

TÖRTÉNELMI ÜVEGEK RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATA PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZISSEL ÉS ELEKTRON- MIKROSZONDÁVAL

KASZTOVSZKY ZSOLT¹, JERZY J. KUNICKI-GOLDFINGER², PIOTR
DZIERŻANOWSKI³, GRAŻYNA NAWROLSKA⁴, PIOTR WAWRZY尼亚K⁵

¹MTA Kémiai Kutatóközpont, Izotópkutató Intézet, H-1121 Budapest Konkoly Thege 29-33,
Hungary; E-mail: kzsolt@alpha0.iki.kfki.hu

²Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Dorodna 16, 03-195 Warsaw, Poland

³Electron Microprobe Laboratory, Faculty of Geology, Warsaw University, Al. Żwirki i
Wigury 93, 02-089 Warsaw, Poland

⁴Museum in Elbląg, ul. Św. Ducha 20, 82-300 Elbląg, Poland

⁵Archaeologist, ul. Powstańcza 3 m 3, 61-546 Poznań, Poland

Abstract

Provenance studies of glassware mean a challenge for historians. Typological features of the vessels are frequently not sufficient for characterisation of certain glasshouses. The knowledge of chemical composition may provide a substantial complementary data. Many different analytical methods have been used in glass archaeometry; however, most of them require sampling of the historical object. Two analytical methods have been applied for the examination of the historic glass. Electron Probe Micro Analysis (EPMA) is already well known in the field of archaeometry; however it can not be regarded non-destructive at all. The less known Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) represents a new nuclear method for bulk analysis, without the risk of samples' destruction. In this study we have investigated 23 historical glass pieces mainly from the post-medieval periods. The aim of this study was to investigate the applicability of PGAA on historical glass objects. With PGAA we were able to determine all the major components (SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO TiO₂, Fe₂O₃, BaO and PbO) and some trace elements, based on which we were able to draw some conclusions regarding the provenance of the objects. The obtained results are in good agreement with EPMA results. Chemical analysis of Baroque glass is essential in glass archaeometry, as such glass may contain substantial amount of boron – the element that is very hard to analyse by the use of non-destructive methods. Other important elements, such as Sb, Sr, Rb, Y, Zr and Zn are usually below the detection limits of PGAA.

KULCSSZAVAK: ÚJKORI ÜVEGEK, RONCSOLÁSMENTES ANYAGVIZSGÁLAT, PGAA, EPMA, BÓR

Bevezetés

A történelmi üvegek eredetvizsgálata nagy kihívás a történészek számára. Csupán a műtárgyak tipológiai leírására hagyatkozva legtöbbször nem lehetséges az egyes üveggyártó műhelyek azonosítása. Az üvegek kémiai összetételének ismerete nélkülözhetetlen kiegészítő adatokat szolgáltat. Az üvegek archeometriai vizsgálatában ez idáig számos anyagvizsgálati módszert alkalmaztak, a legtöbb azonban a műtárgy részleges roncsolásával jár. A történelmi időkből fennmaradt üveg műtárgyak többsége értékes egyedi darab. A vizsgálatot kérő muzeológus vagy műgyűjtő legtöbbször még mikroméretű mintavételt sem engedélyez.

1. ábra

A 190. sz. "Römers" edény töredéke "à la façon de Venise" (az Elblagi Múzeum tulajdona, fotó: Piotr Ligier)



Nr.	Leltári szám	Eredet	Leírás
159	Magángyűjtemény	Újkor (Poznan, óváros)	Serleg; aranyozott, gravírozott; színtelen
174	EM/XXXI/3661	Késő-középkori	Serleg; színtelen
176	EM/XXXI/1900	XVII-XIX. sz.	Serleg; színtelen
179	IIIG 6894	XVI-XVIII. sz.	Kehely; gravírozott; színtelen
181	EM/XXII/10377	XVIII-XIX. sz.	Kehely; gravírozott; színtelen
182	EM/XXV/1730	XVII-XVIII. sz.	Kehely; színtelen
183	EM/XXV/2432	XVIII. sz.	Kehely; gravírozott; színtelen
184	EM/XXV/2758	XVIII. sz.	Kehely; gravírozott; színtelen
186	EM/XXV/2017	XVIII-XIX. sz.	Kehely; gravírozott; színtelen
187	EM/XXIV/359	XVIII-XIX. sz.	Serleg, zöldes
189	EM/XXV/2866	XVI-XVII. sz.	Kehely; színtelen
190	EM/XXIII/5176	XVIII-XIX. sz.	Kehely; színtelen és kék
191	EM/XXII/476	XVII. sz.	Kehely; színtelen
196	EM/5301	XVI-XVII. sz.	Kehely; zománcozott, aranyozott, színtelen
197	EM/XV/4833	XVII-XVIII. sz.	Kehely; zománcozott, aranyozott, színtelen
198	EM/XXII/590	XVII-XVIII. sz.	Kehely; színtelen
199	EM/XXV/1813	XVI. sz. (?)	Kehely; zománcozott, aranyozott, színtelen
200	EM/XXII/250	XVII-XVIII. sz.	Kehely; színtelen
201	EM/XXII/9986	XVII-XVIII. sz.	Kehely; színtelen
208	Magángyűjtemény	XVI. sz. (Poznan, óváros)	Kehely; zománcozott, aranyozott, kék áttetsző
215	Magángyűjtemény	Középkor (Lengyelország)	Festett, zöld
216	Magángyűjtemény	XIX. sz. (Powidzk, Lengyelország)	Festett, barna
218	Magángyűjtemény	XVIII. sz. (Svédország)	Tányér; színtelen, gravírozott

1. táblázat

A vizsgált minták eredete (a mintaszámok megegyezik a 2. táblázat adataival)

A barokk mesteremberek számos technológiai újdonságot vezettek be az üvegyártásban (Kunicki et al. (2000)). Az egyik legfontosabb új, mesterségesen adagolt nyersanyag a bórax ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) volt, mely természetes bórásványokból nyerhető. A bór, mint az egyéb összetevők természetes szennyezője, nyomnyi mennyiségben szinte minden történelmi kor üvegeiben megtalálható. A XVII. századtól, kivételes esetekben, luxus célú üvegtárgyak gyártásához bóraxot használtak, mely igen drága anyag volt. Korábbi időkről nem állnak rendelkezésre az üvegyártásra vonatkozó írott források. Legtöbb esetben a mesterségesen hozzáadott B_2O_3 tartalom nem haladta meg a néhány százalékot, néhány esetben 10%-ot is elérhetett.

A börtartalom ismerete fontos adatokat szolgáltat az üvegek archeometriai kutatásában. A bór mennyiségi kimutatása azonban a legtöbb hagyományos analitikai módszerrel – különösen a minta roncsolása nélkül – problematikus. Ezért a korábbi üvegekutatásban a börtartalom vizsgálatára nem fordítottak nagy figyelmet.

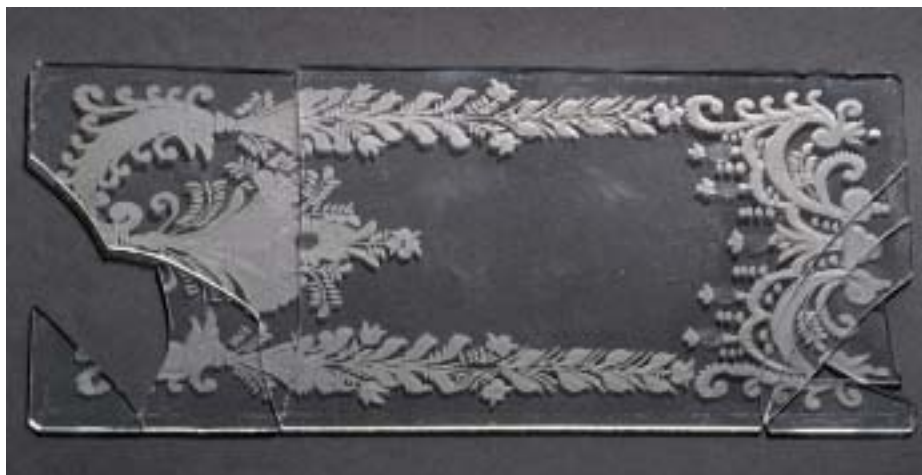
Jelen munkában két analitikai módszert alkalmaztunk történelmi üvegek vizsgálatára. Az elektron-mikroszondát (Electron Probe Micro Analysis – EPMA) széles körben alkalmazzák az üvegek archeometriai vizsgálatánál (Mass & Hunt 2002). Ez a módszer, amely a röntgenfluoreszcencia analízishez hasonlóan rutin eljárásnak számít, 0,4% B_2O_3 tartalom felett ad megbízható eredményt, azonban távolról sem tekinthető roncsolásmentesnek. Az EPMA mérések mellett fő célkitűzésünk volt a kevésbé elterjedt prompt gamma aktivációs analízis (PGAA) alkalmazhatóságának vizsgálata történelmi üvegekre, különös tekintettel a bór kimutatására.

Összetevő		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Cl	H ₂ O	B ₂ O ₃
Kimutatási határ	PGAA	1,5	1	0,3	0,4	2	1,2	2,4	0,008	0,04	0,00025
	EPMA	0,13	0,11	0,14	0,12	0,14	0,17	0,41	0,18		0,39
Nr.											
159	PGAA	78,5	<K. H.	1,19	13,50	6,4	<K. H.	<K. H.	0,16	<K. H.	0,0132
174	PGAA	63,7	1,6	14,22	5,32	8,9	3,8	<K. H.	0,80	0,13	0,0196
	EPMA	65,19	1,54	13,28	5,05	8,59	3,34	<K. H.	0,68	<K. H.	<K. H.
176	PGAA	69,3	<K. H.	5,06	19,54	3,1	<K. H.	<K. H.	0,27	0,70	0,0601
	EPMA	69,02	0,76	4,66	18,48	3,09	1,14	0,73	0,22	<K. H.	<K. H.
179	PGAA	78,1	<K. H.	<K. H.	13,60	7,1	<K. H.	<K. H.	0,09	0,05	0,0160
	EPMA	78,36	0,24	0,48	12,43	7,33	0,46	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.
181	PGAA	77,5	<K. H.	14,09	<K. H.	6,8	<K. H.	<K. H.	0,14	<K. H.	<K. H.
	EPMA	76,66	0,12	15,18	0,39	7,09	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.
182	PGAA	69,2	<K. H.	0,79	18,97	10,7	<K. H.	<K. H.	0,10	0,06	0,0453
	EPMA	68,82	0,41	0,73	17,62	10,93	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.
183	PGAA	75,7	<K. H.	<K. H.	13,75	9,9	<K. H.	<K. H.	0,22	0,10	0,0197
	EPMA	75,54	0,17	0,72	12,44	9,58	0,48	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.
184	PGAA	76,5	<K. H.	<K. H.	14,12	8,2	<K. H.	<K. H.	0,11	0,10	0,0223
	EPMA	75,97	0,21	0,55	12,88	8,25	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.	<K. H.
186	PGAA	71,4	<K. H.	<K. H.	18,48	9,3	<K. H.	<K. H.	0,07	0,11	0,0318
	EPMA	71,06	0,31	0,42	16,46	9,07	<K. H.	0,167	<K. H.	<K. H.	<K. H.
187	PGAA	65,5	<K. H.	2,15	5,71	22,2	3,0	<K. H.	0,33	0,05	0,0465
	EPMA	62,75	1,86	1,89	5,02	21,70	2,70	2,695	0,265	<K. H.	<K. H.
189	PGAA	62,4	<K. H.	<K. H.	20,25	13,3	3,0	<K. H.	0,15	0,07	0,0465
	EPMA	61,80	0,70	0,57	18,47	13,14	2,62	0,967	<K. H.	<K. H.	<K. H.
190	PGAA	61,8	<K. H.	4,77	23,92	8,3	<K. H.	<K. H.	0,23	0,13	0,0598
	EPMA	61,77	0,57	3,99	20,69	8,30	1,38	0,923	<K. H.	<K. H.	<K. H.
191	PGAA	61,3	<K. H.	<K. H.	11,36	16,7	2,7	2,6	0,04	<K. H.	0,0437
	EPMA	61,74	1,24	0,19	9,88	16,69	2,37	2,595	<K. H.	<K. H.	<K. H.
196	PGAA	64,9	<K. H.	1,97	17,12	14,0	<K. H.	<K. H.	0,30	<K. H.	0,0432
	EPMA	63,32	1,22	1,55	15,24	13,47	2,27	1,496	0,256	<K. H.	<K. H.
197	PGAA	63,8	<K. H.	1,77	15,08	15,1	3,0	<K. H.	0,28	<K. H.	0,0459
	EPMA	63,33	1,26	1,38	13,54	15,35	2,26	1,402	0,203	<K. H.	<K. H.
198	PGAA	64,5	<K. H.	1,35	17,49	12,5	3,0	<K. H.	0,23	0,09	0,0334
	EPMA	64,38	0,61	1,20	16,05	12,82	2,50	1,246	<K. H.	<K. H.	<K. H.
199	PGAA	66,9	1,7633	2,53	8,80	16,5	3,3	<K. H.	0,55	0,06	0,0520
	EPMA	65,01	1,80	2,46	8,26	16,72	2,51	1,594	0,429	<K. H.	<K. H.
200	PGAA	74,4	<K. H.	<K. H.	16,51	8,4	<K. H.	<K. H.	0,09	0,11	0,0440
	EPMA	73,92	0,19	0,52	15,43	8,78	0,11	0,247	<K. H.	<K. H.	<K. H.
201	PGAA	61,4	<K. H.	3,50	19,92	13,2	<K. H.	<K. H.	0,07	0,18	0,0481
	EPMA	60,81	0,88	3,14	17,89	13,22	1,96	1,254	<K. H.	<K. H.	<K. H.
208	PGAA	65,5	<K. H.	18,26	3,43	4,0	1,6	<K. H.	0,73	0,17	0,0240
	EPMA	66,43	0,82	16,93	2,95	4,07	1,29	<K. H.	0,705	<K. H.	<K. H.
215	PGAA	50,7	<K. H.	<K. H.	19,66	26,2	<K. H.	<K. H.	0,04	0,42	0,0689
216	PGAA	65,8	<K. H.	7,99	19,00	5,0	<K. H.	<K. H.	0,32	1,67	0,0140
218	PGAA	68,6	<K. H.	5,19	15,45	10,1	<K. H.	<K. H.	0,45	0,11	0,0209

2. táblázat (1) - A vizsgált minták összetétele tömeg%-ban kifejezve, PGAA- és EPMA-mérések alapján. A PGAA és EPMA közelítő kimutatási határa

Kihasznlva a PGAA rendkívül kicsi (0,3 µg/g) bórra vonatkozó kimutatási határát, nyomnyi mennyiségű bórkoncentrációkat mértünk. A bór kimutathatósága szempontjából a két módszer egymást kiegészíti. A kapott eredmények alapján megállapíthatjuk az általunk vizsgált természetes bórtartalmú üvegek jellemző bórkoncentráció értékeit. PGAA-val a bór mellett az üvegek legtöbb főösszetevőjét SiO₂-ot, Na₂O-ot, K₂O-ot, CaO-ot, MgO-ot, sőt esetenként As₂O₃-ot, PbO-ot valamint BaO-ot tudtunk mennyiségileg meghatározni.

Összességében több, mint 20 történelmi üveget és több nemzetközi standard mintát is vizsgáltunk PGAA-val. A 23 PGAA-val vizsgált minta közül 19 esetén készült elektron-mikroszondás mérés. A PGAA- és EPMA mérések eredményei jó egyezést mutattak a kimutatható közös összetevőkre. Ebben a tanulmányban elsősorban a PGAA módszer alkalmazhatóságát szeretnénk bemutatni a történelmi üvegek archeometriájában.

**2. ábra**

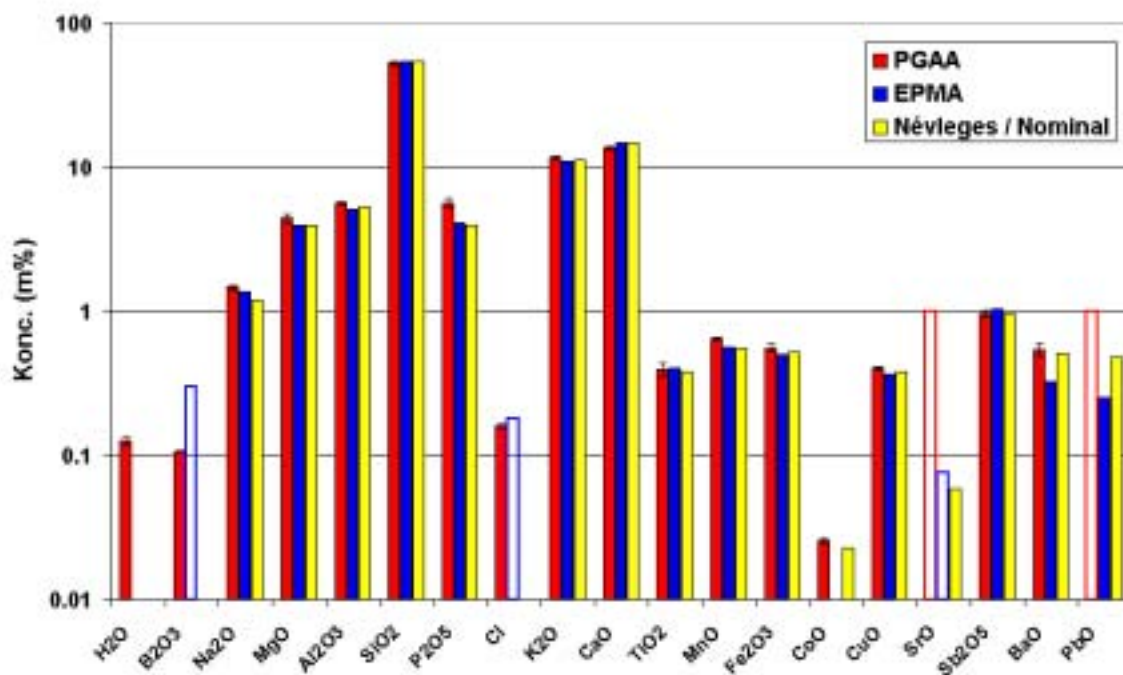
A 218. sz. gravírozott üveglap töredéke.
Származás: XVIII. sz.,
Svédország
(Magángyűjtemény,
fotó: Piotr Ligier)

A kapott összetétel adatok és a tipológiai leírás összevetéséből az üvegyártásra, ill. a műtárgyak eredetére vonatkozóan vonhatunk le következtetéseket, melyeket egy későbbi átfogó munkában foglalunk össze.

A vizsgált minták leírása

23 újkori, többségében barokk történelmi üveg-töredéket vizsgáltunk. A vizsgált üvegek nem tartoznak egyetlen jól elkülöníthető történelmi csoporthoz. Nagy részük a lengyelországi Elbląg és Poznań óvárosának régészeti feltárása során, egykori lakossági hulladéktárolókból, csatornákból került elő. Néhány darab magángyűjtemény része. **(1. táblázat)**

Többségük származása ismeretlen, mivel Elbląg és Poznań fontos kereskedelmi központok voltak, a leletek feltehetően a környező európai országokból származó importcikkek. A leleteket a régészeti stratigráfia alapján keltezték. Bizonyos esetekben a darabok díszítése és a felismerhető jellegzetes edénytípus utal a készítés helyére és idejére. Két példát mutatunk be az *1. és 2. ábrán*. A vizsgált műtárgyak többsége szintelen, néhány esetben gravírozott ill. aranyozott vagy zománcozott. Néhány darab, részlegesen vagy teljesen színezett, átlátszatlan üveg. A tárgyak „előélete”, betemetődése következtében az üvegek felszíne általában korrodált és kilúgozott, ill. lerakódásokkal fedett lehet.



3. ábra - A „Corning D” standard minta PGAA- és EPMA-mérési eredményeinek összehasonlítása. Az üres oszlopok a kimutatási határ körüli bizonytalan értékeket jelölik. A koncentráció-értékeket logaritmusos tengelyen ábrázoltuk.

Összetevő		TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CoO	CuO	As ₂ O ₃	BaO	PbO	SnO ₂
Kimutatási határ	PGAA	0,020	0,02	0,2	0,015	0,12	0,14	0,700	1,000	2,5
	EPMA	0,017	0,013	0,029		0,025	0,013	0,022	0,043	
Nr.										
159	PGAA	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,2	< K. H.	< K. H.	< K. H.
174	PGAA	0,127	0,840	0,66	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,120	0,844	0,681	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
176	PGAA	0,059	0,843	0,27	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,048	0,872	0,278	< K. H.	0,050	< K. H.	0,055	< K. H.	< K. H.
179	PGAA	< K. H.	0,267	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,76	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	< K. H.	0,234	0,114	< K. H.	< K. H.	0,706	< K. H.	< K. H.	< K. H.
181	PGAA	0,041	0,124	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,21	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,050	0,152	0,039	< K. H.	< K. H.	0,285	< K. H.	0,498	< K. H.
182	PGAA	0,035	0,144	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,030	0,172	0,054	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
183	PGAA	< K. H.	0,117	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,24	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	< K. H.	< K. H.	0,066	< K. H.	< K. H.	0,189	< K. H.	< K. H.	< K. H.
184	PGAA	0,030	0,194	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,78	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,030	0,185	0,070	< K. H.	< K. H.	0,835	< K. H.	< K. H.	< K. H.
186	PGAA	< K. H.	0,431	0,217	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,020	0,472	0,194	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,040	< K. H.	< K. H.
187	PGAA	0,105	0,367	0,431	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,098	0,331	0,413	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,171	< K. H.	< K. H.
189	PGAA	0,054	0,779	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,046	0,761	0,145	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,267	< K. H.	< K. H.
190	PGAA	0,159	0,386	0,203	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,167	0,366	0,257	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,041	< K. H.	< K. H.
191	PGAA	0,082	1,015	0,283	< K. H.	0,0171	< K. H.	3,824	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,066	0,970	0,283	< K. H.	< K. H.	< K. H.	3,659	< K. H.	< K. H.
196	PGAA	0,060	0,594	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,049	0,582	0,224	< K. H.	0,027	< K. H.	0,178	0,062	< K. H.
197	PGAA	0,073	0,725	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,055	0,675	0,255	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,192	< K. H.	< K. H.
198	PGAA	0,055	0,534	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,052	0,569	0,129	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,276	< K. H.	< K. H.
199	PGAA	0,101	0,870	0,313	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,084	0,741	0,337	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,212	< K. H.	< K. H.
200	PGAA	< K. H.	0,278	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	< K. H.	0,287	0,135	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
201	PGAA	0,181	0,352	0,346	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
	EPMA	0,159	0,300	0,330	< K. H.	< K. H.	< K. H.	0,064	< K. H.	< K. H.
208	PGAA	0,046	0,253	1,185	0,262	0,36	< K. H.	< K. H.	1,650	2,56
	EPMA	0,040	0,266	1,314	< K. H.	0,39	< K. H.	< K. H.	1,760	2,065
215	PGAA	0,141	1,320	0,55	0,019	0,03	< K. H.	0,850	< K. H.	< K. H.
216	PGAA	0,040	0,013	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.
218	PGAA	< K. H.	0,024	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.	< K. H.

2. táblázat (2) - A vizsgált minták összetétele tömeg%-ban kifejezve, PGAA- és EPMA-mérések alapján. A PGAA és EPMA közelítő kimutatási határa

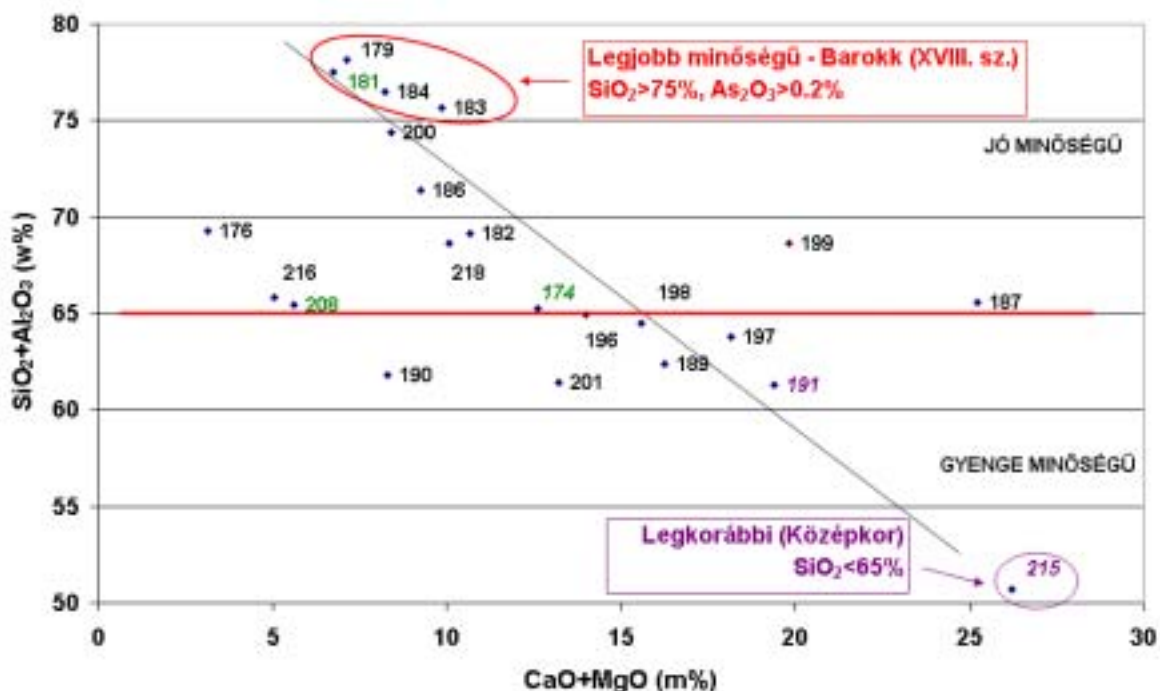
Kísérleti rész

Prompt Gamma Aktivációs Analízis

A PGAA fizikai alapja a neutronok sugárzásos befogását – az (n,γ) magreakciót – követő ún. prompt-γ fotonok detektálása. Elviekben a neutronbefogást követően minden kémiai elem atommagja bocsát ki prompt-γ fotont, a neutronbefogás valószínűsége, azaz a módszer érzékenysége azonban több nagyságrenddel változik elemről elemre.

Az elemazonosítás alapja a karakterisztikus gamma csúcsok energiájának precíz meghatározása, az adott csúcs intenzitása pedig az elem mintabeli tömegével arányos.

A PGAA mérések a Budapesti Kutatóreaktorban (BK) történtek. A mintákat a BK 30 m hosszú, $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ termikus ekvivalens fluxusú vízszintes neutronnyalábjával sugároztuk be.



4. ábra - A vizsgált üvegek jellemzése $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ill. $\text{CaO} + \text{MgO}$ összetevőik mennyisége alapján.

A neutronokat a reaktor aktív zónájából való kilépés után egy folyékony hidrogén tartalmú tartállyal 20K hőmérsékletre hűtjük. A neutronbefogási hatáskeresztmetszet $1/\sqrt{E}$ - szerinti energia-függésének köszönhetően, az ún. „hidegneutronos” PGAA-rendszer érzékenysége mintegy hússzorosa a termikus nyalábbal működőnek. A PGAA mérőrendszer részletes leírása Révay et al. (2004) cikkében található.

A vizsgált üvegtárgyak többségét normál levegő atmoszférában, 2 cm × 2 cm keresztmetszetű nyalábbal sugároztuk be. Mivel a neutronok teljesen behatolnak a „bevilágított” térfogatrészebe, a mérés eredményeként a vizsgált tartományra vonatkozó átlagos összetételt kapjuk. A mintából kilépő gamma-fotonokat egy nagy tisztaságú germánium (HPGe) félvezető detektorból és 8 db bizmut-germanát (BGO) szcintillációs detektorból álló apparátussal, Compton-elnyomós üzemmódban mérjük. A detektor jeleit sokcsatornás analizátor dolgozza fel. A mérés kiértékelésének részletei Szakmány és Kasztovszky (2004) cikkében található. Egy minta tipikus mérési ideje – a minta méretétől függően – 10000 s volt. Az összetevők koncentrációját oxidok formájában, tömegszázalékban adjuk meg.

Elektron-mikroszondás elemzés

Az elektron-mikroszondás mérésekhez a műtárgyakból gyémánt tüvel vettünk mintát, melyet epoxigyantával rögzítettünk a mintatartó

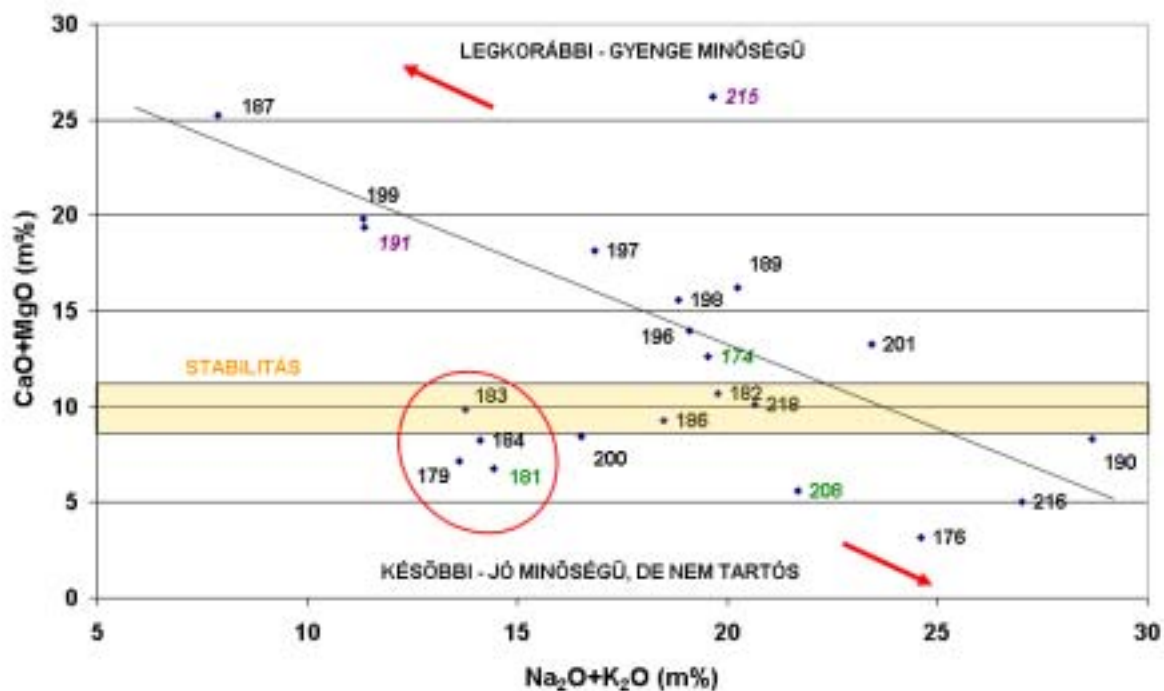
felületre, majd 0,25 μm vastagságúra políroztunk és szénréteggel vontunk be. Az EPMA vizsgálatokat a Varsói Egyetem Geológia Tanszékcsoportjának Elektron-mikroszonda Laboratóriumában végeztük, CAMECA SX-100 típusú hullámhosszdiszperzív spektrométerrel. A spektrométerhez három független, szimultán detektor (PET, LIF, TAP kristályok, valamint PC2 a bór-méréshez) tartozik. A mérési körülmények a következők voltak. A főelemekre: 15 kV, 6 nA, 20 μm nyalábátmérő, 20 s mérési idő minden elemre. A nyomelemekre (a fő összetevők rögzített értéke mellett): 20 kV, 100 nA, 80 μm nyalábátmérő, 20-60 s mérési idő. Bór mérésére (a fő- és az egyéb nyomelemek rögzített értéke mellett): 5 kV, 100 nA, 20 μm nyalábátmérő, 20 s mérési idő. Elsődleges standardként elemi oxidokat és ásványokat használtunk.

Másodlagos standardként „Corning B, C és D” valamint „CRM 4001, 4002” és „NIST 610, 612” referencia mintákat alkalmaztunk (Brill 1999).

Eredmények és értékelés

Ebben a tanulmányban 23, főként újkori (XVI-XIX. sz.) történelmi üvegeket vizsgáltunk. Prompt gamma aktivációs analízissel mértük az összes fő- és számos nyomelem koncentrációját. A 23 mintából tizenkilencen végeztek elektron-mikroszondás méréseket is. A kétféle módszer eredményei jó egyezést mutatnak. (Lásd a 2.

táblázatot.) A táblázatban megadtuk a PGAA és az EPMA kimutatási határait az egyes összetevőkre.



5. ábra - A vizsgált üvegek jellemzése $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ill. $\text{CaO}+\text{MgO}$ összetevőik mennyisége alapján.

A PGAA megbízhatóságát a régészeti üvegminták párhuzamos mérése mellett másodlagos standardokon ellenőriztük. A 3. ábrán a „Corning D” standardon végzett PGAA- és EPMA-mérések eredményeit hasonlítjuk össze a névleges értékekkel (Brill 1999).

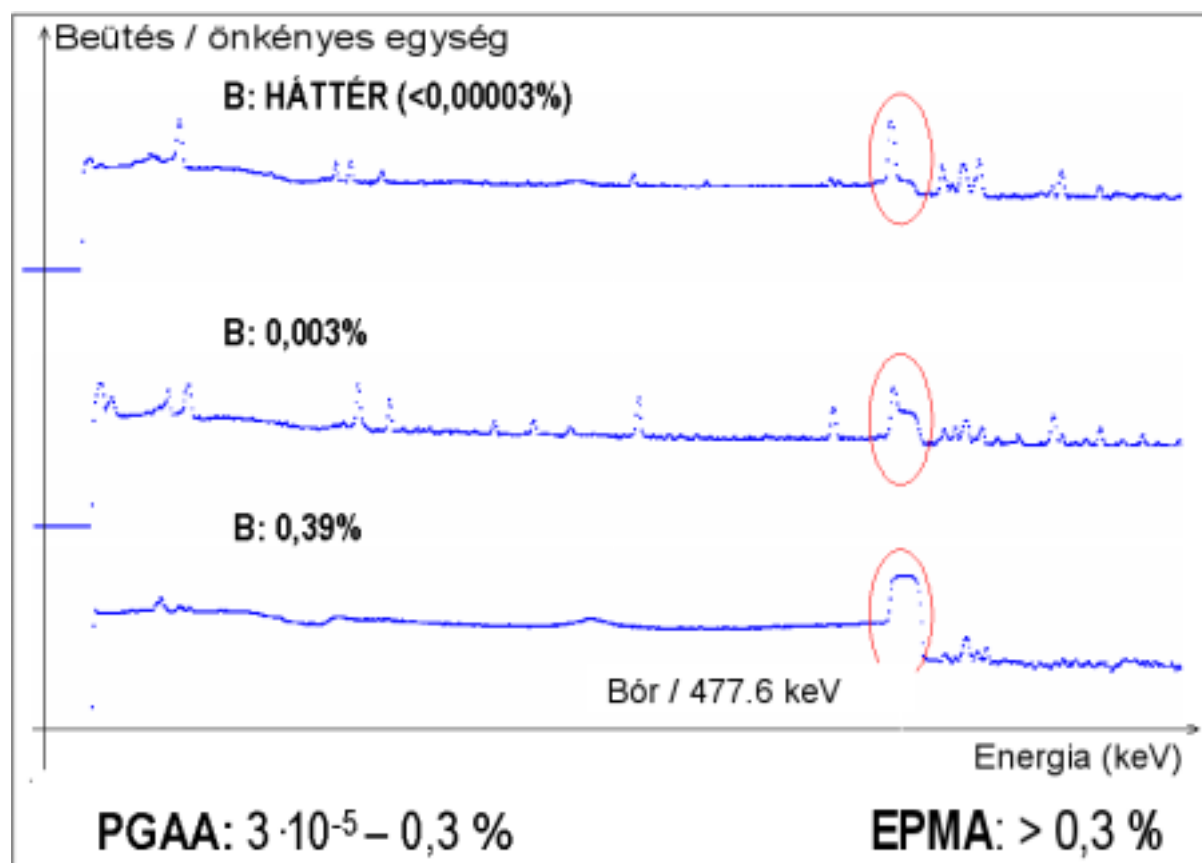
A legtöbb minta esetében meghatároztuk a SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , BaO és PbO összetevők koncentrációját. A minták SiO_2 -koncentrációja 50,7% és 78,5% között változott. A legfiatalabb (XIX. századi) üveg SiO_2 -koncentrációja volt a legnagyobb (>75%), a régebbi (XVI-XVII. századi), gyenge minőségű minták SiO_2 -tartalma volt a legkisebb (<65%), közülük az egyik legrégebbi poznanai üveg SiO_2 -tartalma csupán 50,7% volt. (Lásd a 4. ábrát.) Ezen a grafikonon a $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ összetevőket ábrázoltuk a $\text{CaO}+\text{MgO}$ összetevők függvényében. A vizsgált objektumok többsége egy egyenesre esik, melynek egyik szélső tartománya a jó minőségű, másik szélső tartománya a gyenge minőségű üvegeket képviseli. Természetesen néhány minta összetétele eltér a „szabályostól”. A 176., a 216. és a 208. számú mintákra jellemző az kis CaO -tartalom (<5%), amely a legjobb korabeli gyártási technikát, vagy egy esetleges kísérleti összetételt jelez. Sajnos, ezzel egyidejűleg a fenti műtárgyak tartósság szempontjából gyenge minőségűek, jellemzően elhomályosultak.

A 216. számú (XVI. századi) minta az egyik legrosszabb állapotú, erősen mállott anyagú volt.

A mállás megmutatkozik a PGAA-val mért nagy (1,67%) víztartalomban. A fenti fő összetevők mellett PGAA-val jól mérhető volt a folyósítóként adagolt Na_2O , K_2O , valamint egyéb összetevők (P_2O_5 , MnO , Fe_2O_3) is. A folyósítók minősége és mennyisége alapján az üvegek osztályozhatók.

Az általunk vizsgált legtöbb üveg ún. káliumüveg, 5%-nál kisebb Na_2O -koncentrációval. Ezeknél az üvegeknél nagy káliumtartalmú hamut használtak folyósítóként. Csak néhány kivételt találtunk, a 174. számú, a 181. számú és a 208. számú minták ún. nátriumüvegnek bizonyultak, melyeknél a folyósító nátriumtartalmú hamu volt. A két ideális eset között azonban előfordulhatnak ún. „keverék” üvegek is. A 5. ábrán megfigyelhető, hogy a nagy alkálifém-tartalmú (kis alkáliföldfém-tartalmú) minták az egyenes egyik végén helyezkednek el, és megfordítva: a kis alkálifém-tartalmú (nagy alkáliföldfém-tartalmú) minták az egyenes másik végén. A történelmi üvegek ezen tulajdonsága összefüggésbe hozható az üvegek korával.

A nagy SiO_2 -tartalmú üvegek (179, 181, 183 és 184. sz.) összetételében viszonylag nagy (>0,2%) As_2O_3 -tartalmat mértünk, ami a fénylő barokk luxusüvegekre jellemző, ún. „fehér arzén” formájában szándékosan adagolt összetevő. Az arzént alkalmazó üveggyártási technikát a XVII. századi észak-európai műhelyekben alkalmazták először.



6. ábra - A prompt gamma spektrum torzulása különböző bórkoncentrációk esetén.

Mintasorozatunk egyik legrégebbi darabja (191. sz. minta) kiemelkedően nagy (3,82%) BaO-koncentrációt mutatott, mind a PGAA - mind az EPMA mérések szerint. A magas báriumtartalom a nyersanyagként alkalmazott helyi homok (mészke) sajátossága. Európában csupán a XIX. századtól kezdve adagoltak báriumot a nyersanyaghoz. Ugyancsak különleges e minta nagy P_2O_5 -tartalma (2,63%), mely azt mutatja, hogy ennek az üvegnek a készítésekor növényi hamut használtak folyósítónak. (Tudjuk, hogy a későbbi üveggyártás során inkább hamuzsírt vagy salétromot (KNO_3) használtak.

Egy másik, a többitől eltérő minta volt a 208. számú, amelyben jelentős (2,6%) SnO_2 - és (1,6%) PbO -koncentrációt mértünk. Ez a minta egy XVI. századi zománczott, aranyozott, kék áttetsző kehely töredéke. A PGAA-mérés során a besugárzó neutronnyalábot úgy próbáltuk leszűkíteni, hogy a minta zománczástól távol eső, „tisztá” anyagát mérjük.

Mivel a zománczás már erősen megkopott, nehéz volt megállapítani, hogy az analizált rész valóban mentes-e zománcrétegtől. Feltételezésünk szerint a nagy SnO_2 - és PbO -tartalom a zománczásnak tulajdonítható.

Ebben a mintában mintegy 0,26% CoO -ot, mint színezőanyagot, valamint 0,36% CuO -ot mértünk, amely feltehetően a Co kísérőeleme.

A jelen munka egyik fő célkitűzése a történelmi üvegek bórtartalmának vizsgálata volt. A bór a PGAA mérés technika szempontjából különös jelentőségű. Neutronbefogási hatáskeresztmetszete kiemelkedően nagy, 767 barn, ennek következtében a bórra vonatkozó kimutatási határ igen kicsi – 0,00003%, a mérési körülményektől függően. Ezen túlmenően a $^{10}B(n,\alpha\gamma)^7Li$ reakcióban keletkező prompt- γ vonal a Doppler-effektus miatt kiszélesedik, így a spektrumban könnyen felismerhető (Szentmiklósi et al. 2004). Másrészt, 0,3 tömeg% föléti bórkoncentráció a prompt- γ spektrum kisenergiás részének torzulását okozza, ami lehetetlenné teszi a spektrum kiértékelését (6. ábra). Szerencsére ilyen nagy bórkoncentrációk esetében az EPMA-mérések megbízható eredményeket adnak. Bórmérés tekintetében tehát a PGAA és az EPMA kiegészítő módszereknek számítanak.

Valamennyi vizsgált üvegmintánkra azt találtuk, hogy a bórtartalom nem haladta meg a 0,1%-ot. Vagyis a bór természetes szennyezőként, nem pedig szándékolt adalékanyagként van jelen a mintákban.

Következtetések

A prompt gamma aktivációs analízis hatékony, roncsolásmentes módszernek bizonyult az üvegek archeometriai vizsgálatában. Segítségével mérhető a történelmi üvegek legtöbb fő- és számos nyomelem összetevője, így a vizsgált objektumok osztályozhatók. A PGAA eredmények összhangban állnak az EPMA mérések eredményeivel. Néhány, az üvegek archeometriai vizsgálatánál fontos elem, mint a Sb, Sr, Rb, Y, Zr és Zn általában a PGAA-rendszerünk kimutatási határa alatt vannak. A bór mérése szempontjából a PGAA és az EPMA kiegészítik egymást.

A PGAA módszer – a neutronok nagy áthatolóképessége következtében – a besugárzott térfogatrész átlagos összetételét adja meg. A műtárgyak nagyobb felbontású pásztázása csak a neutronnyaláb „fókuszálásával” valósítható meg.

Meg kell említenünk, hogy a történelmi üvegek eredeti összetételét a mállás, mint természetes folyamat különböző mértékben módosíthatja. Ennek következtében az üveg felületéhez közel – az üveg hosszú távú környezeti viszonyaitól függően – megnő a H₂O-koncentráció, és csökken a Na₂O- ill. a K₂O-koncentráció (Weber et al. 2002). Pontosabb számításokhoz a fenti folyamatot is figyelembe kell venni.

Köszönetnyilvánítás

A PGAA mérések a Budapesti Neutronközpontban (BNC), az Európai Közösség 6. Keretprogram RII3-CT-2003-505925 sz. szerződés támogatásával készültek.

Irodalom

BRILL, R. H. (1999): Chemical analysis of early glasses. Vol. 2, Append. B, C, D. Corning, N.Y. Corning Museum of Glass, pp. 539-544.

KUNICKI-GOLDFINGER, J., KIERZEK, J., KASPRZAK, A., MALOZEWSKA-BUCKO, B. (2000): A study of eighteenth century glass vessels from central Europe by X-ray fluorescence analysis, *X-ray Spectrometry* **29** pp. 310-316.

MASS, J. L. & HUNT, J.A. (2002): The Early History of Glassmaking in Venetian Lagoon: A Microchemical Investigation, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **712**, pp. 303-313.

RÉVAY, ZS., BELGYA, T., KASZTOVSZKY, ZS., WEIL, J. L., MOLNÁR, G. L. (2004): Cold neutron PGAA facility at Budapest, *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research* **B 213** pp. 385-388.

SZAKMÁNY, GY., KASZTOVSZKY, ZS. (2004): Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA), a new method in the archaeological study of polished stone tools and their raw materials, *Eur. J. Mineral.* **16/2**. pp. 285-295.

SZENTMIKLÓSI, L., GMÉLING, K., RÉVAY, ZS. (2004): Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450-490 keV region of PGAA spectra. Modern Trends in Activation Analysis 11 (MTAA-11), Guildford, UK, 2004. benyújtva a *J. Radioanal. Nucl. Chem. c.* folyóiratba.

WEBER, G., STRIVAY, D., MARTINOT, L., GARNIR, H. P. (2002): Use of PIXE-PIGE under variable incident angle for ancient glass corrosion measurements, *Nucl. Instr. And Methods in Physics Research* **B 189** pp. 350-357.