vesszük figyelembe. A legfőbb korlátot az jelöli ki, hogy a kiszemelt reprezentatív mintákból mekkora mennyiség áll rendelkezésre, és azok milyen mértékben roncsolhatók. A hagyományos nehézásvány vizsgálatához több cm^3 -nyi feláldozható anyagra van szükség. Ha a minta nem roncsolható, ezt a vizsgálatot nem lehet alkalmazni. Ha a mintánk nem vágható (pl. vékonysága miatt), de felületét szabad csiszolni és vékonyan beitatni műgyantával, akkor csak a polírozott felület elektronmikroszkópos vizsgálata végezhető el. Vékonycsiszolatot bármilyen kicsi (akár 1-2 mm-es) roncsolható mintadarabból készíthetünk, de ha szeretnénk, hogy maradjon a mintadarabból egy makroszkóposan még értékelhető darab, legalább fél cm^3 -es darabra és ultravékony vágókorong használatára van szükség.

Durvakerámiák esetében a soványító anyag azonosításához és származási helyének behatárolásához nem minden esetben kell nehézásvány meghatározást végezni. A kerámiákban lévő mm-esnél nagyobb törmeléksemcsék nagy része vékonycsiszolatban már közetként jelenik meg és ásványos összetételük, illetve szövetük alapján jól összevethetők a lehetséges forrásközetekkel. Ebben az esetben csak akkor lehet szükség nehézásvány vizsgálatra, ha a kérdéses közet típusa általánosan elterjedt és esetleg csak a sajátos akcesszórius összetevői alapján lehet a többi hasonló típusú közettől elkülöníteni.

Amennyiben nincs lehetőség a lehetséges forrásközetek összehasonlító vizsgálatára, csak akkor van értelme nehézásvány vizsgálatnak, ha a lehetséges forrásközetekről rendelkezésre áll megfelelő minőségű és mennyiségű szakirodalmi nehézásvány összetételi adat.

A nyersanyag forrásközeteinek azonosítása különösen nehéz, ha többféle anyag keverésével állítják elő a végleges, megfelelő minőségű nyersanyagot. Cserépgyártáskor esetenként nemcsak az akár többféle különböző származású anyag felhasználásával történő soványítás, hanem a különböző helyről származó agyagok keverése is szóba jöhet. Hagyományos nehézásvány leválasztáskor mindezen anyagok nehézásványainak homogén keverékét kapjuk meg, így forrásközetük szerinti szétválasztásukhoz a lehetséges forrásközetek nehézásvány együttesének ismeretére, igen nagy ásvány-közet-tani szakértelemre és nagyon körültekintő kiértékelésre van szükség.

2. táblázat: A háromféle vizsgálati módszer összehasonlítása. (n.á. = nehézasvány)

	Vékonycsiszolat optikai mikroszkóp	Vékonycsiszolat SEM-EDX	Hagyományos minta előkészítés
minta szükséglet	kevés	kevés	sok
mintaelőkészítési mód	vékonycsiszolat	polírozott vékonycsiszolat	dezaggrálás, szitálás, n.á. leválasztás, preparátum készítés
minta-előkészítés idő- és munkáigénye	viszonylag rövid idő (kb. 1 hét), speciális labor	viszonylag rövid idő (kb. 1 hét), speciális labor	hosszú idő (>10 nap), speciális labor
vizsgált tömeg	kicsi – kb. 0,5-4 cm ² sík felület	kicsi – kb. 0,5-4 cm ² sík felület	nagy tömegű anyagból (>10 gramm)
minőségi meghatározás pontossága	függ a szemcsék méretétől és típusától, sokszor csak bizonytalanul adható meg	sok szemcse azonosítható, de ásványfajtól függő	pontos SEM-EDX módszerrel
szöveti viszonyok	vizsgálhatók	vizsgálhatók	nem ad információt
mennyiségi viszonyok	csak tájékoztatólag adható meg	többé-kevésbé meghatározható, de a teljes tömegre vonatkoztatva nem mindig pontos	pontosan meghatározható

Table 2.: Comparison of the three different investigation methods. (h.m. separ. = heavy mineral separation)

	Thin section light microscopy	Thin section SEM-EDX	Traditional sample preparation
sample requirement	few	few	much
sample preparation	thin section	polished thin section	disaggregation, sieving, h.m. separ., create specimen
duration and labor demand of sample preparation	comparatively short time (cc. 1 week), well-equipped lab	comparatively short time (cc. 1 week), well-equipped lab	long time (>10 days), well-equipped lab
sample mass used	few – cc. 0,5-4 cm ² plain surface	few – cc. 0,5-4 cm ² plain surface	large (>10 grams)
accuracy of qualitative determinations	depends on grain size and type, often with uncertainties	depends on grain type, few uncertainties	exact with SEM-EDX
textural relations	visible	visible	no information
quantitative information	roughly estimated	more or less determinable, but not always accurate for the whole sample	exactly determinable

A vékonycsiszolatos módszerrel az értékelés folyamata ennél egyszerűbb is lehet. Ehhez olyan cserépanyagot kell a vizsgálatra kiválasztani, amelynek nyersanyagát rosszul homogenizálták, ami makroszkóposan is jól látható

inhomogenitások, zárványok megjelenésében nyilvánul meg. Röviden szólva a hanyagul, elkapkodott módon előkészített, jól láthatóan selejtes darabokat kell keresni a sikeres forrásközetek biztosabb azonosítása érdekében.

Ebben az esetben a nehézasvány vizsgálatokat a különböző megjelenésű sávok, zárványok formájában elkülönülő egyes kiindulási nyersanyagok közettani és petrográfiai vizsgálatával együttesen kell a vizsgálatokat és az értékelést elvégezni.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet mondanak Bezeckzy Tamásnak, Fekete Máriának és Szabó Géának a régészeti anyagok vizsgálatra bocsátásáért.

Irodalomjegyzék

BEZECZKY T. (2016): Az isztriai olívaolaj gyártás és a Laecanius amphorák / Olive oil production in Istria and the amphorae of Laecanii. *Archeometriai Műhely* **XIII/2** 69–94.

BONG, W.S.K., MATSUMURA, K., YOKOYAMA, K. & NAKAI, I. (2010): Provenance study of early and middle bronze age pottery from Kaman-Kalehöyük, Turkey, by heavy mineral analysis and geochemical analysis of individual hornblende grains. *Journal of Archaeological Science* **37/9** 2165–2178. DOI: 10.1016/j.jas.2010.03.013.

DURN, G., ALJINOVIĆ, D., CRNJAKOVIĆ, M. & LUGOVIC, B. (2007): Heavy and Light Mineral Fractions Indicate Polygenesis of Extensive Terra Rossa Soils in Istria, Croatia. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): *Heavy Minerals in use. Developments in Sedimentology* **58** 701–737.

FREESTONE, I.C. & MIDDLETON, A.P., (1987): Mineralogical applications of the analytical SEM in archaeology. *Mineralogical Magazine* **51** 21–31.

GASSNER, V. & SAUER, R. (2002): Archaeometrical characterisation and provenance studies on pottery found at Velia (Southern Italy). in: JEREM, E. & BIRÓ, K.T. (eds.): *Archaeometry 98: Proceedings of the 31st Symposium Budapest, April 26 – May 3 1998. - BAR International Series Oxford* **1043/II** 777–781.

ISPHORDING, W.C. (2007): Forensic use of Heavy Minerals in Civil and Criminal Investigations. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): *Heavy Minerals in use. Developments in Sedimentology* **58** 963–982.

JÓZSA, S., SAUER, R., SZAKMÁNY, Gy., WEISZBURG, T. (1994): Mineralogisch petrografische Untersuchungen. In: BEZECZKY, T. (ed.) *Amphorenfunde vom Magdalensberg und aus Pannonien, Ein Vergleich* (143–166). Klagenfurt, *Archäologische Forschungen zu den Grabungen auf dem Magdalensberg* **12** 195 p.

JÓZSA, S., SZAKMÁNY, Gy., (1987): Petrology. In: BEZECZKY, T. (eds.) *Roman Amphorae from*

the Amber Route in Western Pannonia. *BAR International Series Oxford* **386** 103–124.

JÓZSA S., SZAKMÁNY Gy., OBBÁGY G., BENDŐ Zs., TAUBALD, H. (2016): A fažanai (Isztria, Horvátország) Laecanius amphorák archeometriája / Archaeometry of Laecanian amphorae from Fažana, Istria. *Archeometriai Műhely* **XIII/2** 95–130.

KÜRTHY D., SZAKMÁNY Gy., JÓZSA S., SZABÓ G. (2015): A regölyi vaskori sírhalom kerámiáinak előzetes archeometriai vizsgálati eredményei / Preliminary archaeometric results of ceramics from the iron age mound grave in regöly. *Archeometriai Műhely* **XII/3** 163–176.

LENAIN, B.P. (2000): Analytical Raman spectroscopy: a new generation of instruments. *Analisis* **28** 11–14.

LINDHOLM, R. (1987): *A Practical Approach to Sedimentology*. Allen & Unwin, London, 276 p.

MANGE, M. & BEZECZKY, T. (2006): Petrography and provenance of Laecanius amphorae from Istria, northern Adriatic region, Croatia. *Geoarchaeology: an International Journal* **21** 427–458.

MANGE, M.A. & BEZECZKY, T. (2007): The Provenance of Paste and Temper in Roman Amphorae from the Istrian Peninsula, Croatia. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): *Heavy Minerals in use. Developments in Sedimentology* **58** 1007–1033.

MANGE, M.A. & MAURER, H. F. W. (1991): *Heavy Minerals in Colour*. Chapman and Hall, London, 147 p.

MANGE, M.A. & MORTON, A.C. (2007): Geochemistry of heavy minerals. *Developments in Sedimentology* **58** 345–391.

MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (2007): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology Elsevier*, **58** 1283 p.

MORTON, A.C., (1985a): A new approach to provenance studies: electron microprobe analysis of detrital garnets from Middle Jurassic sandstones of the northern North Sea. *Sedimentology* **32** 553–566.

MORTON, A.C., (1985b): Heavy minerals in provenance studies. In: ZUFFA, G.G. (ed.), *Provenance of Arenites*. Reidel, Dordrecht: 249–277.

MORTON, A.C., (1991): Geochemical studies of heavy minerals and their application to provenance research. In: MORTON, A.C., TODD, S.P. & HAUGHTON, P.D.W. (eds.) *Developments in Sedimentary Provenance Studies. Geological Society of London Special Publication*, **57** 31–45.

- MORTON, A.C. & HALLSWORTH, C. (2007): Stability of Detrital Heavy Minerals During Burial Diagenesis. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 215–245.
- OBBÁGY G., JÓZSA S., SZAKMÁNY Gy., BENDŐ Zs. & BEZECZKY T. (2014): Isztriai amforák nyersanyagának nehézsóvíz-vizsgálati eredményei. *Gesta* **XIII** 39–58.
- PALENIK, S. (2007): Heavy Minerals in Forensic Science. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 937–961.
- PIRKLE, F.L., PIRKLE, W.A. & PIRKLE, E.C. (2007): Heavy-Mineral Sands of the Atlantic and Gulf Coastal Plains, USA. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 1145–1232.
- SAUER, R. (2013): Petrology. in: BEZECZKY, T.: The amphorae of Roman Ephesus. *Forschungen in Ephesos* **15/1** 197–212.
- SMITH, G.D. & CLARK, R.J.H. (2004): Raman microscopy in archaeological science (Review article). *Journal of Archaeological Science* **31** 1137–1160.
- SCHNEIDERMAN, J.S. & CHEN, Z. (2007): Interpretation of Quaternary Tectonic and Environmental Change Using Heavy Minerals of the Yangtze Delta Plain in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 607–620.
- SZABÓ, G. & FEKETE, M. (2014): Pannon tumulus feltárásának előkészítése – Regöly, Strupka-Magyar birtok. *Wosinsky Mór Múzeum Évkönyve* **36** 7–158.
- THOMAS, A.R.A. (2007): An Integrated Grain-Size and Heavy Mineral Analysis of the Palaeocene Strata of the London Basin. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 307–322.
- TURNER, G. & MORTON, A.C. (2007): The Effects of Burial Diagenesis on Detrital Heavy Mineral Grain Surface Textures in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 393–412.
- VAN LOON, A.J. & MANGE, M.A. (2007): ‘In situ’ Dissolution of Heavy Minerals Through Extreme Weathering, and the Application of the Surviving Assemblages and their Dissolution Characteristics to Correlation of Dutch and German Silver Sands in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 189–213.
- WEISSBROD, T. & BOGOCH, R. (2007): Distribution Pattern and Provenance Implications of the Heavy Minerals in Neoproterozoic to Mesozoic Siliciclastic Successions in the Arabo-Nubian Shield and its Northern Periphery: A Review. in: MANGE, M.A. & WRIGHT, D.T. (eds.): Heavy Minerals in use. *Developments in Sedimentology* **58** 647–676.

NON-DESTRUCTIVE X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION OF AMPHIBOLE-RICH STONE IMPLEMENTS: WHAT PRECISION SHOULD WE EXPECT FOR GLAUCOPHANE IDENTIFICATION?

AMFIBOL DÚS KŐESZKÖZÖK RONCSOLÁSMENTES RÖNTGEN DIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATA: MILYEN PONTOSSÁGRA SZÁMÍTHATUNK A GLAUKOFÁN AZONOSÍTÁSÁBAN?

FERENC KRISTÁLY^{1*}, ERIKA KERESKÉNYI^{2,3}

¹ Institute of Mineralogy and Geology, University of Miskolc, 3515 Miskolc-Egyetemváros, Hungary (*)

² Herman Ottó Museum, Mineralogy Department, Kossuth Str. No. 3, 3525 Miskolc

³ Department of Mineralogy and Geology, University of Debrecen, Egyetem Sqr. 13, 4032 Hungary

E-mail: askkf@uni-miskolc.hu

Abstract

Non-destructive X-ray diffraction has been successfully applied for mineralogical investigation of polished stone implements in several cases. Vertical θ - θ goniometer and parallel beam geometry (with Göbel mirror) are basic instrument requirements for such studies. Rock-forming mineral species can be easily identified, also distinguishing between end-members of compositional series. As a recent development, several members of the amphibole group were successfully identified with this technique. Clear distinction between glaucophane (rock-forming Na-amphibole), actinolite (rock-forming Ca-amphibole) and other amphiboles were tested and successfully confirmed by SEM+EDS analysis.

Kivonat

A csiszolt kőeszközök ásványtani vizsgálatában már többször sikeresen alkalmaztuk a roncsolás-mentes röntgen diffrakciós vizsgálatot. Az eljáráshoz műszeres követelmény a függőleges goniométer és párhuzamos nyaláb geometria (Göbel tükör) megléte. A módszer könnyen alkalmazható a kőzetalkotó ásványok azonosítására, legtöbbször a kémiai összetételbeli sorok végtagjainak azonosítására is. Legújabb eredményeink az amfibol csoport néhány tagjának a megkülönböztetési lehetőségét tárta fel ezzel a módszerrel. Egyértelműen sikerült azonosítani a glaukofánt (kőzetalkotó Na-amfibol), aktinolitot (kőzetalkotó Ca-amfibol) és ezektől különböző amfibolokat, valamint az eredményeket sikeresen alátámasztani SEM+EDS vizsgálatokkal.

KEYWORDS: GLAUCOPHANE, ACTINOLITE, RIETVELD REFINEMENT

KULCSSZAVAK: FITOLIT GLAUKOFÁN, AKTINOLIT, RIETVELD ILLESZTÉS

Introduction

X-ray diffraction (XRD) is one of the most suitable analytical methods to directly identify minerals, observe the presence of non-crystalline components, extract crystal structure related data and calculate absolute quantitative compositions. A pattern recorded on powder samples with an X-ray diffractometer – a diffractogram – contains information in the form of peaks and baseline geometry. For the identification of crystalline components, minerals, the peak properties have to be used: maximum intensity position a.k.a. peak position, maximum intensity value and peak broadening. These are ultimately related to unit cell symmetry and size, chemical composition and crystallite size combined with lattice defects and deformations. In the case of minerals such as amphiboles, where the chemical variability is extremely high, unit cell dimensions are very similar and the crystal lattice may have high defect

occurrence, the very precise measurement of peak positions is problematic.

The most widespread type of the X-ray diffraction is powder diffraction (flat powder specimen with smooth surface), requiring grinding and destruction of the investigated materials. Identification of crystalline components is readily done by powerful Search/Match algorithms (database fingerprinting for peak position/intensity sets characteristic for each mineral) and software with high standard graphical user interface. The method can also be used on polished plane surfaces, accounting for preferred orientation (causing anisotropic distortion of peak intensity) and crystallite size effects (causing anisotropic distortion of peak broadening). None the least, powder diffraction is the only way of the technique for precise quantitative analysis and crystal structure determination in mixtures. Conventional powder diffractometers are designed to be used in Bragg-Brentano (parafocusing) geometry, enhancing precision and quality of the

recorded data, but also introducing several errors arising from instrumental set-up and specimen properties. Such errors are sample height precision, flat specimen error and sample transparency error, with a strong impact on measured peak position, peak shape and intensity (for more details see Pecharsky & Zavalij 2005). These errors are produced by the divergent primary beam geometry, and require careful instrument alignment and powder specimen preparation. If the divergent geometry of primary beam can be switched to parallel photon trajectory beam, these errors are eliminated. The solution for switching is the use of parallel beam producing X-ray optics, known as Göbel mirrors (Schuster & Göbel 1995, Deslattes et al. 1997) for Bruker AXS GmbH instruments. The use of Göbel mirror allows for the measurement of not flat or not smooth powder specimens and also block samples with unpolished or even untreated surfaces, the non-destructive application (ND-XRD). A system for sample surface positioning has to be applied (Kristály 2014). On the other hand, some negative features have to be accounted for, like rock texture producing unforeseen preferred orientations, stress and strain leading to unaccounted peak broadening and effect of sample surface on the background of recorded pattern.

In the case of isostructural minerals, like amphiboles, peak broadening has a specific importance. As differences in unit cell dimensions – reflected by the position of peaks – produced by cationic substitutions are very small, a precise instrumental profile model and deconvolution is needed to recognize multiple amphibole species within one sample. Instrumental broadening is higher in parallel beam geometry than Bragg-Brentano (up to 2 times), but empirical profile parametrization on standards allows for the separation of overlapping peaks by deconvolution.

Amphiboles are among several mineral groups which appear in a large specimen variety all with very similar crystal structure and also forming compositional series with several cations substituting each other. Their systematics and detailed grouping is done according to chemical composition (Hawthorne et al. 2012) with the general formula of $AB_2C_5T_8O_{22}W_2$, where A=vacancy, Na, K, Ca, Pb or Li; B=Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg or Li; C=Mg, Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al, Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} or Li; T=Si, Al, Ti^{4+} , Be; W= OH^{1-} , F^{1-} , Cl^{1-} or O^{2-} . Precise quantity of these elements is best measured by electron beam microprobe. The most important subgroups for our study are sodium amphiboles and calcium amphiboles, i.e., the groups with the highest rock-forming potential.

The double-chain inosilicate structure of amphiboles crystallizes mostly in two crystal symmetry classes: monoclinic and orthorhombic. Monoclinic amphiboles are known as clino-

amphiboles, while orthorhombic varieties are known as orthoamphiboles. According to the difference in unit cell symmetry (given as the space group), distinction between clino- and ortho forms is easily done by XRD, by the distinct position/intensity peak sets characteristic for each series. A more detailed identification of species by XRD is problematic for several reasons. Due to the low symmetry they produce a large number of peaks, most of them located too close to each other (overlapping) for a precise position determination. The amphibole cleavage running along the double chains leads to prismatic-acicular grains even $<1 \mu m$, thus strong preferred orientation is general in powder specimen, small intensity peaks may be missing from the pattern. In ND-XRD, the rock texture might produce multiple preferred orientations, leading again to the absence of small intensity peaks. These problems also reduce the applicability of the most important XRD feature for amphibole identification: peak intensity ratios. The differences in chemical composition between distinct amphibole species appear on the XRD pattern as characteristic differences in peak intensity ratios, several times impossible to determine exactly.

In spite of all the limitations and drawbacks, our results show that the identification of several amphibole species is possible even by ND-XRD, if all the instrumental and measurement effects are accounted for.

Materials and methods

Polished stone implements of amphibole-rich compositions were identified in the archaeological collection of the Herman Ottó Museum (Miskolc, Hungary). These implements have been previously studied for petrography and mineralogy by Józsa et al. (2001a, 2001b), but our results provide the first detailed mineralogical composition. Macroscopic features of the selected implements suggested mesometamorphic rocks, the green and black dominant colors referring to actinolite and similar amphiboles. A more detailed petrographic study (Kereskényi et al. 2016) revealed similarities with blueschists from the area of Hačava (Meliata Unit, Slovakia). Macroscopically the axes are fine-grained, having bluish, bluish green, greenish, greyish blue colour. Some of them are strongly foliated, but most of them are massive, non-foliated (Kereskényi et al. 2016). The blueschist sample 89.9.11. has amphiboles as cc. 1-mm-sized enhanced contoured, green, rounded patches in the dark matrix. The dimensions of the flat-chisel are the following: length 3 cm, width 2.5 cm, thickness 0.5 cm. In the blueschist sample the contours of the green amphibole spots are blurred and elongated in the direction of foliation. The dimensions of the flat-axe: length 6 cm, width 5.4 cm, thickness 1.2 cm. Results of a nephrite implement from an earlier

work (Péterdi et al. 2014) was used for comparison by the permission of Katalin T. Biró (Hungarian National Museum, Budapest). The surfaces selected for mineralogical analysis by XRD were cleaned with acetone.

Measurements were carried out on a Bruker D8 Advance diffractometer (Cu-K α source, 40 kV and 40 mA generator settings) with a vertical θ - θ goniometer (radius 250 mm) and a Vantec1 positions sensitive detector (PSD). The parallel beam geometry was obtained with a W-C multilayer Göbel mirror (2nd generation, 2005) operated with a 0.6 mm beam exit slit and 2.5° axial Soller slit. The PSD detector was also equipped with a 2.5° axial Soller slit, while antiscattering and detector slits were switched according to the detector window opening degree. Most of the measurements were run with 5° detector window opening. Patterns were recorded from 2°(2 θ) to 90 or 100°(2 θ) with 0.007°(2 θ) step per 24 seconds. For sample surface positioning a microscope stative with micrometric screw was used, aligning the surface to the beam was done by using an Al foil stripe on the surface selected to be measured (Kristály 2014). The measurement was run with the Al foil attached to the surface, for the possibility of using Al peaks if peak position corrections are required. The Al foil reduced diffracted intensity by 1% in number of counts as compared to measurements without the foil. The illuminated sample area on a flat specimen is 12x8 mm at 30°(2 θ), but varies highly depending on the curvature of the surface.

Peak broadening and profile were determined on NIST 1976b corundum plate, while empirical profile parametrization was done on NIST SRM640d silicon powder. The diffractometer has a 0.05°(2 θ) broadening in terms of FWHM at 30°(2 θ) in Bragg-Brentano geometry with symmetrical 2.5° axial-Sollers, divergence and antiscattering slits 0.6 mm, detector slit 0.2 mm. With Göbel mirror and Vantec1 PSD this broadening was modified to 0.140°(2 θ) at 30°(2 θ) keeping symmetrical 2.5° axial-Sollers, 0.6 mm exit slit, 8 mm antiscattering and 12 mm detector slit. No significant peak asymmetry was observed for K α_1 wavelength. These parameters have negative impact on peak overlapping delimitation, thus more than usual experience is required at evaluation.

Results were subjected to data reduction by Fourier polynomial noise filtering and baseline fitting with a 3rd degree gliding polynomial. Search/Match analysis was run in Bruker *DiffracPlus* EVA on the ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF2 (Powder Diffraction Files) 2015 and COD (Crystallography Open Database) (Grazulis et al.

2009) databases. Whole powder pattern decomposition, Rietveld refinement (Young 1993) and comparative crystal structure based simulations were run in TOPAS4 software, using ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) and AMCSDB (American Mineralogist Crystal Structure Database) crystal structure data. Glaucophane data was adjusted also according to Comodi et al. (1991).

SEM+EDS measurements were carried out on a Jeol JXA 8600 Superprobe with 20 kV accelerating voltage and 20 nA probe current, on carbon coated surfaces, according to the method described by Bendő et al. (2013) for non-destructive investigation.

Results and discussion

Simple mineralogy

On a flat, well-polished implement surface (nephrite, **Fig.1.**) good quality pattern can be obtained with measurement as short as 1 minute, with noise as the only difference to the pattern measured on the same surface within 15 minutes (**Fig. 2.**).

The investigated implement was a nephrite tool, and the first match on the Search/Match list was actinolite (**Fig. 2.**), fully in accordance with the rock being nephrite. The chemical compositions given in the ICDD PDF and COD databases are orientative and cannot be considered as corresponding to the investigated material. However, good quality cards will show an approximately good chemical composition, comparable to microprobe data (although in PDF 89-5366 the elements are not listed according to actual amphibole nomenclature, and we disregard F content). Details on SEM+EDS chemical analysis of this implement can be found in Péterdi et al. (2014).



Fig. 1.: Nephrite chisel from private collection of Gy. Kerékgyártó (15 x 2 cm)

1. ábra: nefrit véső Kerékgyártó Gy. magángyűjteményéből (15 x 2 cm)

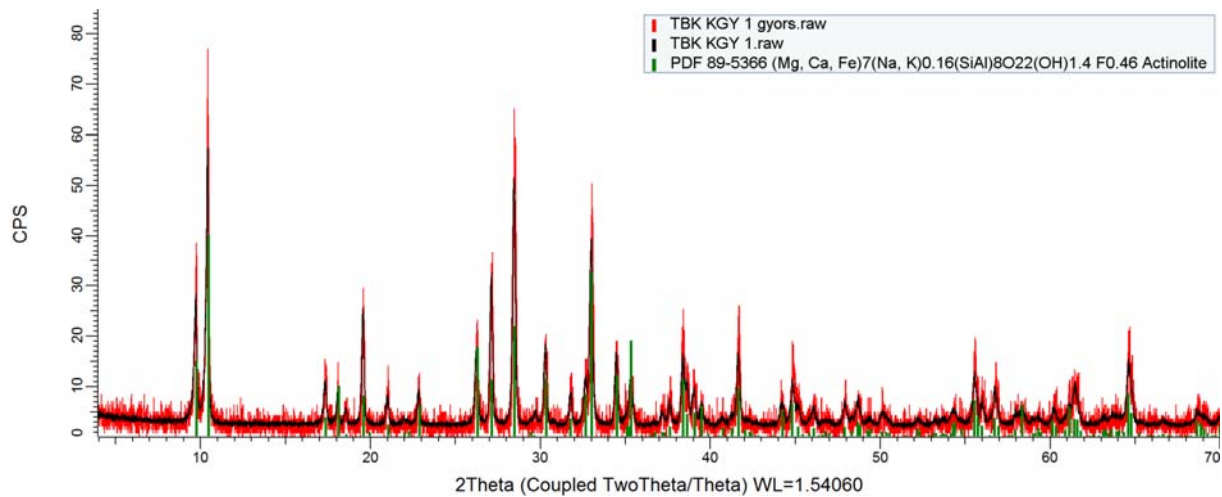


Fig. 2.: XRD patterns taken on the flat surface of the nephrite implement. Red pattern measured in 1 minute, black pattern measured in 15 minutes (original curves).

2. ábra: A nefrit eszköz lapos felületén felvett XRD görbék. Pirossal az 1 perces mérés, feketével a 15 perces mérés eredménye (eredeti felvett görbék).

Lightly complicated mineralogy

On implements with undulated or convex surfaces (in this case, blueschist, sample 89.9.11, **Fig. 3.**) the baseline of the pattern becomes more complex (**Fig 4.**), especially in the $<6^\circ(2\theta)$ range due to the “shadowing” effect of the measured surface.

As a consequence, background subtraction requires more attention, but the identification of peaks is still possible, as shown on chloritic implements in Kristály (2014). The first hit on the Search/Match list with routine settings is ferroglaucophane, also encountering the worst problem of database entries: multiple cards with different data (**Fig 3.**).

Also, a large number of other amphiboles and unrelated minerals appear on the list, requiring a deeper inspection of the Search/Match list. The identification of minor to accessory components requires more steps and “tricks”, thus it is not presented here.

Comparing Search/Match results with SEM+EDS data, the glaucophane composition was found to be dominant (**Fig 4., Table 1.**), with significant epidote and titanite, and minor clinocllore. Albite grains also appear, in concordance with XRD results.

The chemical compositions measured in several points show a very similar *a.p.f.u.* (atoms per formula unit) distribution, as given in the selected PDF card at Search/Match, except for the Fe- and Mg-content.



Fig. 3.: blueschist implement from the collection of the HOM, Inv. nr. 89.9.11.

3. ábra: kékpala csiszolt véső töredéke a Herman Ottó Múzeum gyűjteményéből, ltsz. 89.9.11.

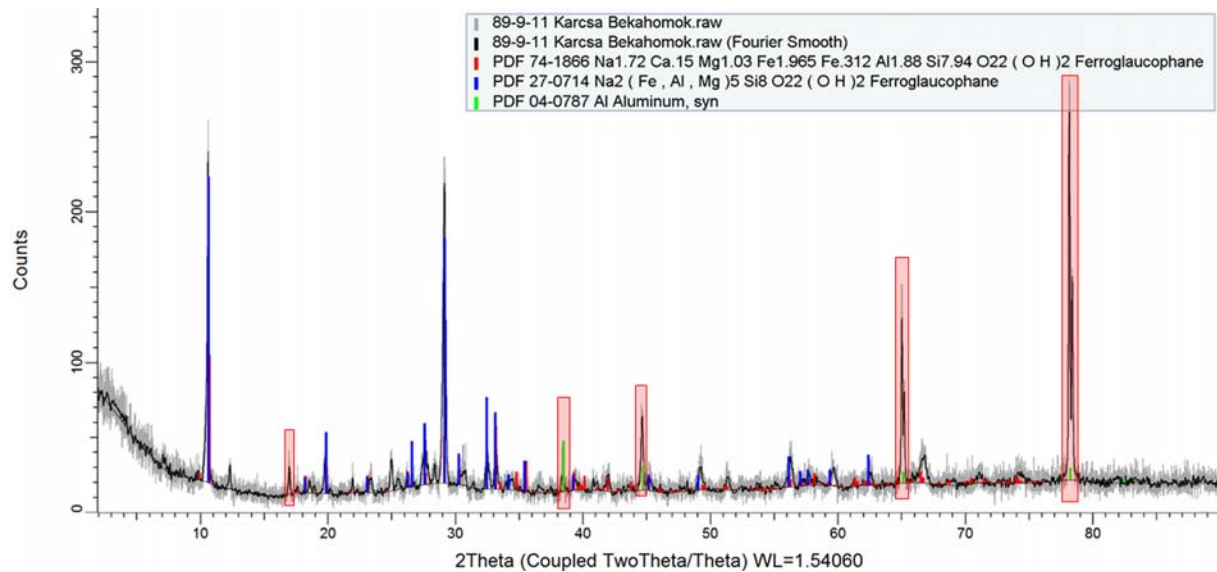


Fig. 4.: XRD pattern recorded (15 minutes) on the blueschist implement 89.9.11, grey is the original, black is the noise reduced pattern, red rectangles mark the Al peaks (except for the peak at 17 °2θ, which appears on this foil, also checked separately, but crystallographic relation to the Al structure was not found).

4. ábra: A kékpala baltán (89.9.11 leltári szám) felvett görbe (15 perces mérés), szürke az eredeti, fekete a simított görbe, piros téglalapok az Al csúcsait jelölik (kivéve a 17 °2θ-nál lévő csúcsot, amely ennél a fóliánál megjelenik, külön ellenőrizve is, de az Al szerkezettel való kristálytani kapcsolatát nem találtuk meg).

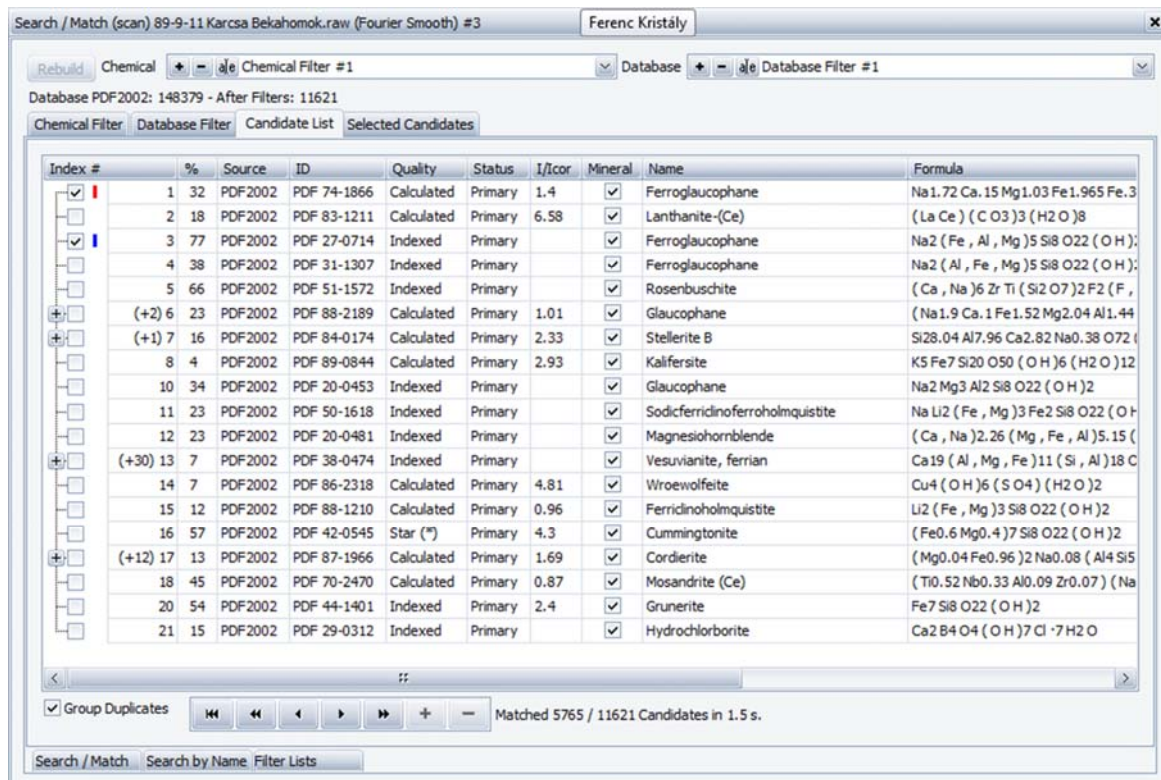


Fig 5.: Search/Match results panel in the first evaluation step, on the noise reduced and background fitted pattern in Fig 2.

5. ábra: A kiértékelés első lépésének Search/Match eredményi ablaka, a simított és háttérillesztett görbén a 2. ábráról

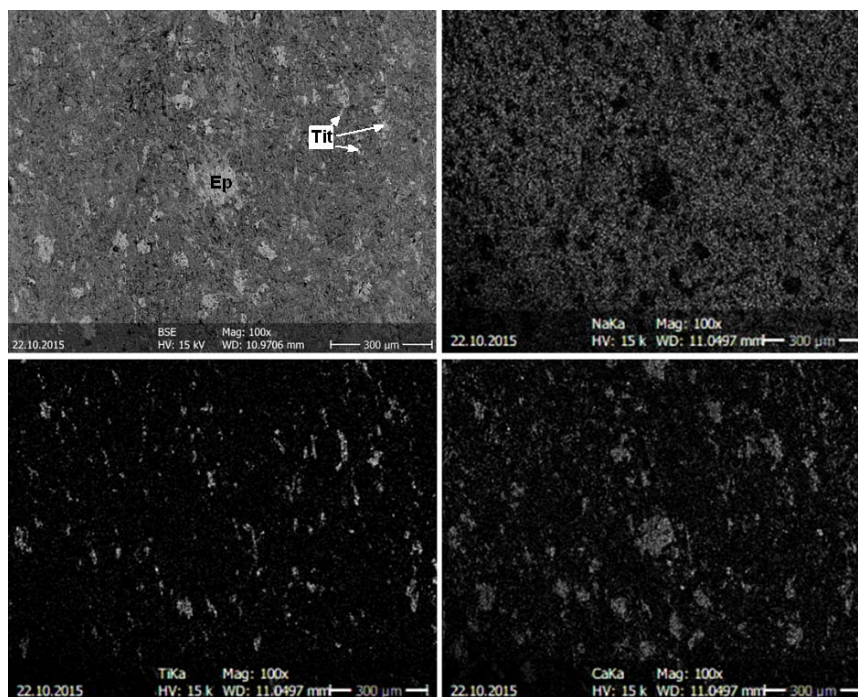


Fig 6.: BSE image (top-left) and X-ray maps of the 89.9.11 blueschist implement, Na is mainly glaucophane (albite not distinguished), Ti is only titanite, Ca is epidote and titanite.

6. ábra: BSE kép és elem térképek a kékpala baltára (89.9.11 leltári szám), a Na főleg glaukofánt (az albit nem megkülönböztethető), a Ti csak titanitot, a Ca epidotot és titanitot jelöl.

Table 1.: SEM+EDS results of the investigated implements, representative results only (XRD data taken from PDF 74-1866 file)

1. táblázat: SEM+EDS mérési eredmények a vizsgált mintákon, csak a legjellemzőbb eredmények (XRD-re vonatkozó adatok a PDF 74-1866 kártyáról)

		Na	K	Ca	Mg	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Al	Si	Ti
	theo. gl	2	0	0	3			2	8	0
	theo. fgl	2	0	0		3		2	8	0
89.9.11	XRD	1.72	0	0.15	1.03	1.97	0.31	1.88	7.94	
	1	1.83	0.01	0.02	1.96	1.09		2.04	7.98	0
	2	1.90	0.01	0.11	2.11	1.18		1.83	7.95	0
	3	1.82	0.01	0.06	1.94	1.16		2	7.97	0
	4	1.93	0.01	0.08	1.85	1.40		1.83	7.97	0.01
B14	XRD	1.72	0	0	1.03	1.97	0.31	1.88	7.94	0
	1*	0.16	0	1.84	3.77	0.62	0.26	1.22	7.21	0
	2	1.21	0	0.84	2.57	1.63	0	0.91	7.97	0
	3	1.97	0	0.16	2.29	1.41	0	1.40	8.01	0
	4	2.01	0	0.13	1.81	1.89	0	1.28	8.10	0

*results indicating composition closed to winchite

The reason behind the observation is that Fe²⁺ and Mg replacing each other produce only minor change in peak XRD positions, due to the similar cation size. As a consequence, the ND-XRD results may indicate ferroglaucophane, because we cannot correct for the texture and stress-strain peak position distortions of the rock sample.

To observe the degree of sample related distortions, we can try to solve the XRD pattern by Rietveld refinement, simulating a pattern for each mineral,

and creating a scaled sum pattern, which is compared to the measured data. In this case, an acceptable solution (**Fig 7.**) was found after applying preferred orientation PO and stress-strain corrections to the identified minerals.

Calculated unit cell data of glaucophane is given in **Table 2.**, displaying minimal differences from theoretical data (Fehér 2009, also on <http://handbookofmineralogy.org/>).

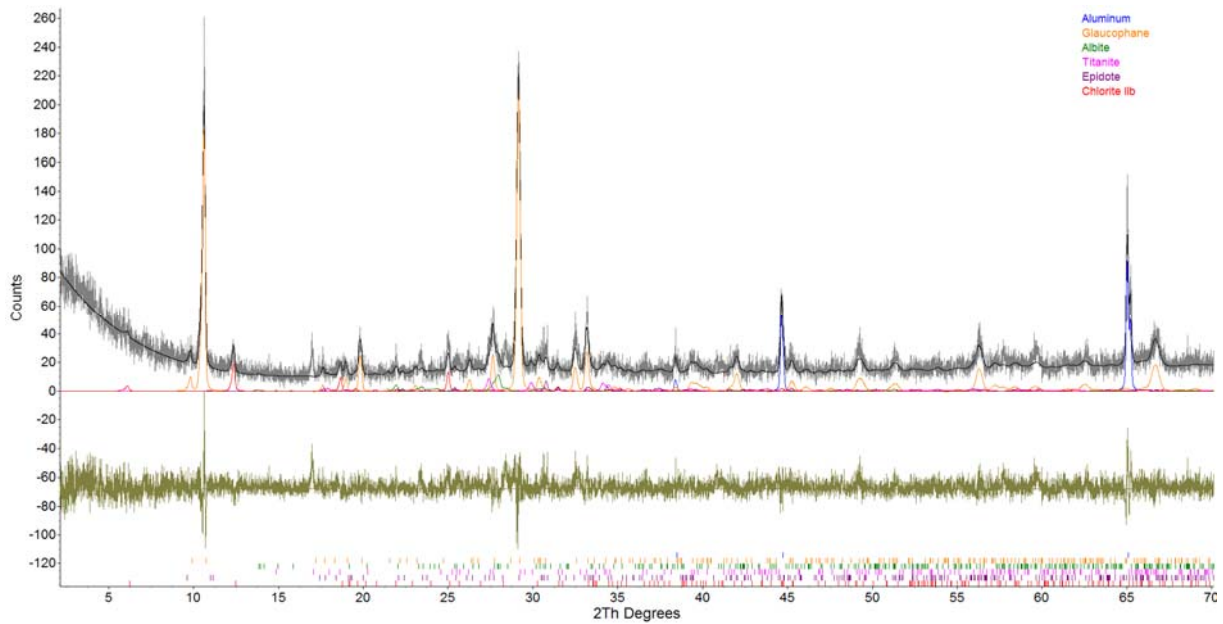


Fig 7.: Rietveld refinement patterns of the investigated blueschist implement, sample 89.9.11 (gray – measured, black – calculated, olive – difference, and each single pattern for the minerals with the given color)

7. ábra: A Rietveld illesztés eredménye a vizsgált, 89.9.11 leltári számú kékpala eszközön (szürke – mért, fekete – számolt, zöld – különbség, illetve minden ásványnak az adott színnel jelölt önálló görbéje)

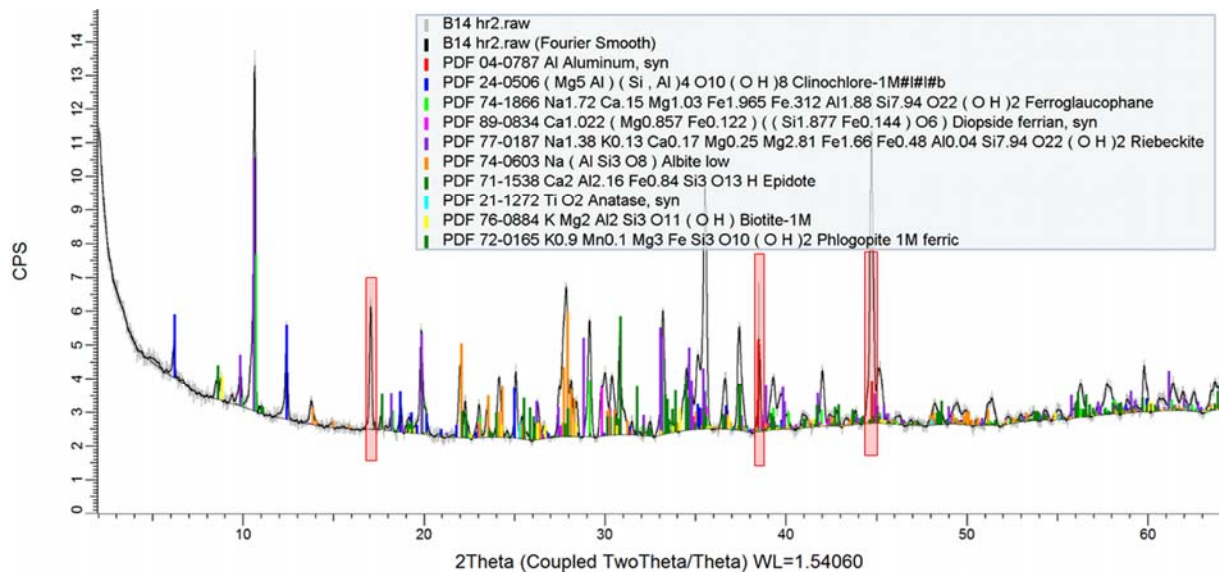


Fig 8.: XRD pattern recorded (15 minutes) on the blueschist implement B14, grey is the original, black is the noise reduced pattern, red rectangles mark the Al peaks(except for the peak at 17 °2θ, which appears on this foil, also checked separately, but crystallographic relation to the Al structure was not found).

8. ábra: A B14 mintaszámú kékpala baltán (Felsővadász-Várdomb, leltározatlan anyag a HOM gyűjteményében) felvett görbe (15 perces mérés), szürke az eredeti, fekete a simított görbe, piros téglalapok az Al csúcsait jelölik (kivéve a 17 °2θ-nál lévő csúcsot, amely ennél a fóliánál megjelenik, külön ellenőrizve is, de az Al szerkezettel való kristálytani kapcsolatát nem találtuk meg).



Fig. 9.: blueschist implement from the collection of the HOM, Ref. Nr. B14, Felsővadász-Várdomb

9. ábra: B14 sz. kékpala csiszolt véső töredéke a Herman Ottó Múzeum gyűjteményéből, Felsővadász-Várdomb

Complicated mineralogy

For an implement (in this case, blueschist, sample B14 (**Fig. 9.**)) with more than three rock-forming minerals, the quality of the measured surface is even more significant. As observed on the darker, streaked blueschist implements, the low angle background might also lead to false peak determinations (**Fig. 9.**), which can be eliminated by repeated measurements for finding a good surface.

The Search/Match returned riebeckite as possible 2nd amphibole after ferroglaucophane (both

glaucophane and ferroglaucophane are members of the Na amphibole group), and also several minor rock-forming minerals. Depending on personal decision making of the Search/Match results sorting, winchite (a Na-Ca amphibole) can also be nominated as matching. Such case is frequent even in powder diffraction of samples with similar minerals. However, taking a look at the structural differences of the three species, the chances for a perfect identification without chemical analysis are minimal.

SEM+EDS results show glaucophane > ferroglaucophane > winchite as major minerals, associated with augite, omphacite, albite, epidote, clinozoisite and phlogopite, clinocllore and titanite as minor components (**Fig. 10.**).

Rietveld refinement and related corrections (**Fig. 11.**) almost gave the same result as SEM+EDS, except for winchite, where the XRD pattern was too complicated to obtain conclusive deconvolution. Calculated unit cell parameters for glaucophane and ferroglaucophane are listed in **Table 2.**

Riebeckite, as a suggested match for the XRD pattern was omitted, since it was not necessary to obtain amphibole peaks solution in fitting and it was missing from the SEM-EDS results, too. Refinement with winchite returned too low contribution, meaning that resolving glaucophane and riebeckite or winchite requires higher instrumental precision and selection of surfaces with more contribution of these species.

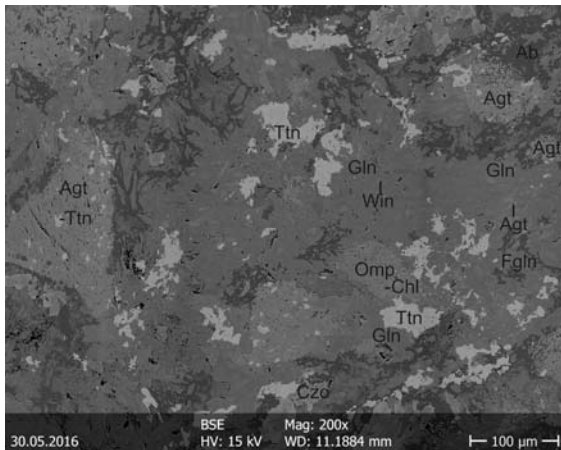


Fig. 10.: BSE image of the B14 blueschist implement, Agt=augite, Czo=clinozoisite, Fgln=ferroglaucophane, Gln=glaucophane, Omp=omphacite, Ttn=titanite, Win=winchite.

10. ábra: BSE kép a B14-es mintaszámú kékpala baltára, Agt=augit, Czo=klinozoisit, Fgln=ferroglaukofán, Gln=glaukofán, Omp=omfacit, Ttn=titanit, Win=winchite.

Table 2.: Calculated unit cell parameters

2. táblázat: Számolt elemi cella paraméterek

	theo. gl	89-9-11	B-14 gl	B-14 fgl	theo fgl
a (Å)	9.595	9.561 ± 0.01	9.567 ± 0.02	9.585 ± 0.01	9.587
b (Å)	17.798	17.806 ± 0.04	17.806 ± 0.03	17.797 ± 0.04	17.832
c (Å)	5.307	5.289 ± 0.03	5.306 ± 0.04	5.322 ± 0.01	5.315
beta (°)	103.66	103.49 ± 0.03	103.71 ± 0.12	103.66 ± 0.02	103.47

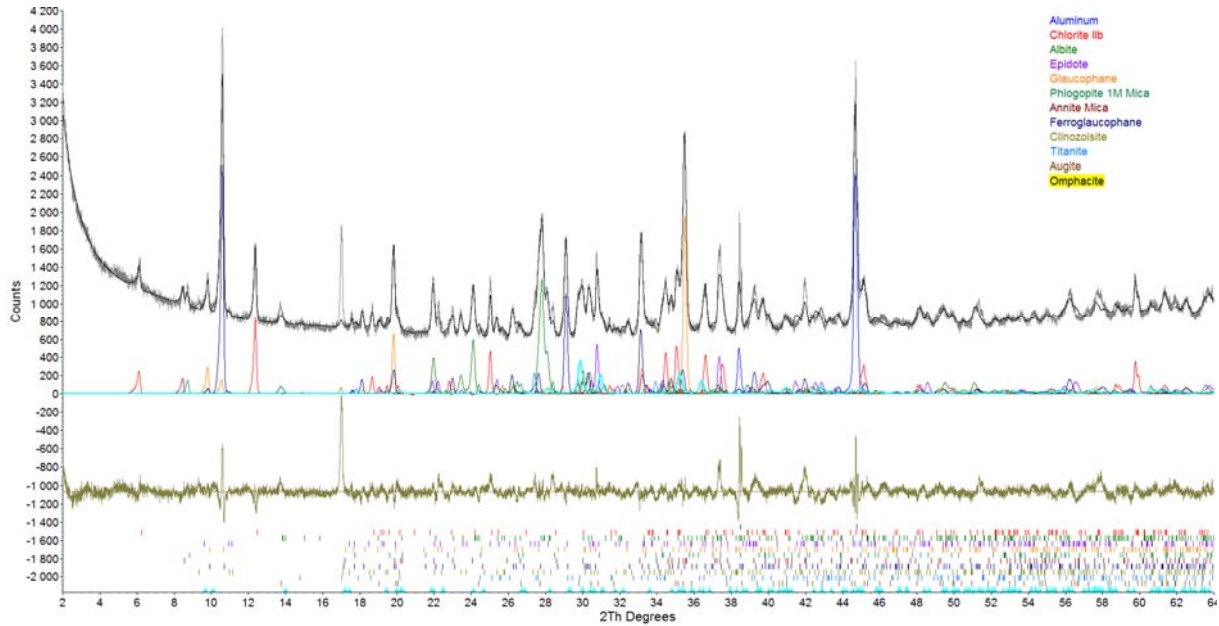


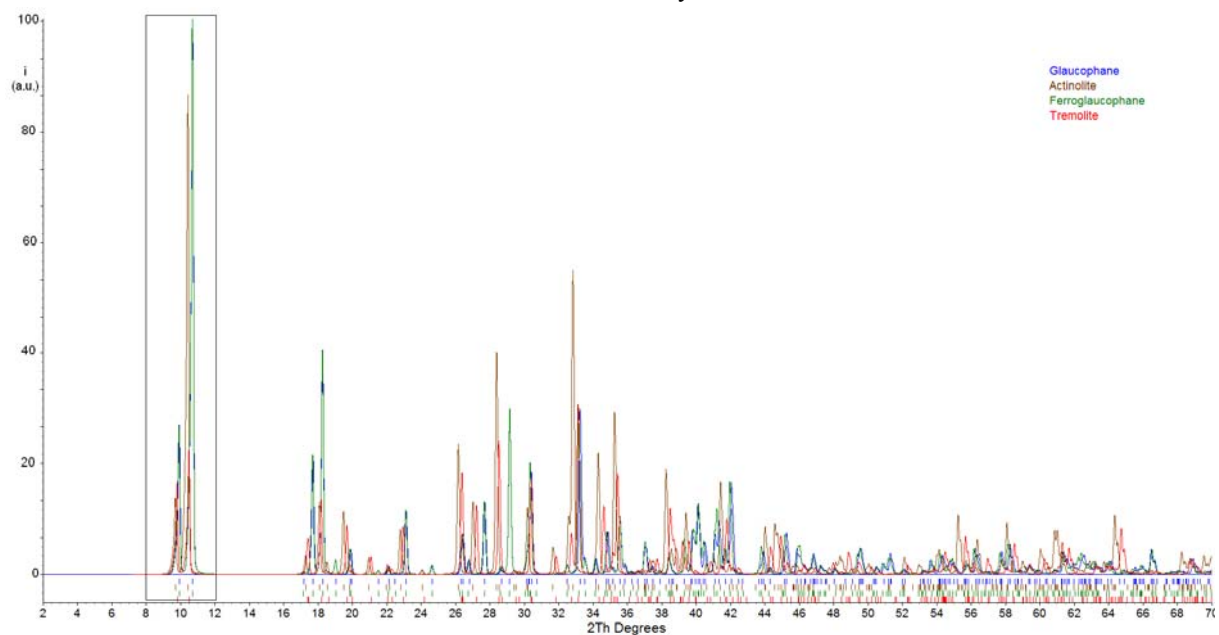
Fig. 11.: Rietveld refinement patterns of the investigated blueschist implement, sample B14 (gray – measured, black – calculated, olive – difference, and each single pattern for the minerals with the given color)

11. ábra: A Rietveld illesztés eredménye a vizsgált, B14 számú kékpala eszközön (szürke – mért, fekete – számolt, zöld – különbség, illetve minden ásványnak az adott színnel jelölt önálló görbéje)

Comparison of amphibole calculated patterns

To understand the basis of amphibole species identification, it is useful to observe the differences on calculated (simulated) XRD patterns. In TOPAS4, we have the possibility to simulate also instrumental contributions, crystallite size effects and stress-strain distortions. In **Fig. 12a** we have a

direct comparison of several end-member amphiboles, calculated with theoretical unit cell dimensions and cell content. We have omitted background contribution from the simulations. In the first step, we considered the actual settings and configuration of the instrument and calculated patterns for un-oriented specimens of 1 μm crystallite size.



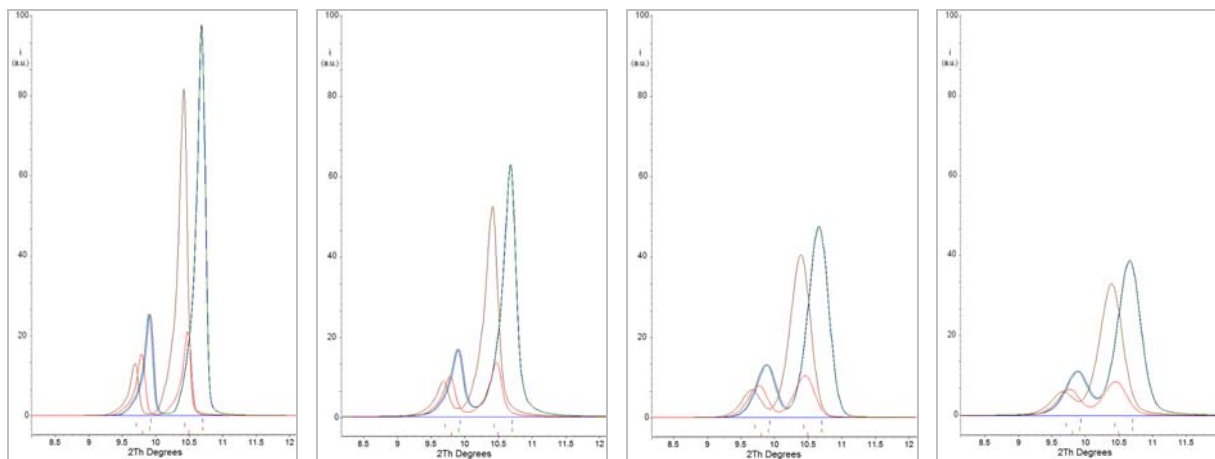


Fig. 12.: Simulated patterns for several amphibole species. a: large angular range, b: zoomed in section of 9a, c: crystallite size broadening simulation, d: stress-strain broadening simulation, e: crystallite size and stress-strain coupled simulation.

12. ábra: Számolt görbék néhány amfibol fajra. a: széles szögteromány, b: a 9.a kép kivágott részlete, c: kristallit méret kiszélesedés szimulációja, d: feszültség kiszélesedés szimulációja, e: kristallit méret és feszültség okozta kiszélesedés szimulációja

The resulting patterns show that these species can be differentiated in the case of a well-aligned diffractometer and correctly adjusted sample. Also we have to note that only the 8-12 °2θ region (for Cu-Kα, covering 11-7.3 in Å) is useful, especially if feldspars and other low symmetry rock forming minerals are present (**Fig. 12b**). However, considering 1 μm crystallite size for metamorphic amphiboles is idealistic, due to the many crystal lattice defects and deformations. Thus, in a next step we simulated patterns for 0.1 μm crystallite size, observing a huge drop in expected intensity and also broadening which leads to problems in peak overlapping recognition (**Fig. 12c**). In the 3rd step we have simulated another highly possible situation in metamorphic rocks, the high stress-strain related deformation. Applying $E_0=0.75$ stress, we obtain even larger broadening and intensity reduction (**Fig. 12d**), yet it is possible to decide whether the glaucophane-like (Na-amphibole) or the actinolite-like (Ca-amphibole) amphibole is dominant. Combining 0.1 μm crystallite size and $E_0=0.75$ stress, we arrive to the extreme case, where amphibole distinction is expected to be uncertain (**Fig. 12e**).

Besides peak positions, intensity ratios of the two peaks (020) and (110) are indicative for group level categorization – if we keep in mind the texture and effect of measured surface geometry. With increasing Fe^{2+} content the intensity of (110) peak (~ 10.5 °2θ on **Fig. 12**) is multiply increased as compared to (020) (~ 9.55 °2θ on **Fig. 12**). The peak position differences are related to cation size differences, these two peaks representing crystallographic directions over which octahedral

size and conformation has the main impact on interplanar distances.

Conclusions

According to our measurements, calculations and comparative data evaluation, we suggest that the differentiation between actinolite, tremolite (both Ca-amphiboles, with varying iron content) and glaucophane (a rock-forming member of the Na-amphibole group) is reliable from ND-XRD, if the instrument has a well aligned goniometer (0-point error < 0.01 °2θ), the sample centering can be accurately verified and a well-established Search/Match evaluation procedure can be combined with deconvolution and Rietveld-refinement based (or similar) whole powder pattern fitting. Correct modelling of instrumental profile is a mandatory condition.

SEM-EDX analyses of the similar surfaces provide useful complementary chemical data, helping to better differentiate in the Na-amphibole group (glaucophane vs. ferroglaucophane).

These non-destructive methods provide basic information on the composition of archaeological implements with great value or unique features.

Acknowledgements

This work was carried out as part of the TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV -2012-0005 project, under the auspices of the Center of Excellence of Sustainable Resource Management, in the framework of the New Széchenyi Plan. The authors are thankful to Dr. Katalin T. Biró for the permission on using XRD data and providing photograph of the nephrite implement. The authors are grateful to Dr. Erzsébet

Harman-Tóth and Dr. Bálint Péterdi for the useful comments and corrections in improving the manuscript.

References

- BENDŐ Zs., OLÁH I., PÉTERDI B., SZAKMÁNY Gy., HORVÁTH E. (2013): Non-destructive SEM-EDX analytical method for polished stone tools and gems: opportunities and limitations. *Archeometriai Műhely* **2013 (X/1)**, 51–66.
- COMODI P., MELLINI M., UNGARETTI L., ZANAZZI P. F. (1991): Compressibility and high pressure structure refinement of tremolite, pargasite and glaucophane. *European Journal of Mineralogy* **3** 485–499
- DESLATES, R.D., STAUDENMANN, J.L., HUDSON, L.T., HEINS, A. & CLINE, J.P. (1997): Parallel beam powder diffractometry using a laboratory X-Ray source. *International Centre for Diffraction Data, Advances in X-ray Analysis* **40** 225–236.
- FEHÉR B. (2009): *Ásványkalauz*. Magyar Minerofil Társaság, Miskolc, 624 p.
- GRAŽULIS S., CHATEIGNER D., DOWNS R.T., YOKOCHI A.F.T., QUIRÓS M., LUTTEROTTI L., MANAKOVA E. BUTKUS J., MOECKG P. & LE BAIL A. (2009): Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, **42** 726–729
- HAWTHORNE, F.C., OBERTI, R., HARLOW, G.E., MARESCH, V.W., MARTIN, R.F., SCHUMACHER, J.C., & WELCH, M.D. (2012): Nomenclature of the amphibole supergroup, IMA Report. *American Mineralogist* **97** 2031–2048.
- JÓZSA, S., SZAKMÁNY, Gy., ORAVECZ, H. & CSENGERI, P. (2001a): Petrography of blueschist stone tools in Hungary. *4th Workshop of the IGCP/UNESCO Project No. 442*, September 24th–28th Udine and Genova (Italy) 24–25.
- JÓZSA, S., SZAKMÁNY, GY., ORAVECZ, H. & CSENGERY, P. (2001b): Preliminary petrographic report on blueschists, the material of Neolithic polished stone tools from Hungary. *Slovak Geological Magazine*, **7** 351–354.
- KERESKÉNYI E., SZAKMÁNY Gy., FEHÉR B., KASZTOVSZKY Zs., KRISTÁLY F., RÓZSA P. (2016): A Herman Ottó Múzeum neolitik kékpala nyersanyagú csiszolt kőszközeinek előzetes archeometriai eredményei. Itt az idő! 7. Közzetani és Geokémiai Vándorgyűlés, Debrecen, ISBN 978-963-8321-52-7, 33–36.
- KRISTÁLY F. (2014): Rapid non-destructive x-ray diffraction investigation of polished greenstone tools. *Archeometriai Műhely* **XI/4** 223–241
- PECHARSKY, V. K. & ZAVALIJ, Y. (2005): *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Springer Verlag, Berlin, 371 p.
- PÉTERDI, B., SZAKMÁNY, Gy., BENDŐ, Zs., KASZTOVSZKY, Zs., T. BIRÓ, K., GIL, G., HARSÁNYI, I., MILE, V., SZILÁGYI, Sz. (2014): Possible provenances of nephrite artefacts found on Hungarian archaeological sites. *Archeometriai Műhely* **XI/4** 207–222
- YOUNG, R.A. ed. (1993): *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford, 310 p.
- SCHUSTER M. & GÖBEL H. (1995): Parallel beam coupling into channel-cut monochromators using curved graded multilayers. *J. of Applied Physics* **28/A** 270–275.

HAJDÚNÁNÁS, MÁCSI-DÜLŐ ÉS HAJDÚNÁNÁS, FEKETE-HALOM AVAR KORI TELEPÜLÉSEK SALAKANYAGÁNAK RÉGÉSZETI ÉS ARCHEOMETRIAI ELEMZÉSE

ARCHAEOLOGICAL AND ARCHAOMETRICAL INVESTIGATION OF FINDS FOUND IN THE LATE AVAR AGE SETTLEMENTS AT HAJDÚNÁNÁS, MÁCSI-DÜLŐ AND HAJDÚNÁNÁS, FEKETE-HALOM (COUNTY HAJDÚ-BIHAR, HUNGARY)

BAJKAI ROZÁLIA¹; B. KISS GABRIELLA²; DÓDONY ISTVÁN³

¹ MTA, Bölcsészettudományi Kutatóközpont, Régészeti Intézet, Budapest

^{2,3} ELTE Természettudományi Kar, Földrajz- és Földtudományi Intézet, Földtudományi Központ, Ásványtani Tanszék, Budapest

E-mail: bajkai.rozalia@mta.btk.hu; gabriella.b.kiss@ttk.elte.hu; dodony@t-online.hu

Abstract

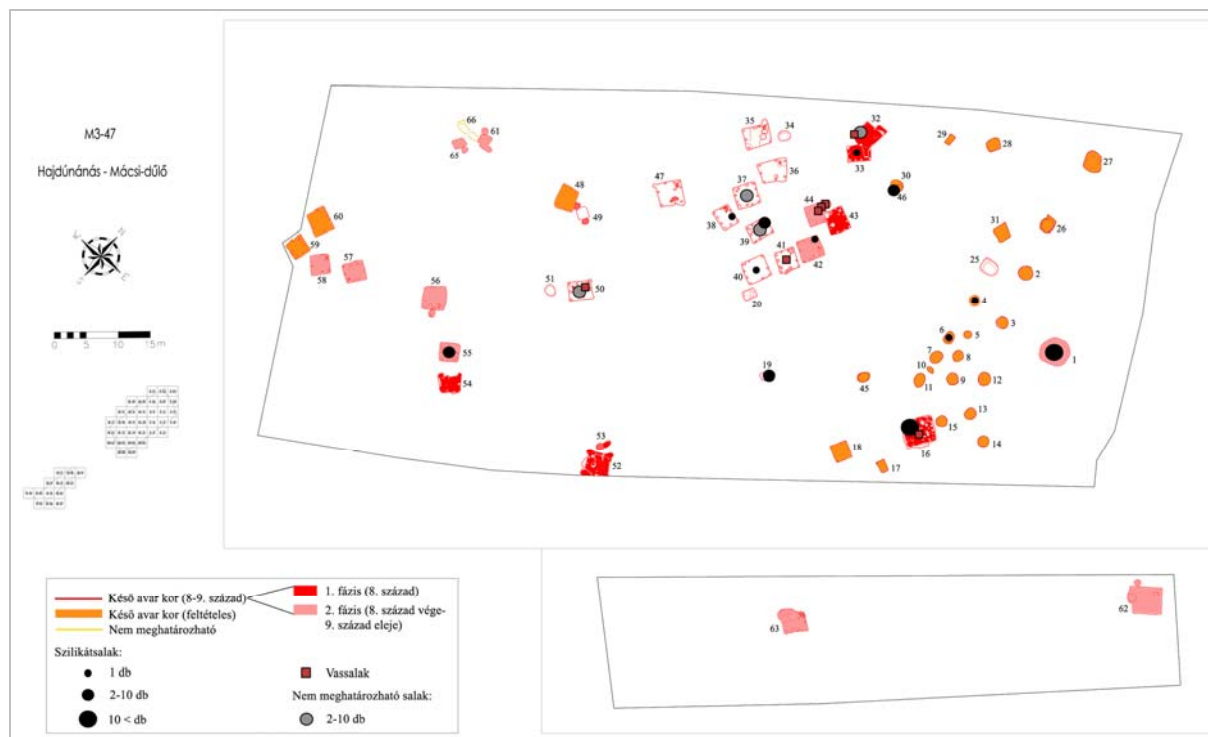
Iron slags represent almost the only traces of Avar Age metalworking in the Great Hungarian Plain. However, these artefacts are still disregarded among the archaeological material of a settlement. The slag samples from the sites Hajdúnánás, Mácsi-dűlő and Hajdúnánás, Fekete-halom were found in secondary archaeological context; objects related to metal working, smithing or smelting were not found in the area. Therefore the main aim of our macroscopical investigations, analyses by polarizing microscope, scanning electron-microscope (SEM-EDS) and X-ray diffractometer (XRD) was to obtain detailed data for documentation purposes as well as to draw the possible conclusions about the metal working. Based on the appearance, the mineralogical composition and the small amount of the slags, it is not possible to determine for sure, to which metal is their origin related. However, the copper and base metal free composition of the main components (glass and fayalite) would support the iron working related origin. The texture let us assume a local smithy in the settlements, which is also supported by the studied iron tools, whose composition also points to the presumed local smithy. On the basis of the element association of Ni, Cu, As, Sb identified by SEM-EDS analyses (and the missing of P and Mn) we can exclude the bog iron ore origin. The region around Dobsina/Dobšíná, Alsósajó/Nižná Slaná, Rozsnyó/Rožňava, Szomolnok/Smolník (Slovak Ore Mountains) 150-200 km away can be hypothesised as the potential source ore deposit, containing a siderite-sulphide mineralisation. This provenance and the long delivery route is unique in the Avar Age, although the ore deposits of the region could have been known in earlier times as well. The raw metal could arrive in the form of iron bloom to the sites, where the smith shaped it to iron tools.

Kivonat

A késő avar kori Alföldet tekintve a korabeli fémművességre utaló nyomokat szinte kizárólagosan a fémsalakok képviselik, melyekre alapvetően kevés figyelmet fordított a kutatás a települések leletanyagai között. Hajdúnánás mácsi-dűlői és fekete-halmi települések salaktöredékei másodlagos régészeti kontextusból származnak és a területen nem ismert fémművességre, kovácsolásra, vagy kohósításra utaló jelenség. Éppen ezért az elvégzett makroszkópos, polarizációs mikroszkópos, pásztázó elektronmikroszkópos és röntgen pordiffrakciós vizsgálatok alapvető célja a minél részletesebb dokumentáció mellett a fémművességgel kapcsolatosan kinyerhető információk megszerzése volt. A salakok megjelenése, ásványos összetétele és kis mennyisége alapján nem dönthető el biztosan, hogy milyen fém feldolgozásához köthető az eredetük, ugyanakkor a fő alkotók (üveg és fayalit) réz- és színesfém mentes kémiai összetétele a vasművességhez kapcsolódó keletkezést támasztja alá. Szöveti jellemzők alapján kovácsoláshoz kötődő eredetet valószínűsíthetünk, amit megerősít az, hogy a kutatás során vizsgált vas eszközök összetétele kapcsolatot feltételez a salakok által sejtetett lokális kovácsműhellyel. A vas mellett azonosított Ni, Cu, As, Sb elemasszociáció alapján (valamint a P és Mn hiánya miatt) kizárható a gypvasérc eredet. Egy viszonylag közeli (150-200 km) potenciális érc származási területként a Kárpátokban Dobsina/Dobšíná, Alsósajó/Nižná Slaná, Rozsnyó/Rožňava, Szomolnok/Smolník környékén megjelenő sziderites-szulfidos ércesedést lehet megjelölni. Ez a beszerzési terület, ill. a hosszú szállítási útvonal teljesen unikális a korszakban, bár ércbázisai korábban is ismertek voltak. Feltételezhetjük, hogy a nyersanyag szállítható vasbucsa formájában került a fenti településekre, ahol kovácsolással tovább alakították azt.

KEYWORDS: LATE AVAR AGE, IRON SLAG, SILICATE SLAG, SMITHING

KULCSSZAVAK: KÉSŐ AVAR KOR, VASSALAK, SZILILÁTOS SALAK, KOVÁCSOLÁS



1. ábra: Hajdúnánás, Mácsi-dűlő 8-9. századi településrészlet térképe a részletes kronológiai fázisokkal és az objektumokból előkerült salakok típusonkénti eloszlásával

Fig. 1.: Map of the 8th-9th century settlement section from Hajdúnánás, Mácsi-dűlő with the chronological phases and with the excavated slugs of different types

Bevezetés, a lelőhelyek ismertetése

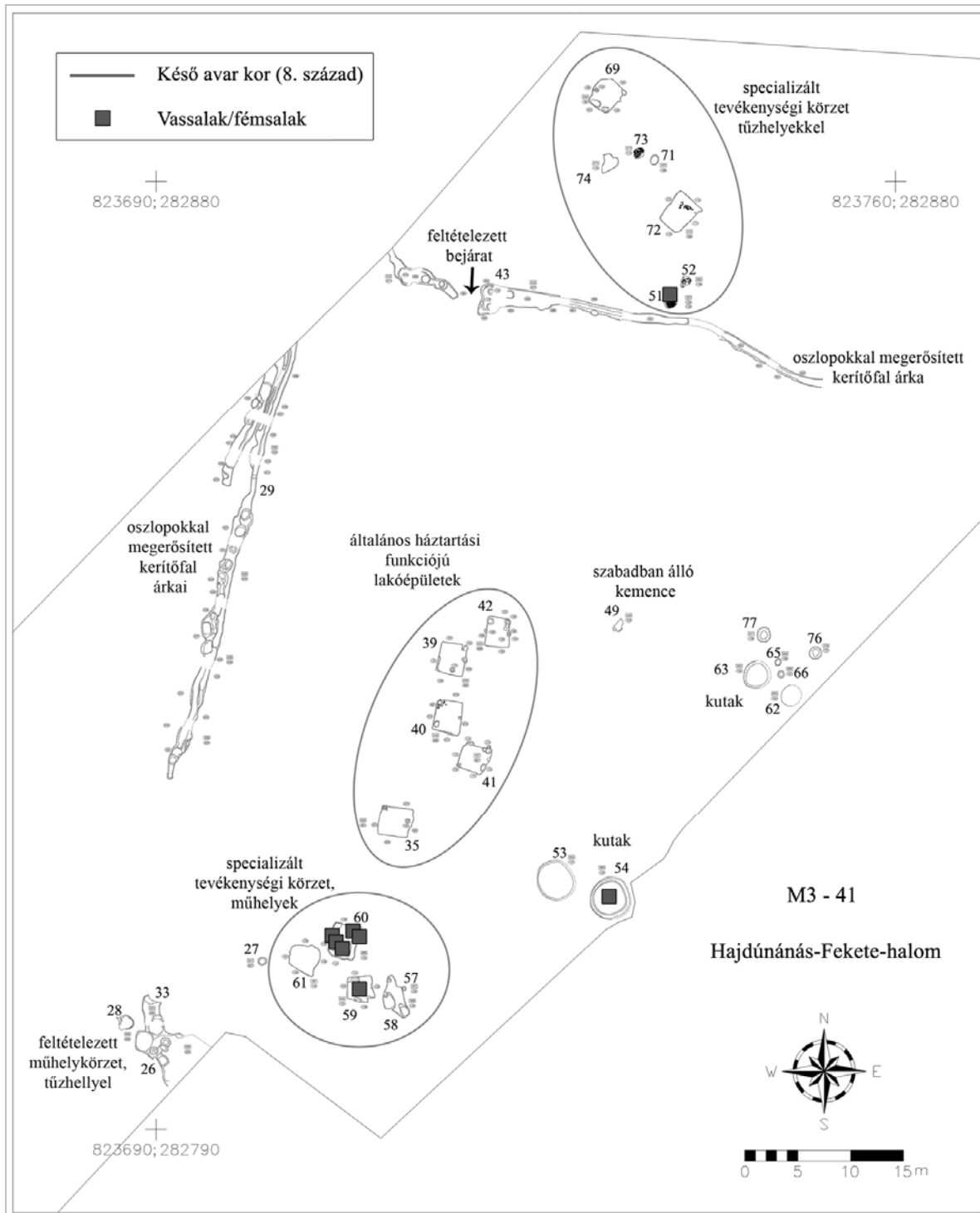
Hajdúnánás – Fekete-halom (M3-41) és Hajdúnánás – Mácsi-dűlő (M3-47) lelőhelyeket az M3-as autópálya építését megelőző feltárások során 2003-ban, illetve 2005-ben tárta fel az Eötvös Loránd Tudományegyetem Régészettudományi Intézete és a Hajdú-Bihar Megyei Múzeumok Igazgatósága (ma: Déri Múzeum); előbbit Raczky Pál, Anders Alexandra és Nagy Emese Gyöngyvér, utóbbit Sebők Katalin és V. Szabó Gábor vezetésével. Mácsi-dűlő lelőhelyen 9415 m² területen egy 8-9. századra keltezhető település legalább 34, maximum 60 objektuma került elő: félig földbemélyített gödörházakkal, gödrökkel, szabadban álló kemencékkel és egy kúttal (**1. ábra**). Fekete-halom lelőhelyen 9600 m² területen egy 8. századra keltezhető település legalább 12, maximum 32 objektuma került elő: félig földbemélyített gödörházakkal, gödrökkel, szabadban álló kemencékkel, tűzhelyekkel, kutakkal és árkokkal (**2. ábra**).

Mindkét késő avar kori településen az objektumokból nagyobb mennyiségben kerámia, kisebb részben állatsontok, csonteszközök, vastárgyak, salakok, tapasztások, köeszközök és kötőrédek kerültek elő. A csontárak és kaparók bőrfeldolgozással vagy egyéb tevékenységgel (textilkészítés, varrás, kéreg megmunkálása)

hozhatók összefüggésbe, míg a kézi malomkö töredékek és marokkövek gabonaörlésre, valamint zöldségek, gyümölcsök összezúzására, magok tisztítására szolgálhattak (Bajkai 2012; Bajkai 2014; Bajkai 2015). Mácsi-dűlőn összesen 17 objektumból került elő fémsalaknak vagy sziilikátsalaknak meghatározható lelet, ezzel szemben a fekete-halmi településen négy objektum betöltésében voltak fémsalakok: minden esetben másodlagos régészeti kontextusból származnak. Míg a mácsi-dűlői lelőhelyen területileg a salakok a feltárt településrész K-i/ÉK-i és középső részén csoportosultak, addig a fekete-halmi telepen a salakok az általános háztartási funkcióval (lakás) bíró épületek mellett létezett, talán specializált tevékenységgel (műhelyek?) bíró területi egységből kerültek elő (Bajkai 2015) (**1-2. ábra**). Megjegyzendő azonban, hogy egyik településen sem került elő régészeti azonosíthatóan kohó vagy kovácsműhely maradványa.

Kérdésfeltevések

A két hajdúsági, késő avar kori település salakjainak vizsgálata még manapság is ritkaságszámba menő vállalkozás, jól kiegészíti Török és mtsi. (2015 és a benne található hivatkozások) évek óta tartó, nyugat-magyarországi munkásságát.



2. ábra: Hajdúnánás, Fekete-halom 8. századi településrészlet térképe a lehetséges funkcionális térfelosztással és az objektumokból előkerült salakok típusonkénti eloszlásával

Fig. 2.: Map of the 8th century settlement section from Hajdúnánás, Fekete-halom with the possible activity areas and with the excavated slags of different types

Alapvető célkitűzésünk a fém- és szilikátos salakok részletes jellemzése, valamint annak körüljárása, hogy a rendelkezésre álló információk alapján meghatározhatóak-e a fémművesség jellemzői és a felhasznált érc típus ill. ércbázis. A vizsgálatok

második fázisában a salakok és a településről előkerült mindennapos használatú vastárgyak közötti esetleges kapcsolatra kívántunk fényt deríteni, mely a helyben történt kovácsolást támasztaná alá. Mácsi-dűlő 16. objektumából egy

olyan karikás végű bronz övveret került elő, melynek felületét ónozhatták, viszont szabad szemmel látható nyoma már nem volt (Bajkai 2012). Ezt is célunk volt megerősíteni vagy cáfolni a vizsgálatokkal, teljessé téve a lelőhelyek fémleleteinek vizsgálata alapján megszerezhető ismereteket.

Vizsgálati módszerek

A salak leletek vizsgálata előtt fotódokumentáció és tömegmérés történt, majd a makroszkópos megfigyelések után a hagyományos módszereknél jelentősen kíméletesebb precíziós lassúvágóval készítettük elő a preparátumokat. A polírozott vékonycsiszolatok szabványos, 27x47x1,3 mm-es üveglemezre készültek, a ragasztás kétkomponensű műgyantával, a polírozás gyémántsuszpenzióval történt. A polarizációs mikroszkópos megfigyelések Zeiss Axioplan típusú mikroszkóppal készültek, a fotódokumentációhoz Olympus Camedia C5060 típusú fényképezőgépet használtunk. Elsősorban a szilikátos salakok összetételének vizsgálatára röntgen pordiffrakciós mérések is készültek, Siemens D-5000 típusú Bregg-Brentano geometriájú diffraktométerrel, Θ - Θ üzemmódban, Cu K α ($\lambda=0,154178$ nm) sugárzás, másodlagos grafit kristály monokromátor és szcintillációs detektor használatával. A fenti vizsgálatok az ELTE TTK Ásványtani Tanszékén készültek. A fém tárgyak vizsgálata, valamint a kiválasztott vékonycsiszolatok további vizsgálata az ELTE TTK Kőzettani Tanszékén található AMRAY 1830 SEM-EDS műszerrel készült. Az eszköz PV9800

EDS detektorral felszerelt, fókuszált elektronsugárral, 20 kV gyorsító feszültség, 1 nA sugáráram és 100 sec mérési idő mellett működött. A műszer kalibrálását természetes és mesterséges ásvány sztenderdek segítségével végezték el, kimutatási határa a vizsgált elemekre 0,1 t%.

Eredmények

Hajdúnánás, Mácsi-dűlő

Fém- és szilikátsalakok

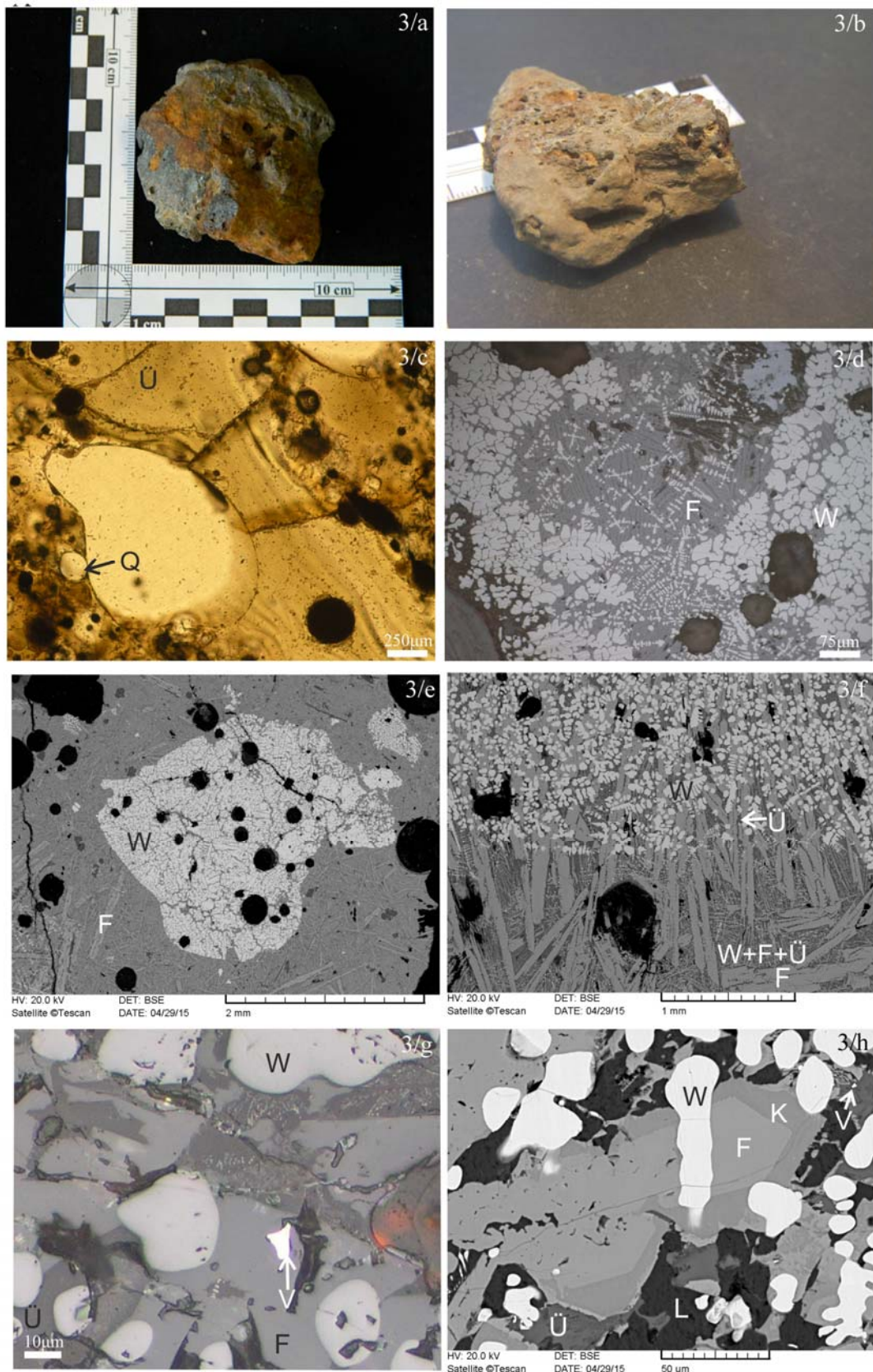
A lelőhelyről 12 vassalak lelet került elő, melyek maximális mérete 13x7x4 cm, közös jellemzőjük a sötét szín, a barna bevonat, az üreges, lukacsos, gyakran üveges szövet. Alakjuk többnyire szabálytalan, de előfordul lekerekített, ill. plan-konvex morfológiához hasonló formát mutató lelet is. Általánosan jellemző a salakokra az inhomogenitás, ami leginkább az eltérő mágnesezhetőségben, ill. üvegeességben nyilvánul meg. Az üregek többnyire 1-5 mm-es átmérőjűek, a leletekben továbbá maximum 1 cm-es faszén lenyomatokat ill. < 1mm-es fém szemcséket is azonosítani lehet (3/b. ábra).

A mikroszkópos vizsgálatok alapján a salak fő alkotói a fayalit és a wüstit, ezeken felül különböző mennyiségben üveges-mikrokristályos alapanyag (összetételéről további információkat a SEM-EDS mérések szolgáltatnak, ld. alább), magnetit, vas oxidok, hematit, kvarc és fém szemcsék is előfordulnak.

1. táblázat: Tipikus összetételi adatok a SEM-EDS mérések alapján (tömeg%-ban megadva)

Table 1.: Typical composition data of fayalite, kirchsteinite, leucite, wuestite, Cu-bearing metal and iron grains based on SEM-EDS measurements (given in mass%)

Fayalit	Fayalit	Kirchsteinit	Kirchsteinit	Leucit	Wüstit	Wüstit	Fém (rezes)	Fém (rezes, agytekervényes wüstit klasztban)	Fém (rezes, nem klasztban)	Fém (vas)
Fekete-halom	Mácsi-dűlő	Fekete-halom	Mácsi-dűlő	Fekete-halom	Fekete-halom	Mácsi-dűlő	Fekete-halom	Mácsi-dűlő	Mácsi-dűlő	Mácsi-dűlő
SiO ₂ 30,59	SiO ₂ 30,66	SiO ₂ 31,83	SiO ₂ 31,15	SiO ₂ 55,67	MgO 0,39	MgO 0,36	Fe 16,27	Fe 52,9	Fe 6,49	Fe 98,32
FeO 63,86	FeO 62,37	FeO 45,12	FeO 49,42	Al ₂ O ₃ 22,88	FeO 99,61	FeO 99,64	Ni 0,69	Ni 4,67	Ni 1,51	Cu 1,68
MgO 3,05	MnO 0,17	MgO 2,24	MgO 0,87	K ₂ O 21,45			Cu 78,35	Cu 21,88	Cu 86,12	
CaO 2,49	MgO 3,84	CaO 20,81	CaO 18,56				As 0,45	As 7,53	As 2,64	
	CaO 2,96						Sb 4,25	Sb 13,02	Sb 3,23	
Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100	Total 100



3. ábra: A vizsgált fémszalagok szöveti jellegzetességei makroszkópos, polarizációs mikroszkópos és pásztázó elektronmikroszkópos felvételeken

Fig. 3.: Textural features of the studied metal slags on macroscopic, polarising microscopic and backscattered electron images

3. ábra részletei:

3/a.: Fémességű, kevés üreget tartalmazó, plan-konvex morfológiára emlékeztető, kiszélesedő formájú salak makroszkópos képe (Fekete-halom)

3/a.: Macroscopic photo of a convex-concave shaped slag with a few cavities and metallic appearance (Fekete-halom)

3/b.: Faszénlenyomatot tartalmazó salak makroszkópos képe (Mácsi-dűlő)

3/b.: Macroscopic photo of a slag with an imprint of a piece of charcoal (Mácsi-dűlő)

3/c.: Kvarc szemcse (Q) töredékek jelennek meg a kerekded üregeket tartalmazó, erősen üveges salakban (polarizációs mikroszkópos fotó, 1N, Mácsi-dűlő)

3/c.: Fragments of quartz grains (Q) are found in the glassy, roundish cavity-bearing slag (polarising microscopic image, 1N, Mácsi-dűlő)

3/d.: Erősen inhomogén szövet: tűs, helyenként dendrites és egészen durvaszemcsés wüstit (W) is előfordul a fayalit (F) mellett (reflexiós mikroszkópos fotó, 1N, Fekete-halom).

3/d.: Inhomogenous texture with needle-like, dendritic and coarse grained wuestite (W) with fayalite (F) (polarising microscopic image, refl 1N, Fekete-halom)

3/e.: Klasztként megjelenő ún. agytekervényes wüstit (W), körülötte léces, vázkristályos fayalit (F) (visszaszórt elektron kép, Mácsi-dűlő)

3/e.: Inhomogenous texture with needle-like, dendritic and coarse grained wuestite (W) with fayalite (F) (polarising microscopic image, refl 1N, Fekete-halom)

3/f.: Élesen változó szövetű részek egymás mellett, mintegy rétegeket formálva: fent dendrites wüstit (W) és léces, vázkristályos fayalit (F), míg lent tűs wüstit jelenik meg a léces fayalit mellett. Köztük üveg (Ü) figyelhető meg (visszaszórt elektron kép, Fekete-halom)

3/f.: Different textured parts are forming bands in the slag: above dendritic wuestite (W) and lath-shaped, skeletal crystal forming fayalite (F) are found, while below needle-like wuestite occurs next to the lath-shaped, coarser grained fayalite. Glass (Ü) is found in between (backscattered electron image, Fekete-halom)

3/g.: Vasszilánk (V) jelenik meg wüstit (W) és fayalit (F) mellett (reflexiós mikroszkópos kép, 1N, Mácsi-dűlő).

3/g.: Iron spill (V) occurs next to wuestite (W) and fayalite (F) (polarising microscopic image, refl 1N, Mácsi-dűlő)

3/h.: Zónás táblás fayalit (F)-kirchsteinit (K) - fayalit. Dendrites wüstit (W), apró fémvas szilánkok (V) és mindezek között leucit (L) és üveg (Ü) jelenik meg (visszaszórt elektron kép, Fekete-halom).

3/h.: Compositional zonation fayalite (F) - kirchsteinite (K) - fayalite is found in this tabular grain. Dendritic wuestite (W), tiny iron spills (V) and in between, leucite and glass are also observable (backscattered electron image, Fekete-halom)

A minták esetenként réteges megjelenésűek, de szabálytalanul megjelenő inhomogenitás is jellemző lehet. Ezt az inhomogenitást jól mutatja, hogy a fayalit mennyisége nemcsak mintánként, de egy mintán belül is akár 30-80% között változhat, valamint a szemcsék mérete (0,05-1,2 mm) és alakja (léces vázkristályostól a zömök táblásig) is eltérő lehet. A SEM-EDS mérések alapján a fayalit gyakran tartalmaz kis mennyiségben kalciumot, ill. a szegélyén akár kirchsteinit is megjelenhet (**1. táblázat**). A wüstit is igen változatos szöveti jelleggel bír; tűs, dendrites, és agytekervényes formában is megjelenhet (utóbbi azonban csak jól lehatárolható módon, mintegy klasztokat formálva, **3/e. ábra**). A SEM-EDS mérések alapján összetétele tiszta vas-oxid, nyomelemként ritkán magnézium volt kimutatható. Az üveges-mikrokristályos alapanyagban gyakran a magas Ca-tartalmú kirchsteinit, a leucit és a wüstit grafikus szövettel jelenik meg. A SEM-EDS mérések alapján az üveg a Fekete-halomról származó mintákhoz képest (ld. lentebb) valamivel alacsonyabb alkáliatartalmú, színesfém-tartalom nem volt mérhető, de a Ca-tartalom magasnak mondható, továbbá az erősebben üveges részekben 0,25-0,5 mm-es klasztokként ásványszemcse töredékek (kvarc, földpát, amfibol, apatit, kromit, cirkon és rutil/anatáz) is megjelennek (**3/c. ábra**). Az 5-250 µm-es fémzemcsék többnyire szabálytalan alakúak, gyakran szögletesek, de a klasztokként megjelenő, agytekervényes wüstitben előfordul, hogy csepp alakúak. Az előbbi típus megjelenése alapján valószínűleg fémszilánkként azonosítható (**3/g. ábra**). A SEM-EDS mérések alapján mind a szögletes, mind a ritkán előforduló, csepp alakú fém lehet inhomogén (láthatóan több fázis alkotja): nagyobb részt tiszta vas fázis, de mellette kisebb részt Cu, Sb, Ni és As tartalmú fázis is azonosítható (**1. táblázat**). Igen gyakran megtalálhatóak továbbá tiszta fémvas ill. a vas mellett kis mennyiségben réz és/vagy nikkel tartalmú fém szemcsék, és igen ritkán réz szilánkok/szemcsék is megjelennek. Továbbá egy mintában egy erősen átalakuló félben levő Cu-Fe-S ásványt (arányait tekintve feltehetően bornit) is sikerült azonosítani. A vas-oxi-hidroxidok és a hematit hajszálrepedésekben, ill. a korábbi vasásványokat kizorító módon jelenik meg.

A röntgen pordiffrakciós vizsgálatok egyfelől megerősítették, hogy a fémsalakok fő alkotói a fayalit, a wüstit és a leucit. Más részről azonban fontos információkkal szolgálnak a szilikátos salakokról. E leletek a vassalakokhoz hasonlóan többnyire szabálytalan alakúak, de lekerekített formákkal és hólyagos, habos szerkezettel jellemezhetőek. Több mint 6 kg súlyban álltak rendelkezésre a lelőhelyről, az egyes leletek mérete többnyire a 10x5x3 cm-t nem haladta meg. A vizsgálatok tanúsága szerint a leletekben kristályos fázisként különböző arányban kvarc, nagy hőmérsékletre jellemző albit és kalcit jelenik meg.

Vastárgy töredékek és a szíjveret

A fém tárgyak SEM-EDS vizsgálata alapján megállapítható volt, hogy a szíjveret felszínén valóban ónozás nyomai figyelhetőek meg, valamint hogy a bevonat alatt az anyaga bronz (Fe=0,35t%, Cu=89,96t%, Sn=9,70t%). A vas tárgyak többnyire erősen átalakultak vas oxidokká és vas hidroxidokká, így csak elvétve voltak igen apró vas szemcsék (maradványok) azonosíthatóak. Ezek összetételében a vas mellett kis mennyiségben (szennyezőként) rezet sikerült kimutatni, más nyomelem nem jelent meg (Fe=99,73t%, Cu=0,27t%).

Hajdúnánás, Fekete-halom

A lelőhelyről összesen 9 darab fémsalak lelet került elő. A leletek maximális mérete 8x7x5 cm, alakjuk többnyire szabálytalan, de előfordul, hogy plan-konvex morfológiára emlékeztető formát vesz fel. Sűrűségük változatos, az egészen habos, kis sűrűségű lelettől a tömör, fémességű, nagy sűrűségű leletig változhat. Hasonlóképpen a mágnesezettség és az üvegeség is inhomogenitásokat mutat, akár egy salak leleten belül is. A minták közös jellemzője a szürke szín, barna bevonat és az általában 1-15 mm-es üregek, valamint maximum 15 mm-es faszén lenyomatok megjelenése is (**3/a. ábra**).

A mikroszkópos megfigyelések alapján a vizsgált minták fő alkotója a fayalit és a wüstit, melyek között különböző mennyiségű üveges-mikro-kristályos alapanyag fordul elő. A fayalit akár 1,5 mm-es léces vázkristályok, vagy éppen 0,1-0,3 mm-es táblás, zömök kristályok formájában is megjelenhet. A SEM-EDS mérések alapján összetétele gyakran zonációt mutat; a belsejében kirchsteinit fordul elő, míg a szegélyén már tiszta, vagy alacsony Ca-tartalmú fayalit (**1. táblázat**). Az is előfordul, hogy az egész szemcse csak kirchsteinit vagy éppen fayalit összetételű, valamint fayalit-kirchsteinit-fayalit zónásság is megjelenhető (**3/h. ábra**). Mindezek a jelenségek függetlenül a szemcsék alakjától, termetétől, méretétől egyaránt. A wüstit többnyire tús, dendrites, 0,1-0,4 mm-es szemcséket formál, de klasztkban akár agytekervényes szövettel is bírhat. A SEM-EDS

mérések alapján összetétele többnyire tiszta vas-oxid, nyomelemként csak ritkán volt kis mennyiségű magnézium azonosítható. A szövetre jellemző az inhomogenitás (**3/d-f. ábra**), akár kaotikusan megjelenve, vagy egyértelmű rétegzettségként, melyet például a wüstit változó aránya (<5-30-80%) és alakja is kijelöl. A SEM-EDS mérések alapján az ásványszemcsék között megjelenő devitrifikálódó üveg magas alkáliatartalmú (Na, K, Ca, Fe, P, S és Si is megjelenik, más nyomelem nem volt azonosítható), benne helyenként vékony, halgerinc-szerű alakban fayalit, törmeléként kvarcsemmcsék valamint grafikus szövetet alkotó leucit és wüstit is előfordul (**1. táblázat**). Mindezek felül a mintákban 10-80µm-es szabálytalan alakú, de többnyire szögletes, olykor többfázisúnak tűnő fémszemcsék (megjelenésük alapján valószínűleg fémszilánkok) jelennek meg. Közülük a ritkán előforduló világossárgában a SEM-EDS mérések alapján Cu>Fe>Sb>Ni,(As) volt kimutatható (**1. táblázat**), míg az igen gyakran megjelenő fehérekben csak vas volt azonosítható. Az is előfordul, hogy a rezes fázis szélén jelenik meg a vas (többfázisú, inhomogén fém) és ritkán a fémvas szemcsékben a kimutatási határ környéki mennyiségben Cu és/vagy Ni is látszik. A salakban kis mennyiségben magnetit, valamint hajszálrepedésekben, ill. kiszorító elegyrészként hematit és vas-oxidok is megjelennek

Következtetések

A vizsgált leletek minden esetben másodlagos régészeti kontextusból kerültek elő és egyik lelőhelyen sem azonosítottak a feltárás során fémművességre, kohászatra, vagy kovácsolásra utaló nyomokat, objektumokat (megjegyzendő azonban, hogy a fekete-halmi telepen feltehetően műhelyként funkcionáló területről kerültek elő a salakok). Ezért megállapíthatjuk, hogy a vizsgált salakok bár mindenképpen fémművességre utalnak, a további pontosításhoz számos tényezőt kell tisztázni, körüljárni.

Fémművesség a vizsgált lelőhelyeken

Az avar kori sirokból jelentős, kifinomult bronz- és vasművességre utaló leletek egyaránt ismertek, elég csak a késő avar kori öntött bronz övdíszekre gondolnunk. Arra azonban, hogy ezeknek a tárgyaknak a készítői kik lehettek, hol és hogyan dolgozhattak, kevés kézzel fogható bizonyítékunk van. A 8-9. századból műhely egyáltalán nem ismert a Kárpát-medencéből (Szenyő 2013). Az említett bronz övveretek öntőformái is hiányoznak, a kutatás a kizárólagos viaszveszejtési eljárással magyarázza a negatívok hiányát: a formaföldbe burkolt modelleknél a viasz kiégetése után annak helyére öntötték a bronzot, a bronztárgyat körbevevő agyagburkolat leverésével pedig megsemmisült a forma. Egyes kutatók a kétrészes

öntőformák használatát sem zárják ki (Bíró & Szenthe 2011). A mesteremberekről sem tudunk sokkal többet. Az avar kor első feléből, a 6-7. századból ismerünk olyan sírokat, melyekből értékes fémműves szerszámok kerültek elő, esetenként félkész és kész termékek, valamint nyersanyag és műhelyhulladékok is. A kutatás ezeket a sírokat ötvösök és kovácsok sírjaként értelmezi. A 8. századból is ismerünk hasonló temetkezéseket, de itt már csak 1-2 szerszámmal találkozunk, gyakran másodlagos felhasználásban. A sírokban talált leletek alapján az eltemetettek az ötvöstevékenység mellett néhány esetben vas kovácsolásával, esetenként fegyverkészítéssel is foglalkozhattak (Rác 2009). Az avar kor második felétől a mai nyugat-magyarországi területeken több vasolvasztó telepet is feltártak faszénégető boksákkal, ércpörkölő gödrökkel, kohókkal, esetenként kovácsműhelyekkel (Gömöri 2000). Az egyik legjelentősebb és napjainkban legjobban kutatott telep Zamárdi határában került elő (Gallina 2011; Török *et al.* 2015). Ugyanakkor az alföldi területekről eddig egyetlen hasonló sem ismert, csupán vasbuca és vassalak leletek tanúskodnak a településeken folyó kovácsolásról (Gömöri 2000). Az avar korban direkt eljárással végezték a vasolvasztást, ezt bucakohászatnak nevezzük. A kohókban keletkezett vasbucából tisztítás és tömörítés után kovácsolható vastömböt készítettek (Gömöri 2000; Pleiner 2000).

A vizsgált hajdúnánási salakok ásványos összetétele alapján nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy milyen fémművességhez köthető az eredetük. Ennek oka, hogy bár a réz előállításához a vashoz képest alacsonyabb hőmérséklet is elegendő (a réz olvadáspontja 1084°C), a hőmérséklet mindkét esetben elérheti, illetve meghaladhatja az 1200°C körüli értéket, így – elvileg – a vas- és rézművesség során igen hasonló ásványos összetételű salak is keletkezhet. A fémsalakok fő alkotói így a fayalit, wüstit, leucit, spinellek és üveg, tehát elkülönítésük sokszor nehézségekbe ütközik (ld. pl. Killick és Gordon 1989; Kronz 2000; Kierczak és Pietranik 2010; Mihailova és Mehandjiev 2010). Ugyanakkor említést érdemel, hogy a (800-) 1000-1200°C-on elkerülhetetlenül képződő réz-oxid nyomot hagy a rézkohászatról és rézművességről. Például, az „egyiptomi kék”, a $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$, ami 800°C fölött stabilan képződik (Chakoumakos *et al.* 1993), makroszkóposan a feltűnő színével, röntgendiffraktogrammon jellegzetességeivel árulkodna a rézkohászatról, rézművességről (amit esetünkben nem tapasztaltunk).

Az igen kis mennyiségű fémsalak lelet, a vasművességhez kötődő objektumok hiánya, valamint a salakban ritkán megjelenő réz, antimon, nikkal és arzén tartalmú fémszemcsék felvetik annak a lehetőségét, hogy a leletek

olvasztótégelyben történő bronz előállításához kötődjenek. Ilyen esetekben a salak megjelenése lehet réteges, homogén és inhomogén szövettel egyaránt bírhat. Az igen magas üvegtartalom (ami jellemzően magas fémtartalommal bír) mellett tipikus a réz szemcsék, az ón- és rézoxid szemcsék, valamint a malajait (CaSnSiO_5) megjelenése is, a salak felszínéhez közel előforduló magnetiten túl (Eliyahu-Behar *et al.* 2012). A bronz előállításához, illetve a rézművességhez kötődő salakok üvegének összetételében jelentős mennyiségű (a SEM-EDS kimutatási határánál akár egy nagyságrenddel nagyobb) réz, illetve egyéb nehéz- és színesfém fordul elő. Mindez annak köszönhető, hogy a kapcsolódó ércek többnyire a réz mellett más fémeket (pl. Zn, Pb, As, Sb, Ni) is tartalmaznak, és ezek mindegyike inkompatibilis nyomelem lévén az üveges anyagban dúsulni fog (Dill 2009; Eliyahu-Behar *et al.* 2012, Kierczak és Pietranik 2010). Mindezekon felül a réz és a cink igen reaktív elem lévén a szilikátos ásványfázisokba is belép, így a megjelenő fayalitban izomorf helyettesítésként jellemzően előfordulnak (Mihailova és Mehandjiev 2010; Kronz 2000). Az általunk vizsgált salak leletek makroszkópos szöveti jellemzői megfelelhetnek a fentiekben leírtaknak, az ásványtani elemzéseink azonban jelentős eltéréseket mutatnak. Nem voltak megfigyelhetők magas réztartalmú ércre utaló másodlagos réz-ásványok a salakban (Dill 2009) és igen ritkán jelentek csak meg réztartalmú fémszemcsék. Nem észleltünk a használt műszer kimutatási határa feletti mennyiségben megjelenő rezet (és más színes- ill. nehézfémeket) sem az üvegben, sem a fayalitban/kirchsteiniben. A réz előállítása során a salakban gyakran megjelenő reziduális szulfid zárványok (Kierczak és Pietranik 2010) sem voltak jellemzőek, összesen egy darab, erősen roncsolt bornit reliktumot azonosítottunk.

Az üveg és a fayalit/kirchsteinit színesfémmentes összetétele, a másodlagos réz-ásványok teljes hiánya, valamint a jelentős mennyiségű vasszemese megjelenése felvetik annak lehetőségét, hogy a leletek – a kapcsolódó objektumok hiánya ellenére is – vasművességhez kötődjenek. A heterogén, akár réteges szövet és összetétel, valamint az olykor megfigyelhető plan-konvex morfológia tipikus jellemzője lehet az elsődleges, illetve másodlagos kovácsolásnak, amikor a tűzhely aljában gyűlik össze a salak, 800°C-nál magasabb hőmérsékleten (Eliyahu-Behar *et al.* 2012). Ezt erősítheti meg az összetételi zónásságot mutató, s így akár többszöri felfűtésre utaló fayalit/kirchsteinit, valamint a fém szilánkok megjelenése is, hiszen a szilánkos előforduláshoz mechanikai behatás (kalapálás) szükséges (Molnár 2008, Bayley *et al.* 2001). A salak leletekben továbbá élesen lehatárolódó klaszterekben ún. agytekervényes szövetű (Molnár 2008) wüstit jelenik meg. Ezek viszont feltehetően kohóból származnak. Nemcsak a tipikus wüstit

szövet, de a benne megjelenő csepp alakú fém szemcsék is ezt támasztják alá (Molnár 2008). Feltételezhető tehát, hogy azok a salak rétegek, melyekben e klaszterek megjelennek, azt az eseményt reprezentálják, amikor a kovács egy új munkába kezdett, és a kohóból érkezett vasbucát kezdte el kalapálni, hiszen az még tartalmazhatja az ott képződött salak darabjait, amit a kalapálással próbálhatott eltávolítani. Megjegyzendő azonban, hogy bizonyos jellemzők kérdésre adnak okot. Az egy helyütt előforduló bornit maradvány – szulfidásványként – a vasművesség ellen tesz le voksot, ám Dill (2009) véleménye szerint a nem teljes kohászati folyamat eredményeképpen vassalakban is maradhat elvéve szulfid reliktum. A vizsgált leletek esetében a vasszemcsék mellett ritkán réztartalmú szemcsék is megjelentek, ami szintén kérdésre adhat okot. Ugyanakkor azok elenyésző mennyisége és esetleges előfordulása inkább azt erősítenék meg, hogy a réz véletlenül került a rendszerbe, a vas ércanyagával együtt.

A vizsgált fém tárgyak közül a vas töredékek összetétele arra utal, hogy a tárgyak minden bizonnyal nem gyevasércből készültek, hiszen nem tartalmaznak a gyevasérc eredetre utaló nyomelemeket (foszfor, mangán; Dill 2009). A megjelenő réztartalom (szennyezés) felveti annak a lehetőségét, hogy a talált salakok és az általuk – vizsgálataink alapján feltételezhetően – jelzett kovácsműhelyek, valamint a vastárgyak között kapcsolatot kereshessünk. Természetesen ez utóbbi állítás biztos eldöntése is további vizsgálatokat igényel, de a vassalakokban megfigyelt vas szilánkok/szemcsék hasonló összetétele alapot ad arra, hogy feltételezzük ezt a kapcsolatot. Ez egyben megerősítené a fenti következtetéseket is.

Összegzésképpen tehát megállapíthatjuk, hogy a vizsgált salak leletek mindenképpen féművességhez köthetőek. Pontos eredetük kapcsán számos kérdés felvetődik, melyeket fentebb igyekeztünk körüljárni. Ezek alapján valószínűbbnek tűnik a vasművességhez kötődő eredet, de a téma megnyugtató lezárása mindenképpen további kutatásra sarkall.

A salakok eredete

A polarizációs mikroszkópos, XRD és SEM-EDS vizsgálatok alapján is azonosított főbb kristályos alkotók, mint a fayalit, wüstit és leucit 1000-1200°C-os keletkezési hőmérsékletre engednek következtetni (Bowen & Schairer 1935), ami magasabb, mint a kovácstűzhelyeken általában jellemző 880-900°C (McDonnell 1995). Ennek ellenére ilyen ásványparagenezis megjelenhet nemcsak kohosalakokban, de kovácsalakokban is (Molnár 2008; Kramar *et al.* 2015). A viszonylag alacsony hőmérsékletet támasztja alá a kotektikus szövettel megjelenő wüstit és leucit is (Kronz 2000). A vizsgált szilikátos salakok kristályos

összetétele (kvarc, nagy hőmérsékletre jellemző albit és kalcit) 880-900°C-os keletkezési hőmérsékletre utal (Griffen 1992). A Hajdúság területén olyan kőzet található a talaj alatt, mely a mintánkhoz hasonló állapotú és összetételű salakká alakul 880-900°C hőmérsékleten, ha a tűzhely tapasztását ebből a kőzetből képződött sárral végezték (Sümegei P. *szóbeli közlése*).

Az üveges anyagban megjelenő törmelék ásványok feltehetően a salakképző anyag maradványai. Ezek az ásványok, valamint a tény, hogy a fayalit gyakran kalcium tartalmú, ill. hogy a vele elegysort alkotó, kalciumban gazdag kirchsteinit is megjelenik, azt támasztják alá, hogy a salakképzéshez feltehetően meszes homokkővet használtak (Kramar *et al.* 2015; Molnár 2008), bár megjegyzendő, hogy kalcium akár karbonátos ércből is kerülhet a rendszerbe (Molnár 2008). A fentebb említett ásványos összetétellel bíró, potenciálisan salakképzőként használható kőzetek az észak-magyarországi fiatal üledékes sorozatokban igen gyakoriak (és a mácsi-dűlői lelőhelyről vizsgáltunk is korábban egy meszes finomhomokkő leletet), így pontosabb forrásterület nem volna meghatározható.

Potenciális ércbázis

A SEM-EDS vizsgálatokkal nemcsak gyakran megjelenő vas szemcséket (esetenként alacsony Cu és/vagy Ni tartalommal), hanem ritkán rezes fázist (Cu, Sb, Ni, As, Fe) is sikerült azonosítani. Ezek vizsgálata azért is volt fontos, mert a salak és a benne megtalálható fém összetétele szoros összefüggésben van az érccel és a fűtőanyagként használt faszénnel (Buchwald & Wivel 1998; Dill 2009). Ezek alapján megállapítható, hogy a vasérc biztosan nem gyevasérc volt, mivel arra magas foszfortartalom és esetenként jelentős mangántartalom jellemző (az érc mangántartalma a képződő salakban többnyire a fayalitba épül be (Buchwald & Wivel 1998) ami esetünkben nem tartalmazott a kimutatási határ feletti mennyiségben mangánt), míg a nehéz- és színesfém tartalom nem lépi át a kéregre jellemző átlagértéket (Molnár 2008, Dill 2009). Ez a tény eltér a dunántúli avar vasművességgel kapcsolatos korábbi ismeretektől, ahol egyértelműen gyevasérccel dolgoztak, s így a salakokra magas foszfor- és mangántartalom volt jellemző (Török *et al.* 2015). Tehát valószínűleg nem a környékről származott az ércanyag, hanem távolabbi forrást kell keresni. A karakterisztikus elemasszociáció alapján a viszonylag „kézenfekvő” (mintegy 100-120 km-re található) Rudabánya, mint potenciális érclelőhely nem túl valószínű, mivel ott bár ismerünk a vasérc mellett Cu, Sb és As tartalmú ásványokat is, nem ismerünk a területről viszonylag nagy mennyiségben megjelenő Ni ásványt (Szakáll *et al.* 2005). A Ni, Cu, As, Sb elemasszociáció gyakran szulfidos érctelepek felszín közeli, ún. vaskalap zónáját jelöli ki az érc

lelőhelyeül (Molnár 2008), tehát az érctelepekhez kapcsolódó ún. *gossan* előfordulást, ami felhasználhatóságában sokban hasonlít a gypvasérccekhez (ám utóbbi nem igazi *gossan*, mivel nem kapcsolódik konkrét ércesedéshez) (Dill 2009). A legközelebbi hasonló elemasszociációval bíró lelőhely (150-200 km), és így potenciális érc származási területként megjelölhető régió a Kárpátokban Dobsina/Dobsiná, Alsósajó/Nižná Slaná, Rozsnyó/Rožňava, Szomolnok/Smolník környékén megjelenő szepességi kvarc-sziderites-szulfidos ércesedés (Udubaša *et al.* 2002). Hasonló sziderites-szulfidos, teléres ércesedés *gossanját* egyébként ugyanebben a korban a mai Bajorország területén is bányászták, és jellemzően a kapcsolódó salakban megjelentek a kapcsolt fémek, így a Ni, Cu, As, Pb és Zn is (Dill 2009). Mindenképpen fontos azonban megjegyezni, hogy a forrásterület biztos meghatározása további, sok részletre kiterjedő vizsgálatot igényel. Mindenesetre a fent jelzett, alapvetően metamorf folyamatokhoz kötődő ércesedésben a sziderit és ankerit (karbonátos vasérc) mellett olyan szulfidásványok fordulnak elő (pl. bornit, tetradrit, gersdorffit, arzenopirit, millerit, nikkelin, stb., Hurai *et al.* 2008 és Russ *et al.* 2012, valamint a bennük található hivatkozások), melyek létrehozhatják a fenti elemösszetételt és magyarázhatják a ritkán megjelenő réz, arzén, antimon és nikkeltartalmú fém szilánkokat/szemcséket (ráadásul egy mintában egy erősen roncsolódott bornit reliktumot is sikerült azonosítani).

Ez a terület potenciális ércbázisnak számított már a vaskorban is (Myrošayová 1995), a római kor óta gyakorlatilag folyamatosan bányászott vidék, ahol elsősorban vasércet termeltek és dolgoztak fel, és csak a 14. századtól ismert rézművesség. A helyben fel nem használt vasat más magyarországi és lengyelországi területekre is exportálták (Petrik 2010). A legközelebbi késő avar korban lakott terület a Kassai-medence volt, ahol a megtelepedést jelző temetők mellett vassfeldolgozásra utaló nyomok is vannak (Mihok & Olexa 1999). A kutatás szerint azonban a magyar honfoglalást követően a 13. század előtt észak-borsodi, Rudabánya környéki vasércikitermelés folyt, majd a 13. század közepétől kezdődött meg a gömöri és szepességi vasérctelepek kiaknázása (Heckenast 1968). Elképzelhető azonban, hogy a késő avar korban a Sajó és Tisza folyók egy olyan összeköttetést biztosítottak a feltételezett ércbázis és a potenciális felvevő helyként funkcionáló két Hajdúnánás környéki település között, mely utána egészen a 13. századig feledésbe merült. Éppen ezért fontos hangsúlyoznunk, hogy a hajdúnánási salakok vizsgálata egy olyan valószínűsített nyersanyag beszerzési területre és lehetséges szállítási útvonalra világított rá, mely eddig fel sem merült a kutatásban.

A távolról való szállítás lehetősége azt is felveti, hogy már esetleg a kész vasbucát szállították és nem az ércet, hiszen utóbbiból igen nagy mennyiséget kellett volna megmozgatni. Továbbá fontos érv az is, hogy az érc előkészítésére, pörkölésére majd a kohósítására is általában az érc begyűjtési vagy fejtési helyén került sor (Gömöri 2000). Mindez azt is magyarázná, hogy miért csak –feltételezhetően– kovácssalakokat sikerült azonosítani a területről.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetet szeretnének mondani Józsa Sándornak, Szakmány Györgynek és Szakáll Sándornak a szakmai diskuszióikért valamint Bendő Zsoltnak a SEM-EDS mérések során nyújtott segítségével. Gömöri János és Török Béla konstruktív bírálata nagyban hozzájárult az eredeti kézirat szakmai fejlődéséhez. A kutatást az OTKA 104533. sz. pályázata („Az átalakulás évszázadai – települési struktúrák, települési stratégiák a Kárpát-medence központi részein a 8–11. században”) támogatta.

Irodalomjegyzék

- BAJKAI, R. (2012): Egy késő avar kori település kutatási lehetőségei az Alföld északi peremén. Hajdúnánás – Mácsi-dűlő. (Research possibilities of a Late Avar settlement at the northern edge of the Great Hungarian Plain. Hajdúnánás – Mácsi-dűlő), In: LISKA, A. & SZATMÁRI, I. (szerk.), Sötét idők rejtélyei. 6-11. századi régészeti emlékek a Kárpát-medencében és környékén. Békéscsaba, *Tempora Obscura* 3 9–44.
- BAJKAI, R. (2014): Késő avar kori település Hajdúnánás határában (Late Avar-age settlement on the fringe of Hajdúnánás), *A Debreceni Déri Múzeum Évkönyve* 85 29–60.
- BAJKAI, R. (2015): Késő avar kori település Hajdúnánás határában II. Hajdúnánás, Fekete-halom (M3-41), *A Debreceni Déri Múzeum Évkönyve* 86 7–61.
- BAYLEY, J., DUNGWORTH, D., PAYNTER, S. (2001): *Archaeometallurgy*. Centre for Archaeology Guidelines. London, English Heritage. 30 pp.
- BÍRÓ, CS., SZENTHE, G. (2011): Öntéstechnikai vizsgálatok késő avar kori bronztárgyakon (Sorozatok modellezése és sokszorosítása) / Investigations of Casting Techniques of Bronze Artefacts from the Late Avar Period (Modelling and Production of Serial Pieces). In: TÓTH, E. & VIDA T. (szerk.), *Corolla Museologica Tibor Kovács dedicata. Libelli Archaeologici Ser. Nov. No. IV. Magyar Nemzeti Múzeum*. Budapest, 155–174.

- BOWEN, N.L., SCHAIRER, J.F. (1935): The system MgO-FeO-SiO₂. *American Journal of Science* **29** 151–217.
- BUCHWALD, W. F., WIVEL, H. (1998): Slag Analysis as a Method for the Characterization and Provenancing of Ancient Iron Objects. *Materials Characterization* **40** 73–96.
- CHAKOUMAKOS, B. C., FERNANDEZ-BACA, J. A., BOATNER, L. A. (1993): Refinement of the Structures of the Layer Silicates MCuSi₄O₁₀ (M = Ca, Sr, Ba) by Rietveld Analysis of Neutron Powder Diffraction Data. *Journal of Solid State Chemistry* **103/1** 105–113.
- DILL, H. G. (2009): Pyrometallurgical relics of Pb–Cu–Fe deposits in south-eastern Germany: An exploration tool and a record of mining history. *Journal of Geochemical Exploration* **100** 37–50.
- ELIYAHU-BEHAR, A., YAHALOM-MACKA, N., SHILSTEINA, S., ZUKERMANC, A. SHAFER-ELLIOTT, C., MAEIR, A. M., BOARETTO, E., FINKELSTEIN, I., WEINER, S. (2012): Iron and bronze production in Iron Age IIA Philistia: new evidence from Tell es-Safi/Gath, Israel. *Journal of Archaeological Science* **39** 255–267.
- GALLINA, ZS. (2011): Avar kori vaskohászati és települési centrum Zamárdiban. (Avarian Age iron smelting centre and settlement from Zamárdi). In: SOMOGYVÁRI Á. & V. SZÉKELY GY. (szerk.): A Barbaricum ösvényein... A 2005-ben Kecskeméten tartott tudományos konferencia előadásai. Kecskemét; *Archaeologia Cumanica* **1** 179–198.
- GÖMÖRI, J. (2000): *Az avar kori és Árpád-kori vaskohászat régészeti emlékei Pannoniában.* (The archaeometallurgical sites in Pannonia from the Avar and Early Árpád Period). Soproni Múzeum – MTA VEAB. Sopron. 373 pp.
- GRIFFEN, D. T. (1992) *Silicate Crystal Chemistry.* Oxford University Press. New York and Oxford. 442 pp., 263 figs.
- HECKENAST, G. (1968): A magyarországi vaskohászat története a XIII. század közepéig. In: HECKENAST, G.–NOVÁKI, Gy.–VASTAGH, G.–ZOLTAY, E. (szerk.) *A magyarországi vaskohászat története a korai középkorban (A honfoglalástól a XIII. század közepéig).* Budapest, 131–171.
- HURAI, V., LEXA, O., SCHULMANN, K., MONTIGNY, R., PROCHASKA, W., FRANK, W., KONEČNÝ, P., KRÁL', J., THOMAS, R. & CHOVAN, M. (2008): Mobilization of ore fluids during Alpine metamorphism: evidence from hydrothermal veins in the Variscan basement of Western Carpathians, Slovakia. *Geofluids* **8** 181–207.
- KIERCZAK, J., PIETRANIK, A. (2010): Mineralogy and composition of historical Cu slags from the Rudawy Janowickie Mountains, southwestern Poland. *Canadian Mineralogist*, **49/5** 1029–1044.
- KILLICK, D., GORDON, R.B. (1989): The mechanism of iron production in the bloomery furnace. In R. M. FARQUHAR, R. G. V. HANCOCK, L. A. PAVLISH, eds. *Proceedings of the 26th International Archaeometry Symposium, held at University of Toronto, Toronto, Canada, May 16th to May 20th 1988.* Toronto: University of Toronto, 120–123.
- KRAMAR, S., TRATNIK, V., HROVATIN, I. M., MLADENOVIC, A., PRISTACZ, H., ROGAN ŠMUC, N. (2015): Mineralogical and Chemical Characterization of Roman Slag from the Archaeological Site of Castra (Ajdovščina, Slovenia). *Archaeometry* **57/4** 704–719.
- KRONZ, A. (2000): Self-mixing melt compositions in fayalitic slags - a key in understanding early metal production? In: RAMMLAIR et al. (eds.): *Applied Mineralogy*, Balkema, Rotterdam, ISBN 905809 163 5, 1005–1008.
- McDONNELL, G. (1995): *Iron working processes.* The Historical Metallurgy Society: Archaeology Datasheet No. 3. (Forrás: <http://historical-met.org/images/pdf/hmsdatasheet03.pdf>)
- MIHAILOVA, I., MEHANDJIEV, D. (2010): Characterization Of Fayalite From Copper Slags. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* **45/3** 317–326.
- MIHOK, L., OLEXA, L. (1999): Research of roman and slav iron smelting and working methods in Nižná Myšľa – Alamenev site. In: MIHOK, L.–MIROŠŠAYOVÁ, E. (eds.): *Archaeometallurgy in the Central Europe.* Košice, 41–76.
- MOLNÁR, F. (2008): Ércék, salakok, fémek. In: SZAKÁLL, S. (szerk.), *Az ásványok és az ember a mai Magyarország területén a XVIII. század végéig. Fókuszban az ásványi anyag.* Tudományos konferencia (2007. márc. 2.). Geotudományok. A Miskolci Egyetem Közleménye A sorozat, *Bányászat* **74** 91–111.
- MYROŠŠAYOVÁ, E. (1995): K počiatkom výroby a spracovávania železa na východnom Slovensku. (On beginnings on iron metallurgy in Eastern Slovakia.) *Študijné Zvesti Archeologického Ústavu SAV* **31** 9–21.
- PETRÍK, J. (2010): The Metallurgy In Spiš County. *Karpatyka* **39** 171–184.
- PLEINER, R. (2000): *Iron in Archaeology. The European Bloomery Smelters.* Praha 2000.

RÁCZ, ZS. (2009): Avar kori ötvös- és kovácsszerszámok. In: NAGY, Z.–SZULOVSKY J. (szerk.): *A vasművesség évezredei a Kárpát-medencében*. Szombathely, Vas Megyei Múzeumok Igazgatósága, 67–96.

RUSS, A., STEVKO, M., TIMKO, M. (2012): Eisenblüte aus Dobsiná im Slowakischen Erzgebirge. *Lapis* 37/12 24–29.

SZAKÁLL, S., GATTER, I., SZENDREI, G. (2005): *A magyarországi ásványfajok*. Kőország Kiadó. Budapest. 427 pp.

SZENTHE, G. (2013): Technológiatörténet, kísérleti régészet és bronzöntés: eredmények és lehetőségek a korai középkor kutatásában. *Magyar Régészet* 2013/2 1–6. www.magyarregeszet.hu

TÖRÖK, B., KOVÁCS, Á., GALLINA, ZS. (2015): Iron metallurgy of the Pannonian Avars of the 7-9th century based on excavations and material examinations. *Der Anschnitt, Beiheft* 26 229–237.

UDUBAŞA, G., ĎUĎA, R., SZAKÁLL, S., KVASNYTSYA, V., KOSZOWSKA, E., NOVÁK, M. (2002): *Minerals of the Carpathians*. Prague, Granit kiadó, 479 pp.

KÖZLEMÉNYEK

*

A UISPP archeometriai komissziója

Az *International Union of Prehistoric and Protohistoric Sciences* (Union Internationale des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques – UISPP) 1931. május 28-án alakult meg Bernben, akkor még International Congress of Prehistoric and Protohistoric Sciences néven. A világszervezet magába foglal minden, az őskor és ókor kutatásához kapcsolható tudományágat, mint például a régészet, antropológia, paleontológia, geológia, zoológia, botanika, környezettudomány, fizika, kémia, földrajz, történelem, epigráfia, genetika, néprajz, szociológia, mondavilág kutatása, művészet-történet, matematika, és ezekhez hasonlók. A UISPP rendszeresen szervez világkongresszusokat az őskor és ókor kérdéseiről és a kapcsolódó interdiszciplináris tudományokról, hogy ezzel segítse a tudásáramlást, illetve az érintett szakemberek közös kutatási célokat tűzzenek ki. Céljai eléréséhez és átfogó szakmai működéséhez a UISPP tudományos komissziókat hozott létre, melyek egy-egy speciális területre összpontosítják kutatásaikat, tevékenységüket.

A világszervezet megalakulásának tudományos szakmai előzményei közé sorolható fontos magyar vonatkozású esemény volt az 1876-ban, Budapesten megrendezett *VIII. Ősrégészeti és Embertani Kongresszus* (Congrès International d'Anthropologie et d'Archeologie Préhistoriques), amely a főszerző, *Rómer Flóris* szakmai pályafutásának csúcspontját jelentette (Melis 2015, 235). A UISPP legutóbbi, 2014. szeptemberi kongresszusa idején Magyarországról - tudtommal - három szakember tartozott valamilyen UISPP-komisszióhoz: *T. Biró Katalin*, aki két komisszióhoz is tagja („Archaeological Methods and Theory: Formalization, quantification, mathematics and computerization” illetve “Flint Minings in Pre and Protohistoric Europe”); *Ringer Árpád*, aki a „Middle Palaeolithic Bifacial Tools, Backed Bifaces and Leaf Points In Western Eurasia” nevű komisszió elnöke és *Mester Zolt*, az „Upper Palaeolithic of Eurasia” elnevezésű komisszió tagja.

Ezen az említett legutóbbi UISPP-kongresszuson – amelynek helyszíne a spanyolországi Burgos volt – archeometriai szekciót is szerveztek „*Archaeometry approaches regard the study of networks of trade in raw materials and technological innovations in prehistory and protohistory*” címmel. Megtiszteltetés volt számomra, hogy a szekció nyitóelőadását én tartottam. A szekció szakmai sikeréből kiindulva, Ringer Árpád kollégám, valamint *Luiz Oosterbeek*, a UISPP főtájkára biztatására elkezdtem szervezni egy új nemzetközi

archeometriai komissziót a UISPP szervezetén belül. A UISPP szervezeti előírásait nem mindig könnyű teljesíteni, egy új komisszió létrehozásához legalább 10 UISPP tag beléptetése szükséges, akik legalább 2 kontinens, legalább 5 országból származnak.

A UISPP 2015 júniusi, Brüsszelben megtartott vezetőségi ülésére végül is sikerült egy új komisszió alapítását célzó pályázatot benyújtanom, mivel három kontinens 13 országának 15 elismert archeometriai szakembere, tudósa nagy lelkesedéssel elfogadta meghívásomat, hogy tagként lépjenek be. A UISPP vezetősége (Executive Committee) 2015. június 30.-ai dátummal hivatalosan is elfogadta az új komisszió megalakulását - akkor egyelőre ideiglenesen – azzal a kitételrel, hogy konkrétan meghatározzuk a komisszióhoz tartozó kutatási területeket az egyes anyagfajták vonatkozásában és demonstráljuk aktivitásunkat. Az előkészítő időszak eseményeit, eredményeit a UISPP vezetőség tagjaiból kinevezett háromtagú bizottság volt hivatott értékelni. A komisszió első elnöke én lettem, a titkár *Alessandra Giunlia-Mair* (AGM-Archeoanalisi, Merano, Olaszország), a kincstárnok pedig *Peter Bray* (University of Oxford, Anglia).

A rákövetkező hónapokban a vizsgálandó anyagfajták vonatkozásában bővítettük a komisszió kutatási területeit, illetve ezzel párhuzamosan és ehhez igazodva tagságát is. A 2016 áprilisában, Genfben megtartott UISPP vezetőségi ülésen – amelynek immár, mint komisszió elnök, én is meghívott tagja lettem – már egy kibővített tagságról és konkrét jövőbeni tervekről tudtam beszámolni, amelynek egyhangú sikereként a komissziókat véglegesítették és az UISPP honlapjára is felkerültünk:

(<http://www.uispp.org/archaeometry-pre-and-protolithic-inorganic-artifacts-materials-and-technologies-larcheometrie-des>).

Az *Archaeometry of Pre- and Protohistoric Inorganic Artifacts, Materials and Technologies* (L'archéométrie des artefacts et matières inorganiques et leurs technologies en pré- et protohistoire) nevű komisszió jelenleg négy kontinens 16 országából 21 archeometriával foglalkozó szakember alkotja a tagságát. A komisszió alapfeladatai közé tartozik a megcélzott korszakok kultúráihoz kapcsolódó szerves anyagok (fém, kerámia, üveg, kő) alapanyag-előállítását, beszerzését, a belőlük készülő eszközök, termékek előállítási technológiáit, illetve magukat a tárgyakat vizsgáló és tárgyaló, átfogó és esettanulmányok összegyűjtése, tanulmányozása, rendszerezése.



1. ábra: A UISPP archeometriai komissziójának első hivatalos ülésén részt vevő komisszió-tagok - a felső sorban balról: Mohammadamin Emami (Irán), Erez Ben-Yosef (Izrael), Török Béla (Magyarország), Peter Bray (Anglia), Michał-Krueger (Lengyelország), Jiří Hosek (Csehország), az alsó sorban balról: Maria Pia Riccardi (Olaszország), Bianca Nessel (Németország), Alessandra Giumlia-Mair (Olaszország), Susan Ferrence (Egyesült Államok)

Fig. 1.: Members of the UISPP commission for archaeometry, who have participated on the first official meeting of the commission – in the upper row from left: Mohammadamin Emami (Iran), Erez Ben-Yosef (Israel), Béla Török (Hungary), Peter Bray (England), Michał-Krueger (Poland), Jiří Hosek (Czech Republic), in the lower row from left: Maria Pia Riccardi (Italy), Bianca Nessel (Germany), Alessandra Giumlia-Mair (Italy), Susan Ferrence (USA)

A komisszió továbbítja, közvetíti a szervesetlen anyagok technikáiról, technológiáiról, anyagvizsgálatáról szóló kutatások eredményeit, ugyanakkor külön figyelmet szentel az egyes vizsgálati módszerek sajátosságainak, technikai lehetőségei fejlődésének. Célunk többek között vizsgálati, adatbázis-kezelési protokollok megalkotása és elterjesztése is.

A komisszió első hivatalos ülésére 2015. október 14-15-én került sor Miskolcon, amelynek első napján a komisszió tagjainak előadásait felvonultató, tudományos konferenciára is sor került. Mint házigazda komisszióelnök, természetesen meghívót küldtem a UISPP vezérkarának és a különböző komissziók vezetőségének, valamint hirdettem az eseményt a szervesetlen anyagok archeometriájában érdekelt hazai szakemberek, illetve a Miskolci Egyetem régész, anyag- és kohómérnök hazai és külföldi hallgatói között is.

A „*Latest Results and Examination Methodologies of Pre- and Protohistoric Metals and Other Inorganic Materials*” elnevezésű, teltházass konferencián 10 előadás hangzott el, nagyobb részt fémes témakörben, de volt szó salakok, kerámiák, obszidián és üveg archeometriájáról is. A

konferenciának egyértelműen pozitív visszhangja volt, mint hazai, mint nemzetközi szinten. Az előadások absztraktjai és néhány fotó a fent említett honlapról letölthetők. A tervek szerint az előadások teljes anyaga konferenciakötet formájában fog megjelenni 2017-ben.

A tudományos előadások után a komissziótagok ellátogattak a Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetébe (NKFI) – amely egyúttal a Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportja (ARGUM) archeometriai vizsgálati helyszíneinek, infrastruktúrájának döntő többségét biztosítja – ahol bemutató előadásokat, műszeres bemutatókat láthattak az NKFI és az Ásványtani-Földtani Intézet alkalmazott anyagvizsgálati módszereit és a rendezvényt is támogató Atestor Kft. által forgalmazott műszereket illetően.

A kétnapos rendezvény második napján a komisszió tárlatvezetés mellett meglátogatta a miskolci Pannon-tenger Múzeumot, amely a Hermann Ottó Múzeumhoz tartozó legnagyobb múzeum. Ezután az összefoglaló záró értekezletre került sor, amelyen többek között a komisszió tagságának létszámbeli, szakmai és földrajzi összetétele, szakmai működési stratégiája került

napirendre. Megállapítást nyert, hogy bár az egyik legfiatalabb komisszió a UISPP-n belül, mégis aktív tagjait, tudományos tevékenységét illetően messzemenően teljesíti a szervezet elvárásait, amelyet a UISPP vezetőségi tagok későbbi dicsérő, pozitív visszajelzései is alátámasztottak. A záró tanácskozáson kiemelt szerepet kapott a UISPP következő, 2018-ban, Párizsban megrendezendő XVIII. világtudományos kongresszusára való felkészülés, különös tekintettel a szervezendő szakmai szekció(k)ra.

A találkozó óta a legfrissebb hír, hogy a párizsi kongresszusra a komisszió saját szervezésű szekciót hirdet meg "Archaeometry of prehistoric and protohistoric stone, metal, ceramics and glass" címmel, amire a tervek szerint 2017 májusától lehet absztrakttal jelentkezni.

Irodalom

MELIS (2015): Melis Eszter: A Rómer bicentenáriumról és az Arrabona 51. 2013. (2015) kötetéről *Archeometriai Műhely* 12/3. 232-237.

Török Béla
Miskolci Egyetem Fém- és Képlékenyalakítási és
Nanotechnológiai Intézet 3515 Miskolc-
Egyetemváros
belatorok69@gmail.com

Könyvismertetés

Grynaeus András: Miről beszélnek a régi fák évgyűrűi? Régészet, dendrokronológia, klímátörténet. Budapest, Archaeolingua, 2015. p. 243, 97 képmelléklettel

A Jerem Erzsébet vezette kiadó paradigmaváltást jelez a hazai régészet tudományos irodalmában. Megjelent első E-bookja. Ehhez pedig megtalálta azt a szakembert, aki kellőképpen nyitott erre a formára és olyan tudományos eredményekkel rendelkezik már, amelyek el is bírják ezt a kihívást, nem okoznak csalódást az Olvasónak.

Bevallom őszintén, elfogult vagyok Andrásal. Hiszen a könyv „Bevezető”-jében említett OTDK dolgozatát hallgatva és bírálva (1988) szembesültem nagyszerű gyűjtése eredményével. Ebben igazolta: már eddig is számos famadarványról tettek említést a hazai régészet művelői, de a kezdetet jelentő Kulin György publikációja (1941), a szombathelyi Horváth Ernő 1982-től megjelenő cikkei és máig közöletlen feldolgozásai, Szalai Zoltán és Babos Károly, valamint Kázmér Miklós, továbbá a tatai Stieber József, valamint a 20. század elejei nagy barlangász nemzedék meghatározásain kívül se a szisztematikus, se a minden korszakra kiterjedő érdeklődés nem volt jelen. Elsősorban a régészek részéről nem. Én a fenti dátumtól máig számos

feldolgozással bíztam meg a pápai (1994) és a szentgotthárdi (1997) török kori palántól a pinkamindszenti (2004) késő középkori hidig, a szombathelyi Iseum Szentlélek Tihámér által eltárolt faanyagáig, a hévízi elkerülő út 3 avar kori kútján át (2009) a ménfőcsanakai római kori kutakig (2010). Volt persze olyan megbízás is, amire nem vagyok büszke. Amikor a saját intézményem laborvezetője, hatalmával visszaélve felülbírált és a rendelkezésre álló anyagiak ellenére nem volt lehetőség a teljes körű vizsgálatra. Ez is az egyik oka és akadályja máig az avar kori sorozat abszolválásának.

Több régész barátomnak „adtam a kezére” ... Hívtam szemléletét és ismereteit oktatni és átadni a szombathelyi régésztechnikus képzésre. Természetesen a régésztechnikus jegyzetbe Vele írtam (1998) a dendrológiai fejezetet. Majd a 2008-ban – előbb, mint ahogy a szakmai publikációban az ásató régésszel ismertették volna – megjelent „Régészeti nyomozások Magyarországon” című általam szerkesztett könyvben is. Ő mutatta be kifűrészelt famintái segítségével a budapesti Rudas-fürdő alapításának (1471. május) történetét. Itt állapíthatta meg, hogy a 16. századi szíjácsszám azonos a maival. Ugyanakkor tudható, hogy ez nem minden történelmi korra igaz. A kérdés tehát még lezáratlan, kutatandó, amihez szerencsés leletgyűjtés, odafigyelő régész, műemlékes szakember és nyitott erdészek kelljenek.

... és Grynaeus András ettől kezdve, lassan három évtizede szisztematikus, kitartóan, bulldózerként, az akadályoztatástól sem megrémülve, jelenleg a Fásori Ev. Gimnázium történelem tanáraként teszi a dolgát, a Cincér Bt. keretében működő Dendrológiai Laboratórium egyszemélyes tagjaként, tudósként. Első lépésben a hamburgi egyetem ösztöndíjasaként kitanulta a szakmát, majd végigfűrészelt 13 hazai erdészeti helyet, hogy elindulhasson időben visszafelé. Azaz hogy lapozza, átlapozza, visszalapozza az évgyűrűk segítségével a történelmet. Közben folyamatosan korszerűsítve felépítette laboratóriumát. Jó kapcsolatokat alakított ki a német mellett, az osztrák, a szlovén és a lengyel dendrológus társadalommal. Ez szükségszerű is, hiszen az erdő nem ismeri az országhatárokat. És ezerszám végezte máig a mintavételezéseket – és már víz alatt is –, feldolgozásokat, számos publikációt jelentetett meg itthon és külföldön. Elismertette nem csak Önmagát és eredményeit, de a hazai komplex dendrológia alapjait, ezzel az archeometria új hazai irányzatát is megalapozta. Ma már olyan tanítványai (Tóth Boglárka és Botár István) vannak, akik Erdély területén – csíkszeredai, Erdélyi Dendrológiai Laboratóriumukban – 2000-től datálhatóan önálló kutatásokat végeznek és publikálnak. 2010-ben tíz Székelyudvarhely

környéki épület történeti faszerkezeteinek vizsgálatával összeállítottak egy közel 500 éves tölgykronológiát. Ennek segítségével, azóta számtalan esetben lehetett Erdély más területéről származó famintákat keltezni. A feladat, hogy a Székelyföldről nyugat felé haladva a mai Magyarország területének kronológiájával „összeérjenek”. Továbbá, hogy a fenyők időrendjét is kidolgozzák, amihez jó alapokat teremtett Ion Popa. András már „csak” jelen van, tanácsot ad és töltődik a tájban. Azaz már a jövőt is formálja. Az égvyrűk meséje számára ma már nem csak dátumokat, klíma történetet, de favágók, erdőművelők, deszkametszők és ácsok, továbbá asztalosok, táblakép készítőik, valamint építőmesterek arcéleit is megmutatja.

Könyve 13, a tőle megszokott kristály tiszta logikával felépített fejezetből áll, amelyet a képek jegyzéke zár. A képek informatívak és esztétikusak, a szövegtükör letisztult, a betűtípus évtizedes gyakorlat eredményeként szembarát. Mindezek a kiadói tevékenység magas minőségét jelzik. Grynaeus a nemzetközi és hazai kutatástörténetbe ágyazva mutatja be a módszereket, saját és tanítványai eredményeit, ami igen szimpatikus attitűd, holott manapság egyre többen szeretik elfeledni, elhallgatni elődeiket, és a spanyol viaszok felfedezését emlegetik. Munkái számos ponton kapcsolódnak nemzetközi és hazai projektekhez. Ezek közül mindenképpen ki kell emelnem az európai Várostörténeti Atlasz sorozatot. Például váci, pápai, soproni és budai munkái direkt vagy korábbi véletlenek folytán új perspektívát nyitnak a hazai történettudomány és műemlékvédelem, a kulturális örökség megőrzése, az állampolgárok környezettudatos nevelése érdekében.

A 2008. évi állapot szerint a hazai tölgykronológia közel 120 adatsor alapján 1370 és 1994 közötti (87. kép) új adatok beillesztését teszi lehetővé. A nagyszámú római-kori famaradvány segítségével sikerült összeállítani egy pannóniai tölgykronológiát is, amely jelenleg két periódust fed le: Kr. e. 454-től Kr. e. 207-ig, illetve Kr. e. 170-től Kr. u. 99-ig és ez összevethető a délnémetországi adatsorral.

Az ország nyugati részén (Szentgotthárd, Zalaegerszeg) török kori maradványok révén elkészült egy „nyugat-magyarországi tölgykronológia”, amelyet a Bécsi-medencére érvényes adatok segítségével sikerült évre pontosan keltezni. Így az e területről előkerült, 1485 és 1604 között kivágott fák évre pontosan datálhatók. A Budapest Tree-Ring Laboratory kutatási programjában Kern Zoltán folytatott dendroklimatológiai vizsgálatokat a Balaton vízgyűjtő medencéjében. E részben Vele közösen végzett Grynaeus munka eredménye egy 1753-ig visszanyúló Balaton-felvidéki adatsor lett, melyet régészeti leletek révén később sikerült a 18. század

kezdetig meghosszabbítani. Lassan talán – a fenti probléma, azaz az akadályoztatás ellenére – az avar kor időrendi sorozata is összeáll. Természetesen elemezi a történeti tetőszerkezetek kutatását (pl. Székelyderzstől Sopronig) és azok fantasztikus eredményeinek összefoglaló áttekintését adja könyvében.

Utal a Balaton és a Fertő holocén kori vízszíntingadozásának kérdéskörére is, valamint a római kori szőlőművelés pannóniai problémáira. A dendrológiának ezekben az esetekben lehetséges klímarekonstrukciós szerepére. De a kutak készítésének problémái is igazi szellemi kihívást jelentenek számára, legyenek azok északról érkező heringes hordóból (Muhi) fabrikálva, avagy vesszéből fonva, netán ácsolva.

Izgalmasan érinti az erdőkielés (művelés) kérdéseit is. Ezek közül számomra – mint elsősorban őskoros, de hajdani egyetemi mellékszakomat tekintve középkorosnak – a legérdekesebb a magasan sarjasztott fák miatt az erdei legeltetést kényelmesebbé tevő, korábban Magyarországon is alkalmazott módszer bemutatása.

Az idézett adatok közel harminc év munkájának számokban kifejezett eredményei. Valljuk meg őszintén: irigylésre méltóak. Kevesen vagyunk, akik hasonlóra képesek.

Fontos felhívnom a figyelmet arra a megjegyzésére, hogy például az egyes hazai területekre jellemző klíma adat (pl. aszály), jelentkezik-e és hogyan a fa égvyrűin a Balatonnál, az Alföldön, vagy az Északi-Középhegységben? Grynaeus a térbeli mozaikosságra utal. Ilyen eredményre, és a mozaikosság folyamatos változásának kimutatására jutott Sümegi Pál és munkacsoportja a növénytársulások geoarcheológiai anyagának évtizedek óta tartó, közel 200 kárpát-medencei pont – a Fertőtől Csíksomlyóig – fűrasmintája feldolgozása során. Figyelemre méltó tudományos rimelés ez.

A könyv különleges csemegéje a kutatók és érdeklődők számára a XII. fejezet, a 190. oldaltól kezdődő „Háromnyelvű dendro(kronológiai) szótár”.

Az E-bookot a XIII. fejezet, a Hazai és nemzetközi dendro(kronológiai) szakirodalmat tematikus összeállításban tartalmazó zárja, amit természetesen bőséggel egészítenek ki a lábjegyzetekben precízen citáltak.

Ilon Gábor
ilon.gabor56@gmail.com

KÖZLEMÉNYEK

*

A UISPP archeometriai komissziója

Az *International Union of Prehistoric and Protohistoric Sciences* (Union Internationale des Sciences Préhistoriques et Protohistoriques – UISPP) 1931. május 28-án alakult meg Bernben, akkor még International Congress of Prehistoric and Protohistoric Sciences néven. A világszervezet magába foglal minden, az őskor és ókor kutatásához kapcsolható tudományágat, mint például a régészet, antropológia, paleontológia, geológia, zoológia, botanika, környezettudomány, fizika, kémia, földrajz, történelem, epigráfia, genetika, néprajz, szociológia, mondavilág kutatása, művészet-történet, matematika, és ezekhez hasonlók. A UISPP rendszeresen szervez világkongresszusokat az őskor és ókor kérdéseiről és a kapcsolódó interdiszciplináris tudományokról, hogy ezzel segítse a tudásáramlást, illetve az érintett szakemberek közös kutatási célokat tűzzenek ki. Céljai eléréséhez és átfogó szakmai működéséhez a UISPP tudományos komissziókat hozott létre, melyek egy-egy speciális területre összpontosítják kutatásaikat, tevékenységüket.

A világszervezet megalakulásának tudományos szakmai előzményei közé sorolható fontos magyar vonatkozású esemény volt az 1876-ban, Budapesten megrendezett *VIII. Ősrégészeti és Embertani Kongresszus* (Congrès International d'Anthropologie et d'Archeologie Préhistoriques), amely a főszerző, *Rómer Flóris* szakmai pályafutásának csúcspontját jelentette (Melis 2015, 235). A UISPP legutóbbi, 2014. szeptemberi kongresszusa idején Magyarországról - tudtommal - három szakember tartozott valamilyen UISPP-komisszióhoz: *T. Biró Katalin*, aki két komisszióhoz is tagja („Archaeological Methods and Theory: Formalization, quantification, mathematics and computerization” illetve “Flint Minings in Pre and Protohistoric Europe”); *Ringer Árpád*, aki a „Middle Palaeolithic Bifacial Tools, Backed Bifaces and Leaf Points In Western Eurasia” nevű komisszió elnöke és *Mester Zolt*, az „Upper Palaeolithic of Eurasia” elnevezésű komisszió tagja.

Ezen az említett legutóbbi UISPP-kongresszuson – amelynek helyszíne a spanyolországi Burgos volt – archeometriai szekciót is szerveztek „*Archaeometry approaches regard the study of networks of trade in raw materials and technological innovations in prehistory and protohistory*” címmel. Megtiszteltetés volt számomra, hogy a szekció nyitóelőadását én tartottam. A szekció szakmai sikeréből kiindulva, Ringer Árpád kollégám, valamint *Luiz Oosterbeek*, a UISPP főtájkára biztatására elkezdtem szervezni egy új nemzetközi

archeometriai komissziót a UISPP szervezetén belül. A UISPP szervezeti előírásait nem mindig könnyű teljesíteni, egy új komisszió létrehozásához legalább 10 UISPP tag beléptetése szükséges, akik legalább 2 kontinens, legalább 5 országából származnak.

A UISPP 2015 júniusi, Brüsszelben megtartott vezetőségi ülésére végül is sikerült egy új komisszió alapítását célzó pályázatot benyújtanom, mivel három kontinens 13 országának 15 elismert archeometriai szakembere, tudósa nagy lelkesedéssel elfogadta meghívásomat, hogy tagként lépjenek be. A UISPP vezetősége (Executive Committee) 2015. június 30.-ai dátummal hivatalosan is elfogadta az új komisszió megalakulását - akkor egyelőre ideiglenesen – azzal a kitételrel, hogy konkrétan meghatározzuk a komisszióhoz tartozó kutatási területeket az egyes anyagfajták vonatkozásában és demonstráljuk aktivitásunkat. Az előkészítő időszak eseményeit, eredményeit a UISPP vezetőség tagjaiból kinevezett háromtagú bizottság volt hivatott értékelni. A komisszió első elnöke én lettem, a titkár *Alessandra Giunlia-Mair* (AGM-Archeoanalisi, Merano, Olaszország), a kincstárnok *pedig Peter Bray* (University of Oxford, Anglia).

A rákövetkező hónapokban a vizsgálandó anyagfajták vonatkozásában bővítettük a komisszió kutatási területeit, illetve ezzel párhuzamosan és ehhez igazodva tagságát is. A 2016 áprilisában, Genfben megtartott UISPP vezetőségi ülésen – amelynek immár, mint komisszió elnök, én is meghívott tagja lettem – már egy kibővített tagságról és konkrét jövőbeni tervekről tudtam beszámolni, amelynek egyhangú sikereként a komissziókat véglegesítették és az UISPP honlapjára is felkerültünk:

(<http://www.uispp.org/archaeometry-pre-and-protolithic-inorganic-artifacts-materials-and-technologies-larcheometrie-des>).

Az *Archaeometry of Pre- and Protohistoric Inorganic Artifacts, Materials and Technologies* (L'archéométrie des artefacts et matières inorganiques et leurs technologies en pré- et protohistoire) nevű komisszió jelenleg négy kontinens 16 országából 21 archeometriával foglalkozó szakember alkotja a tagságát. A komisszió alapfeladatai közé tartozik a megcélzott korszakok kultúráihoz kapcsolódó szerves anyagok (fém, kerámia, üveg, kő) alapanyag-előállítását, beszerzését, a belőlük készülő eszközök, termékek előállítási technológiáit, illetve magukat a tárgyakat vizsgáló és tárgyaló, átfogó és esettanulmányok összegyűjtése, tanulmányozása, rendszerezése.



1. ábra: A UISPP archeometriai komissziójának első hivatalos ülésén részt vevő komisszió-tagok - a felső sorban balról: Mohammadamin Emami (Irán), Erez Ben-Yosef (Izrael), Török Béla (Magyarország), Peter Bray (Anglia), Michał Krueger (Lengyelország), Jiří Hosek (Csehország), az alsó sorban balról: Maria Pia Riccardi (Olaszország), Bianca Nessel (Németország), Alessandra Giumlia-Mair (Olaszország), Susan Ferrence (Egyesült Államok)

Fig. 1.: Members of the UISPP commission for archaeometry, who have participated on the first official meeting of the commission – in the upper row from left: Mohammadamin Emami (Iran), Erez Ben-Yosef (Israel), Béla Török (Hungary), Peter Bray (England), Michał Krueger (Poland), Jiří Hosek (Czech Republic), in the lower row from left: Maria Pia Riccardi (Italy), Bianca Nessel (Germany), Alessandra Giumlia-Mair (Italy), Susan Ferrence (USA)

A komisszió továbbítja, közvetíti a szervesetlen anyagok technikáiról, technológiáiról, anyagvizsgálatáról szóló kutatások eredményeit, ugyanakkor külön figyelmet szentel az egyes vizsgálati módszerek sajátosságainak, technikai lehetőségei fejlődésének. Célunk többek között vizsgálati, adatbázis-kezelési protokollok megalkotása és elterjesztése is.

A komisszió első hivatalos ülésére 2015. október 14-15-én került sor Miskolcon, amelynek első napján a komisszió tagjainak előadásait felvonultató, tudományos konferenciára is sor került. Mint házigazda komisszióelnök, természetesen meghívót küldtem a UISPP vezérkarának és a különböző komissziók vezetőségének, valamint hirdettem az eseményt a szervesetlen anyagok archeometriájában érdekelt hazai szakemberek, illetve a Miskolci Egyetem régész, anyag- és kohómérnök hazai és külföldi hallgatói között is.

A „*Latest Results and Examination Methodologies of Pre- and Protohistoric Metals and Other Inorganic Materials*” elnevezésű, teltházas konferencián 10 előadás hangzott el, nagyobb részt fémes témakörben, de volt szó salakok, kerámiák, obszidián és üveg archeometriájáról is. A

konferenciának egyértelműen pozitív visszhangja volt, mint hazai, mint nemzetközi szinten. Az előadások absztraktjai és néhány fotó a fent említett honlapról letölthetők. A tervek szerint az előadások teljes anyaga konferenciakötet formájában fog megjelenni 2017-ben.

A tudományos előadások után a komissziótagok ellátogattak a Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézetébe (NKFI) – amely egyúttal a Miskolci Egyetem Archeometallurgiai Kutatócsoportja (ARGUM) archeometriai vizsgálati helyszíneinek, infrastruktúrájának döntő többségét biztosítja – ahol bemutató előadásokat, műszeres bemutatókat láthattak az NKFI és az Ásványtani-Földtani Intézet alkalmazott anyagvizsgálati módszereit és a rendezvényt is támogató Atestor Kft. által forgalmazott műszereket illetően.

A kétnapos rendezvény második napján a komisszió tárlatvezetés mellett meglátogatta a miskolci Pannon-tenger Múzeumot, amely a Hermann Ottó Múzeumhoz tartozó legnagyobb múzeum. Ezután az összefoglaló záró értekezletre került sor, amelyen többek között a komisszió tagságának létszámbeli, szakmai és földrajzi összetétele, szakmai működési stratégiája került

napirendre. Megállapítást nyert, hogy bár az egyik legfiatalabb komisszió a UISPP-n belül, mégis aktív tagjait, tudományos tevékenységét illetően messzemenően teljesíti a szervezet elvárásait, amelyet a UISPP vezetőségi tagok későbbi dicsérő, pozitív visszajelzése is alátámasztottak. A záró tanácskozáson kiemelt szerepet kapott a UISPP következő, 2018-ban, Párizsban megrendezendő XVIII. világgongresszusára való felkészülés, különös tekintettel a szervezendő szakmai szekció(k)ra.

A találkozó óta a legfrissebb hír, hogy a párizsi kongresszusra a komisszió saját szervezésű szekciót hirdet meg "Archaeometry of prehistoric and protohistoric stone, metal, ceramics and glass" címmel, amire a tervek szerint 2017 májusától lehet absztrakttal jelentkezni.

Irodalom

MELIS (2015): Melis Eszter: A Rómer bicentenáriumról és az Arrabona 51. 2013. (2015) kötetéről *Archeometriai Műhely* 12/3. 232-237.

Török Béla
Miskolci Egyetem Fémteni, Képlékenyalakítási és
Nanotechnológiai Intézet 3515 Miskolc-
Egyetemváros
belatorok69@gmail.com

Könyvismertetés

Grynaeus András: Miről beszélnek a régi fák évgyűrűi? Régészet, dendrokronológia, klímátörténet. Budapest, Archaeolingua, 2015. p. 243, 97 képmelléklettel

A Jerem Erzsébet vezette kiadó paradigmaváltást jelez a hazai régészet tudományos irodalmában. Megjelent első E-bookja. Ehhez pedig megtalálta azt a szakembert, aki kellőképpen nyitott erre a formára és olyan tudományos eredményekkel rendelkezik már, amelyek el is bírják ezt a kihívást, nem okoznak csalódást az Olvasónak.

Bevallom őszintén, elfogult vagyok Andrással. Hiszen a könyv „Bevezető”-jében említett OTDK dolgozatát hallgatva és bírálva (1988) szembesültem nagyszerű gyűjtése eredményével. Ebben igazolta: már eddig is számos famadarványról tettek említést a hazai régészet művelői, de a kezdetet jelentő Kulin György publikációja (1941), a szombathelyi Horváth Ernő 1982-től megjelenő cikkei és máig közöletlen feldolgozásai, Szalai Zoltán és Babos Károly, valamint Kázmér Miklós, továbbá a tatai Stieber József, valamint a 20. század elejei nagy barlangász nemzedék meghatározásain kívül se a szisztematikus, se a minden korszakra kiterjedő érdeklődés nem volt jelen. Elsősorban a régészek részéről nem. Én a fenti dátumtól máig számos

feldolgozással bíztam meg a pápai (1994) és a szentgotthárdi (1997) török kori palántól a pinkamindszenti (2004) késő középkori hidig, a szombathelyi Iseum Szentlélek Tihámér által eltárolt faanyagáig, a hévízi elkerülő út 3 avar kori kútján át (2009) a ménfőcsanakai római kori kutakig (2010). Volt persze olyan megbízás is, amire nem vagyok büszke. Amikor a saját intézményem laborvezetője, hatalmával visszaélve felülbírált és a rendelkezésre álló anyagiak ellenére nem volt lehetőség a teljes körű vizsgálatra. Ez is az egyik oka és akadályja máig az avar kori sorozat abszolválásának.

Több régész barátomnak „adtam a kezére” ... Hívtam szemléletét és ismereteit oktatni és átadni a szombathelyi régésztechnikus képzésre. Természetesen a régésztechnikus jegyzetbe Vele írtam (1998) a dendrológiai fejezetet. Majd a 2008-ban – előbb, mint ahogy a szakmai publikációban az ásató régésszel ismertették volna – megjelent „Régészeti nyomozások Magyarországon” című általam szerkesztett könyvben is Ő mutatta be kifűrészelt famintái segítségével a budapesti Rudas-fürdő alapításának (1471. május) történetét. Itt állapíthatta meg, hogy a 16. századi szíjácsszám azonos a maival. Ugyanakkor tudható, hogy ez nem minden történeti korra igaz. A kérdés tehát még lezáratlan, kutatandó, amihez szerencsés leletgyűttes, odafigyelő régész, műemlékes szakember és nyitott erdészek kelljenek.

... és Grynaeus András ettől kezdve, lassan három évtizede szisztematikus, kitartóan, bulldózerként, az akadályoztatástól sem megrémülve, jelenleg a Fasori Ev. Gimnázium történelem tanáraként teszi a dolgát, a Cincér Bt. keretében működő Dendrológiai Laboratórium egyszemélyes tagjaként, tudósaként. Első lépésben a hamburgi egyetem ösztöndíjasaként kitanulta a szakmát, majd végigfűrészelt 13 hazai erdészeti helyet, hogy elindulhasson időben visszafelé. Azaz hogy lapozza, átlapozza, visszalapozza az évgyűrűk segítségével a történelmet. Közben folyamatosan korszerűsítve felépítette laboratóriumát. Jó kapcsolatokat alakított ki a német mellett, az osztrák, a szlovén és a lengyel dendrológus társadalommal. Ez szükségszerű is, hiszen az erdő nem ismeri az országhatárokat. És ezerszám végezte máig a mintavételezéseket – és már víz alatt is –, feldolgozásokat, számos publikációt jelentetett meg itthon és külföldön. Elismertette nem csak Önmagát és eredményeit, de a hazai komplex dendrológia alapjait, ezzel az archeometria új hazai irányzatát is megalapozta. Ma már olyan tanítványai (Tóth Boglárka és Botár István) vannak, akik Erdély területén – csíkszeredai, Erdélyi Dendrológiai Laboratóriumukban – 2000-től datálhatóan önálló kutatásokat végeznek és publikálnak. 2010-ben tíz Székelyudvarhely

környéki épület történeti faszerkezeteinek vizsgálatával összeállítottak egy közel 500 éves tölgykronológiát. Ennek segítségével, azóta számtalan esetben lehetett Erdély más területéről származó famintákat keltezni. A feladat, hogy a Székelyföldről nyugat felé haladva a mai Magyarország területének kronológiájával „összeérjenek”. Továbbá, hogy a fenyők időrendjét is kidolgozzák, amihez jó alapokat teremtett Ion Popa. András már „csak” jelen van, tanácsot ad és töltődik a tájban. Azaz már a jövőt is formálja. Az évgyűrűk meséje számára ma már nem csak dátumokat, klíma történetet, de favágók, erdőművelők, deszkametszők és ácsok, továbbá asztalosok, táblakép készítőik, valamint építőmesterek arcéleit is megmutatja.

Könyve 13, a tőle megszokott kristály tiszta logikával felépített fejezetből áll, amelyet a képek jegyzéke zár. A képek informatívak és esztétikusak, a szövegtükör letisztult, a betűtípus évtizedes gyakorlat eredményeként szembarát. Mindezek a kiadói tevékenység magas minőségét jelzik. Grynaeus a nemzetközi és hazai kutatástörténetbe ágyazva mutatja be a módszereket, saját és tanítványai eredményeit, ami igen szimpatikus attitűd, holott manapság egyre többen szeretik elfeledni, elhallgatni elődeiket, és a spanyol viaszok felfedezését emlegetik. Munkái számos ponton kapcsolódnak nemzetközi és hazai projektekhez. Ezek közül mindenképpen ki kell emelnem az európai Várostörténeti Atlasz sorozatot. Például váci, pápai, soproni és budai munkái direkt vagy korábbi véletlenek folytán új perspektívát nyitnak a hazai történettudomány és műemlékvédelem, a kulturális örökség megőrzése, az állampolgárok környezettudatos nevelése érdekében.

A 2008. évi állapot szerint a hazai tölgykronológia közel 120 adatsor alapján 1370 és 1994 közötti (87. kép) új adatok beillesztését teszi lehetővé. A nagyszámú római-kori famaradvány segítségével sikerült összeállítani egy pannóniai tölgykronológiát is, amely jelenleg két periódust fed le: Kr. e. 454-től Kr. e. 207-ig, illetve Kr. e. 170-től Kr. u. 99-ig és ez összevethető a délnémetországi adatsorral.

Az ország nyugati részén (Szentgotthárd, Zalaegerszeg) török kori maradványok révén elkészült egy „nyugat-magyarországi tölgykronológia”, amelyet a Bécsi-medencére érvényes adatok segítségével sikerült évre pontosan keltezni. Így az e területről előkerült, 1485 és 1604 között kivágott fák évre pontosan datálhatók. A Budapest Tree-Ring Laboratory kutatási programjában Kern Zoltán folytatott dendroklimatológiai vizsgálatokat a Balaton vízgyűjtő medencéjében. E részben Vele közösen végzett Grynaeus munka eredménye egy 1753-ig visszanyúló Balaton-felvidéki adatsor lett, melyet régészeti leletek révén később sikerült a 18. század

kezdeték meghosszabbítani. Lassan talán – a fenti probléma, azaz az akadályoztatás ellenére – az avar kor időrendi sorozata is összeáll. Természetesen elemezi a történeti tetőszerkezetek kutatását (pl. Székelyderzstől Sopronig) és azok fantasztikus eredményeinek összefoglaló áttekintését adja könyvében.

Utal a Balaton és a Fertő holocén kori vízszintingadozásának kérdéskörére is, valamint a római kori szőlőművelés pannóniai problémáira. A dendrológiának ezekben az esetekben lehetséges klímarekonstrukciós szerepére. De a kutak készítésének problémái is igazi szellemi kihívást jelentenek számára, legyenek azok északról érkező heringes hordóból (Muhi) fabrikálva, avagy vesszéből fonva, netán ácsolva.

Izgalmasan érinti az erdőkielés (művelés) kérdéseit is. Ezek közül számomra – mint elsősorban őskoros, de hajdani egyetemi mellékszakomat tekintve középkorosnak – a legérdekesebb a magasan sarjasztott fák miatt az erdei legeltetést kényelmesebbé tevő, korábban Magyarországon is alkalmazott módszer bemutatása.

Az idézett adatok közel harminc év munkájának számokban kifejezett eredményei. Valljuk meg őszintén: irigylésre méltóak. Kevesen vagyunk, akik hasonlóra képesek.

Fontos felhívnom a figyelmet arra a megjegyzésére, hogy például az egyes hazai területekre jellemző klíma adat (pl. aszály), jelentkezik-e és hogyan a fa évgyűrűin a Balatonnál, az Alföldön, vagy az Északi-Középhegységben? Grynaeus a térbeli mozaikosságra utal. Ilyen eredményre, és a mozaikosság folyamatos változásának kimutatására jutott Sümegi Pál és munkacsoportja a növénytársulások geoarcheológiai anyagának évtizedek óta tartó, közel 200 kárpát-medencei pont – a Fertőtől Csíksomlyóig – fűrasmintája feldolgozása során. Figyelemre méltó tudományos rimelés ez.

A könyv különleges csemegéje a kutatók és érdeklődők számára a XII. fejezet, a 190. oldaltól kezdődő „Háromnyelvű dendro(kronológiai) szótár”.

Az E-bookot a XIII. fejezet, a Hazai és nemzetközi dendro(kronológiai) szakirodalmat tematikus összeállításban tartalmazó zárja, amit természetesen bőséggel egészítenek ki a lábjegyzetekben precízen citáltak.

Ilon Gábor
ilon.gabor56@gmail.com