

KERÁMIÁK VIZSGÁLATA KATÓDLUMINESZCENS MIKROSZKÓPPAL, ZALAVÁRI - KORA KÖZÉPKORI - LELETEK PÉLDÁJÁN

BAJNÓCZI BERNADETT¹, TÓTH MÁRIA¹, MERSDORF ZSUZSA²

¹MTA Geokémiai Kutatóintézet, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.,

E-mail: bajnoczi@geochem.hu, totyi@geochem.hu

²Archeosztráda Kft, 1119 Budapest, Etele út 59-61., E-mail: zsuzsuzsu@hotmail.com

Abstract

The paper describes the possibility of using cathodoluminescence (CL) microscopy for petrographic study of archaeological pottery objects. CL microscopy shows more details than conventional polarized light microscopy about the inner structure and chemistry of aplastic components of pottery products as well as the texture of the samples. It enables to reveal differences in the mineralogy of aplastic components, and characteristic minerals as "fingerprints" may allow distinguishing potteries of different provenance and origin.

The pottery vessels studied by CL method are from Zalavár-Vársziget (W-Hungary) and derive from the second half of the 9th century AD. Most of the products were fired on less than 650°C. This relatively low temperature doesn't really affect aplastic components, therefore enables their petrographic study using CL method combined with X-ray diffraction. In addition to the common calcite and feldspar detritus and quartz-bearing fragments, part of the samples contains several mm large, rounded, dolomite-bearing lithofragments (pebbles), which are supposed to be tempering material. Dolomitic rock fragments are distinguished from angular calcite grains with dull to very bright luminescence by their non- or very weak CL. The dolomitic temper is possibly not of local origin, and dolomite-bearing ceramics are assumed to be "import" objects among the finds from Zalavár-Vársziget.

KEYWORDS: POTTERY, EARLY MIDDLE AGES, CATHODOLUMINESCENCE, PETROGRAPHY, TEXTURE, XRD

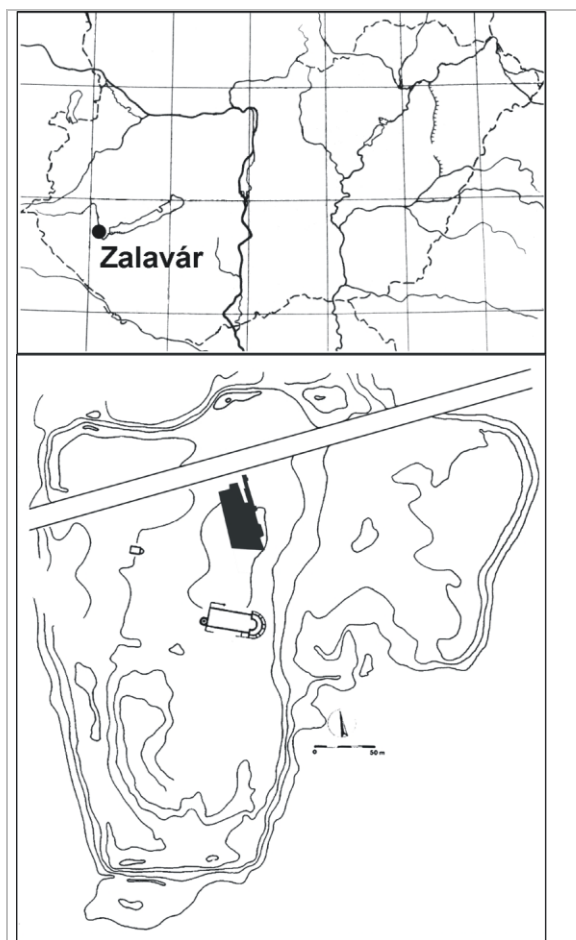
KULCSSZAVAK: KERÁMIA, KORA KÖZÉPKOR, KATÓDLUMINESZCENCIA, PETROGRÁFIA, SZÖVET, RÖNTGENPORDIFFRAKCIÓ

Bevezetés

A lumineszcencia kifejezés a latin *lumen* (fény) szóból származik. Különböző energiával történő gerjesztés (besugárzás) során számos anyag bocsát ki látható fényt, azaz lumineszkál. A katódlumineszcencia a fénykibocsátás azon fajtája, ahol a látható fényt elektronok gerjesztik az anyagban, a katód elnevezés az elektronokat előállító forrásra utal.

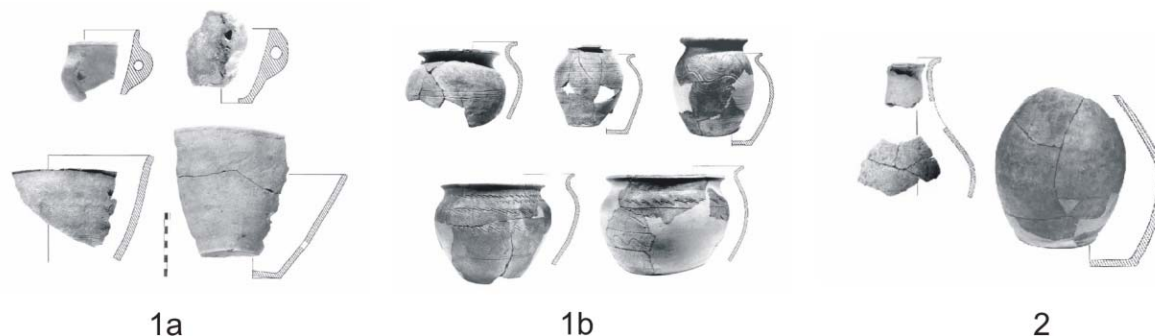
A lumineszcencia jelensége már az ókor óta ismert. Szilárd anyagok lumineszcenciájáról az első (írásos) megfigyelést 1602-3-ban a bolognai Vincenzo Cascariolo készítette. Az első katódlumineszcens vizsgálatokat Crookes (1879) végezte, aki különböző kristályokat elektronokkal bombázott és a keletkező fényt tanulmányozta. Ásványok lumineszcens sajátosságainak vizsgálatára a katódlumineszcens módszert az 1960-as években kezdték el szisztematikusan használni arra alapozva, hogy a földkéregben elterjedt legfontosabb ásványok (pl. karbonátok, földpátok) gyakran lumineszkálnak.

Régészeti minták esetén a katódlumineszcencia a felhasznált természetes kőzetanyagok (pl. márványok, mészkövek, homokkövek, tűzkövek) és a mesterségesen előállított tárgyak (pl. kerámiák, téglák) részletes szöveti, ásványtani, esetlegesen kémiai összetételi vizsgálatára használható. Napjainkra a márvány- és mészkő anyagú műtárgyak, építő- és díszítőkövek eredetének meghatározásához a katódlumineszcencia a rutinszerűen alkalmazott anyagvizsgálat alapvető diagnosztikai módszerévé vált mind a külföldi, mind a hazai archeometriai kutatások esetén (pl. Barbin et al. 1992, Lapuente et al. 2000, Zöldföldi et al. 2004). A katódlumineszcencia tűzkövek eredetének meghatározásához is segítséget nyújthat (Akridge & Benoit 2001). Katódlumineszcenciás vizsgálatok régészeti kerámiák anyagáról szintén ismertek, de jóval kisebb mennyiségben, mint az előbb említett anyagokból (Picouet et al. 1999, Chapoulie & Daniel 2004, Chapoulie et al. 2005). Jelen tanulmány az első hazai kísérlet a katódlumineszcens módszer alkalmazására Magyarország területéről származó kerámiamintákon.



1. ábra. Zalavár-Vársziget Emlékmű lelőhely elhelyezkedése (fekete színnel jelölve).

A vizsgált kora középkori (9. sz. 2. fele) kerámia Zalavár-Vársziget Emlékmű lelőhelyről származik. Zalavár-Vársziget Keszthelytől DNy-ra, a Kis-Balaton peremén, egy enyhe szigetszerű kiemelkedésen található. A lelőhely a *Mosaburg* néven ismert karoling tartományi központ szívében helyezkedett el, a Hadrianus templom közelében (1. ábra, Zalavárról összefoglalóan: Szőke (1999)). A terület feltárása 1982-85 között, Cs. Sós Ágnes vezetésével történt, a leletanyag régészeti feldolgozását Mersdorf (2003) végezte el.



2. ábra. Kerámiatípusok a kora középkori zalavári leletanyagban.

1a. csoport: bögrék és tálak, 1b. csoport: főzőedények, 2. csoport: polírozott palackok.

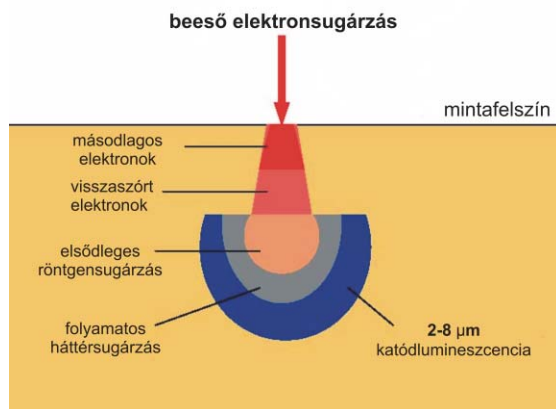
A vizsgált cserepek funkció és készítése technika alapján két fő csoportba sorolhatók: 1) durvaszemcsés soványítású, szürkésbarna színű házikerámia (fazekak, bögrék, tányérok, tálak), valamint 2) finomszemcsés, iszapolt anyagú, polírozott asztali edények (palackok) (2. ábra).

A leletek ásvány-közzetani vizsgálatának célja a két csoport közötti gyártási technológiai különbségek kimutatása, a soványítás eltérő módja és az égetési hőmérséklet eltérése alapján. A minták kézikorongolt, részben hiatuszos szövetű kerámiák. Röntgendiffrakciós elemzések alapján az edények égetése gyors felhűtéssel, hosszabb hűtőtartás nélkül, enyhén redukzív, inkább oxidatív körülmények között történt, melynek maximális hőmérséklete a minták többségénél (1. csoport) viszonylag alacsony volt, nem haladta meg a 650°C-ot (Mersdorf 2004).

A vizsgálatok eredményeként sor került a helyben készült és az import kerámia elkülönítésére. Fontos információkat nyertünk továbbá a fazekasság szervezeti kereteiről is: míg a durva kerámiát háziipari körülmények közt is előállíthatták, a dísedények készítése speciális, magas technikai tudás birtokában levő műhelyet feltételez.

A katódlumineszcencia jelenségének oka, vizsgálatának eszközei

Az ásványok elektronokkal kölcsönhatásba lépve gerjesztődnek és többféle, különböző energiájú sugárzást (pl. másodlagos és visszaszórt elektronok, röntgensugárzás) bocsátanak ki. Nagyenergiájú elektronsugárzás (katódsugárzás) okozta gerjesztés hatására egyes ásványok lumineszkálnak is, a kibocsátott fény a minta felszínétől számított kb. 2-8 μm mélységből származik (3. ábra). Az elektronok által gerjesztett katódlumineszcencia jellegzetessége - más lumineszcenciához hasonlóan -, hogy a gerjesztés visszafordítható, és nem okoz tartós változást vagy károsodást a mintában.



3. ábra. Elektronsugárzás kölcsönhatása a szilárd anyaggal (Marshall 1988 után módosítva). Az anyagban végbemenő kölcsönhatások (gerjesztés, szórás, abszorpció, diffúzió) miatt a beeső elektronok energiája a mélységgel csökken és az elektronsugár átmérője nő. A színes mezők az egyes, minta által kibocsátott sugárzások (relatív) keletkezési mélységét mutatja. A katódlumineszcencia nemcsak a minta felszínén, hanem annak belsejében (max. 2-8 μm mélységig) is keletkezik.

A gerjesztést az ásványokban lévő kristályhibák és beépült szennyezők okozhatják (Marshall 1988). A szennyezők általában a kationokat helyettesítő nyomelemek (ún. aktivátorok), mint pl. átmeneti fémek (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , stb.), ritkaföldfémek ($\text{RFF}^{2+/3+}$), nehézfémek (pl. Pb^{2+}), amelyekből általában néhány ppm is elegendő a lumineszcencia kialakulásához. A kibocsátott fény hullámhossza (színe) a vizsgált ásványra jellemző és annak szerkezetétől és összetételétől függ. A mintából származó lumineszcencia intenzitását nemcsak a rácshibák és az aktivátorok száma, hanem a kristályrácsban végbemenő egyéb erősítő és gyengítő hatások is befolyásolják, pl. nagy aktivátor-koncentráció esetén öngyengítés.



4. ábra.
Mikroszkópra szerelt,
RELIONTRON típusú
katódlumineszcens berendezés
(MTA Geokémiai Kutatóintézet).

A katódlumineszcens vizsgálathoz többféle eszköz áll rendelkezésre. Az eszközök egyszerűbb formái a polarizációs mikroszkópra szerelhető berendezések, amelyek mintakamrából, elektronsugárzást előállító (a katódot tartalmazó) és szabályzó egységből, valamint vákuumszivattyúból állnak (4. ábra). Bonyolultabb berendezések, mint elektronmikroszondára vagy pásztázó elektronmikroszkópra szerelt katódlumineszcens detektorok, használatkor azonban elvesz a mikroszkópra szerelhető berendezések előnye, hogy a mintákat azonos pozícióban, váltakozó üzemmódban (polarizált vagy katódlumineszcens fényben) lehet tanulmányozni. A petrográfiai vizsgálatokhoz készített konvencionális (fedetlen, polírozott) vékonycsiszolatok alkalmasak katódlumineszcens vizsgálatra, de a polírozott felületű vastagabb minták, valamint szükség esetén (kerámia)minták töredékei is egyaránt használhatók.

Az ásványok által kibocsátott lumineszcens fényt két módon dokumentálhatjuk: fényképen vagy a fény spektrumát, azaz a fény intenzitását a hullámhossz függvényében rögzítve. A fényképeken az ásványokra jellemző lumineszcens színt és intenzitást, az egyes ásványok szerkezetét (pl. zónásság) és a közet szövetét rögzíthetjük, míg a spektrumok a lumineszcenciát okozó rácshibákról és nyomelemekről, a nyomelemek töltéséről, szerkezeti helyéről, valamint koncentrációjáról adnak információt. Jelen tanulmányban részletesen nem térünk ki a katódlumineszcens spektroszkópiára, elsősorban a kerámiák katódlumineszcens mikroszkópban látható jellegzetességeit vizsgáljuk, amelyhez a bemutatott mikroszkópi felvételek az MTA Geokémiai Kutatóintézet Nikon Eclipse E600 mikroszkópra szerelt Reliotron típusú (ún. hidegkatódos) berendezésén készültek (4. ábra), Nikon Coolpix 4500 digitális fényképezőgéppel.

A katódlumineszcencia alkalmazhatósága a kerámiakutatásban

A katódlumineszcens mikroszkópia felhasználási területei:

- Ásványok és ásványparagenezisek meghatározása jellemző lumineszcens színük alapján.
- Az ásványok belső szerkezetének megjelenítése, pl. kristályalak, zónásság, ikresedés, szételegyedés, ami kémiai és/vagy szerkezeti különbségekre utal.
- Az ásványok eloszlásának megfigyelése és számszerűsítése számítógépes képanalizáló módszerrel.
- A mintát ért utólagos folyamatok kimutatása, pl. oldatáramlás, mállás, deformáció.

A katódlumineszcens módszer a kerámiák esetén is lehetővé teszi az ásványos és kémiai összetétel pontosítását, valamint nehezen meghatározható szöveti jellegek azonosítását. Ezáltal a Maggetti (1982) által felállított "kerámia-életciklus" összes fázisára kaphatunk információt a felhasznált alapanyagtól a kerámia talajban történő eltemetődéséig.

A viszonylag alacsony hőfokon (650°C alatt) kiégetett kerámiák esetében a fázisátalakulások még csak alig vagy egyáltalán nem mennek végbe, elsősorban az alapanyag agyagásványainak vízvesztése zajlik le. Ezért az eredeti nem plasztikus szemcsék jól megőrződnek, és petrográfiailag tanulmányozhatók.

Ha a nem plasztikus elegyrészek nagyrészt karbonát-, földpát-, valamint kvarcanyagú törmelékek, egymástól jól elkülöníthető lumineszcens sajátosságokkal rendelkeznek:

1. A *karbonátok* lumineszcenciája a sárgától a vörösre terjed. A kalcit (CaCO_3) általában narancs, a dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) inkább vörös színű. A CaCO_3 másik kristályszerkezetű módosulata, az aragonit zöld színnel lumineszkál. Mindezeket a színeket elsősorban a kristályrácsba épült Mn^{2+} okozza, amely a fő kation Ca-ot, és a dolomitban a Mg-ot is helyettesíti (Marshall 1988). A gyenge vagy erős intenzitás a rácsba épült Mn mennyiségétől függ. A lumineszcencia már 10-20 ppm Mn szennyezés esetén kialakul (Habermann et al. 2000), amit még elektronmikroszkopos vizsgálattal sem lehet kimutatni. A kristályba épült Mn egy bizonyos mennyiség felett (kb. 500-1000 ppm) saját maga akadályozza meg a lumineszcencia kialakulását („öngyengítés”) (Habermann et al. 2000). Kioltó hatású emellett a rácsba beépült a $\text{Fe}^{2+/3+}$ is (3000-4000 ppm

mennyiség felett). A karbonátokban a lumineszcencia hiányának tehát több oka is lehet: túl sok Mn és/vagy Fe tartalmuk van, vagy - ritka esetben - a karbonát nem tartalmaz Mn (vagy egyéb) szennyezést.

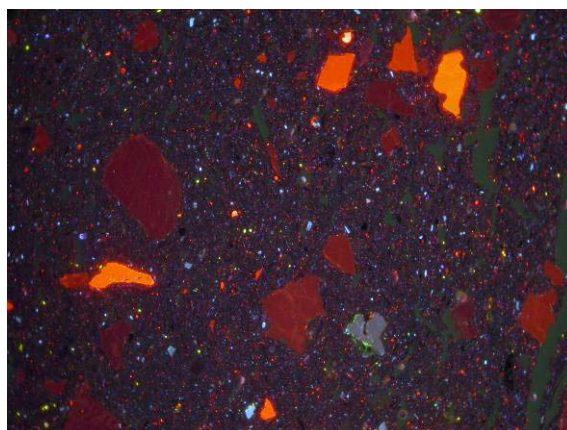
A fentiekből kitűnik, hogy a katódlumineszcencia különösebb kezelések (pl. festési eljárások) nélkül (bizonyos mértékig) lehetővé teszi a polarizációs mikroszkópban nehezen elkülöníthető karbonátásványok azonosítását. Eltérő intenzitású lumineszcenciájuk miatt más módszernél érzékenyebben tudja kimutatni a különböző Mn-tartalmú karbonát szemcséket, ami lehetővé teszi jellegzetes ásványtársulások kimutatását különböző kerámiákban, pl. nem lumineszkáló ill. intenzíven lumineszkáló kalcitot soványító anyagként felhasználó kerámiák elkülönítése. Nagyon fontos a szerepe a másodlagos karbonátosodás kimutatásában. Eltemetődés során a kerámiákban utólagosan karbonátmozgás, karbonátosodás történhet pl. az alapanyagban, ami a jellegzetes narancsos lumineszcencia alapján szintén jól azonosítható.

A zalavári kerámiákban a legkisebb mennyiségben jelenlévő (0-25%) nem plasztikus elegyrész a karbonát, ugyanakkor a kerámiatípusok elkülönítésében és az alapanyag származási helyének meghatározásában kiemelt jelentősége van. Kalcit anyagú nem plasztikus elegyrészek a tárgyak nagyrésztében megjelentek (5a-b. ábra). Röntgendiffrakciós és petrográfiai vizsgálatok alapján két nagy csoportot különítettünk el: dolomitot tartalmazóakat, valamint dolomitmenteseket. A felosztás mind a durva-, mind a finomszemcsés kerámiákra érvényes. A dolomit egyes mintákban a többi nem plasztikus elegyrésztől eltérően jól kerekített, több mm-es méretű közettörmelékekben jelenik meg, a törmelékek nem, vagy a kalcittartalom miatt helyenként gyengén lumineszkálnak (5c-d. ábra). A dolomitos közettörmelékek feltehetően a kerámiák alapanyagához szándékosan adagolt soványító anyag szerepét töltötték be. Néhány, dolomitot tartalmazó kerámiamintában kagylóhéjak és egyéb biogén karbonátmaradványok is megfigyelhetők, amelyek narancs színű lumineszcencia alapján kalcit anyagúak (5e-f. kép). A karbonátos vázak valószínűleg szintén soványító anyagként kerültek a kerámiákba. Másodlagos karbonátot a zalavári leletek esetén nem tudunk kimutatni.

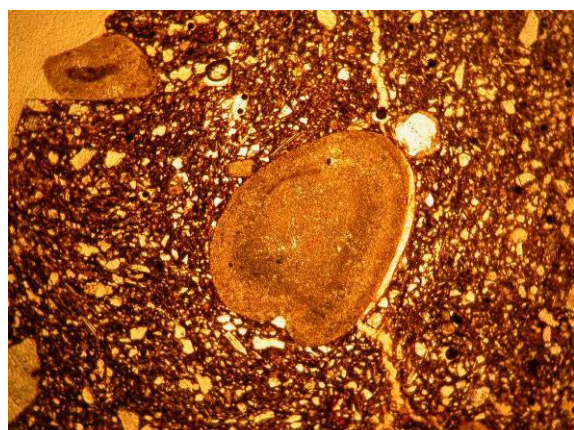
2. A *kvarc* (SiO_2) gyenge lumineszcenciát mutat kéktől barnáig terjedő színekben. A színbeli különbségeket a rácsban lévő hibák és a Si-ot helyettesítő szennyező nyomelemek (pl. Al^{3+} , Ge^{4+} , Fe^{3+} , Ti^{4+}) változó arányú eloszlása okozza (Götze et al. 2001).



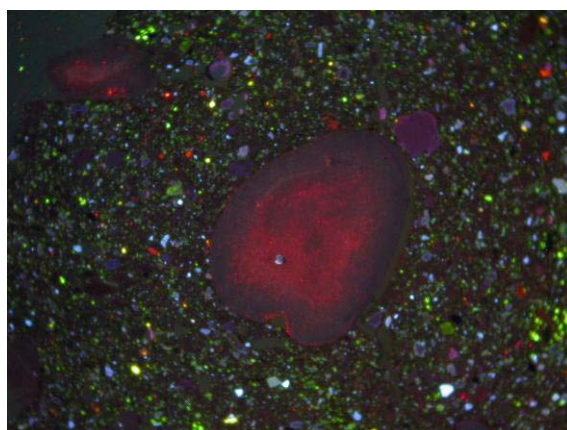
A



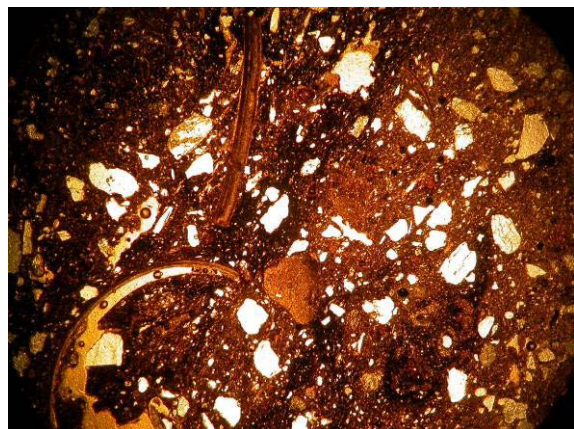
B



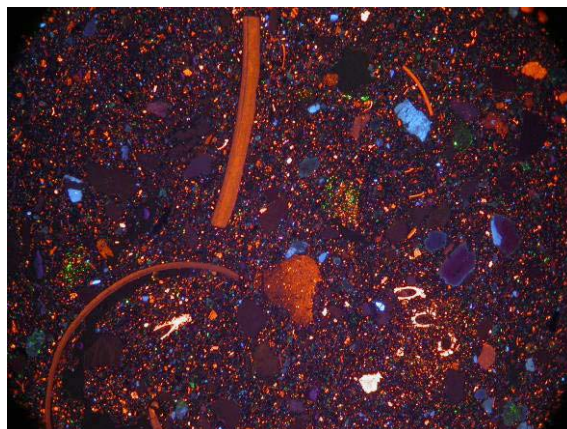
C



D

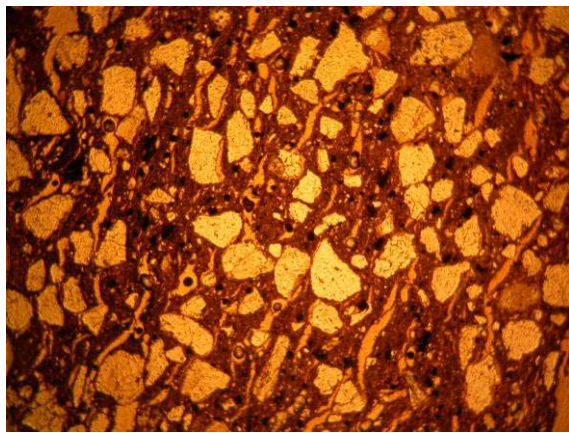
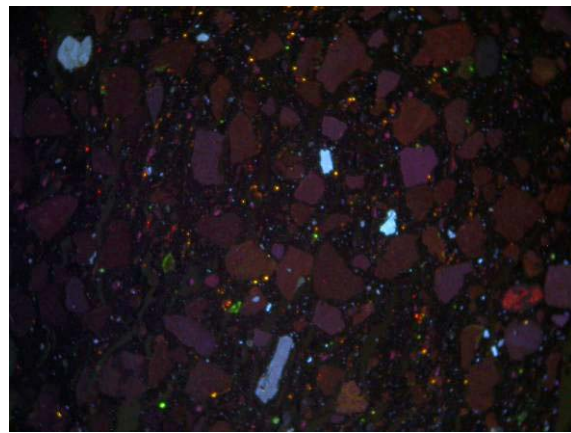
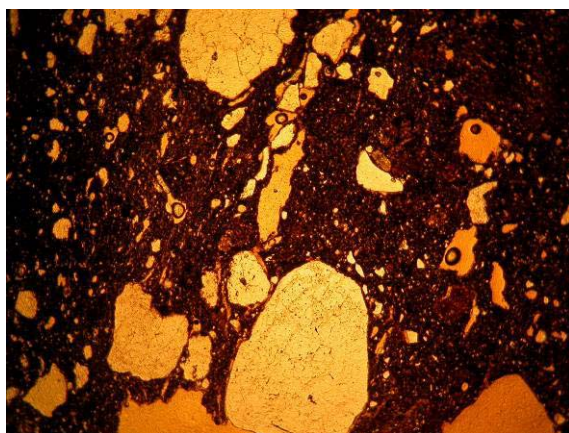
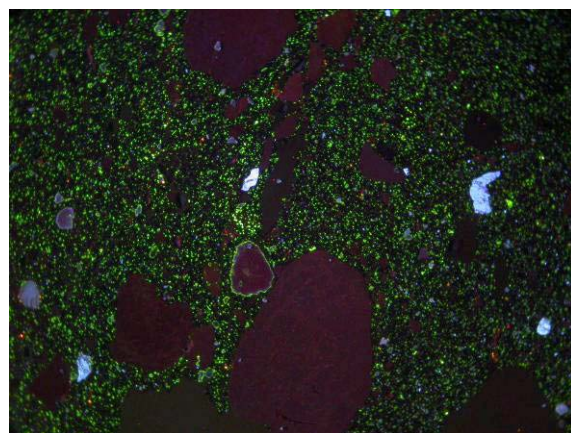
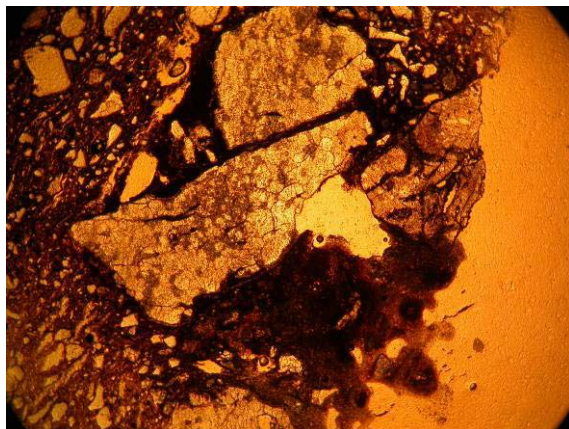
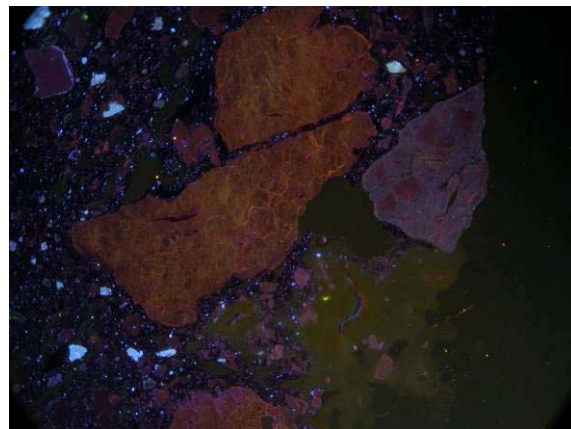


E

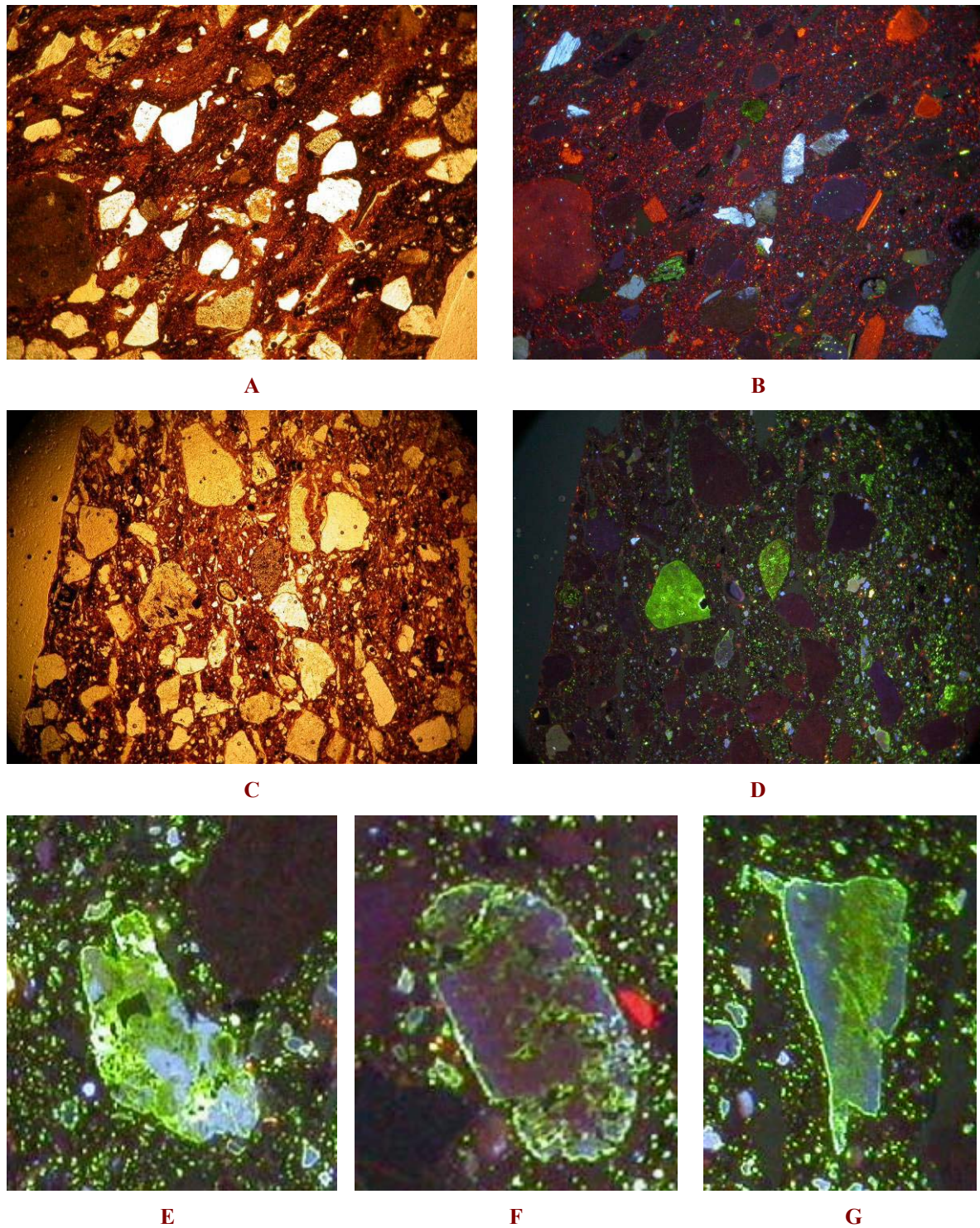


F

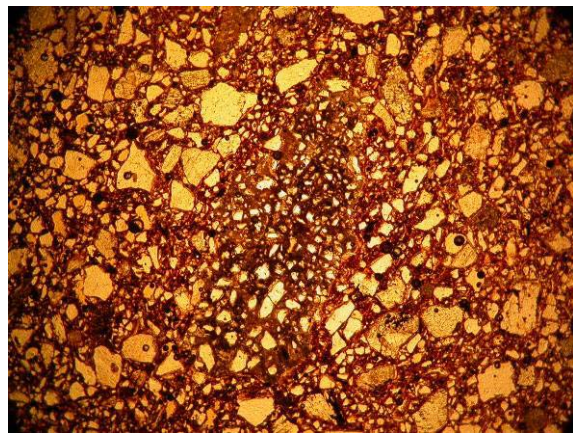
5. ábra. Zalavár-Várszigeti kerámiák karbonát anyagú nem plastikus elegyrészei. Polarizációs (bal oldali) és katódlumineszcens (jobb oldali) mikroszkópi felvételek (méretarány: a fotók hosszabbik oldala kb. 5,5 mm). Egyéb világoskék és zöld színű törmelékek: földpátok, kék-lila-barna színnel gyengén lumineszkáló törmelékek: kvarcsemcsék. **(A-B):** kalcit anyagú törmelékek eltérő intenzitású, narancsszínű lumineszcenciával. **(C-D):** dolomitanyagú közettörmelék, közepén gyengén lumineszkáló kalcittal. **(E-F):** kalcit anyagú kagylóhéjtöredékek.

**A****B****C****D****E****F**

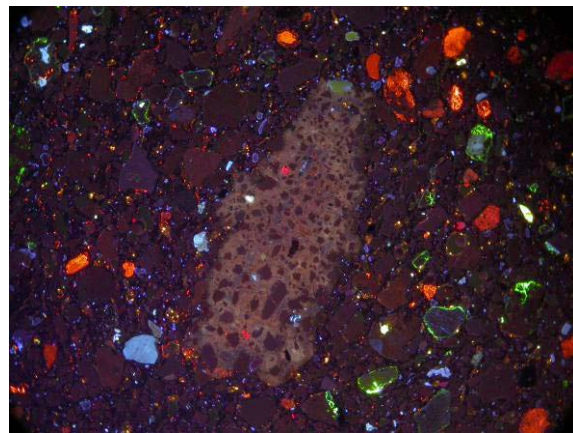
6. ábra. Zalavár-Várszigeti kerámiák kvarc anyagú nem plasztikus elegyrészei. Polarizációs (bal oldali) és katódlumineszcens (jobb oldali) mikroszkópi felvételek (méretarány: a fotók hosszabbik oldala kb. 5,5 mm). Egyéb világoskék és zöld színű törmelékek: földpátok, narancsszínű törmelékek: karbonátok. **(A-B)**: lila és barna színnel gyengén lumineszkáló törmelékek. **(C-D)**: barna színnel gyengén lumineszkáló, nagyméretű, polikristályos kvarcból álló közettörmelékek kisebb földpát szemcsék mellett. **(E-F)**: több mm-es méretet elérő kvarctörmelékek barna, valamint lilás színű lumineszcenciával.



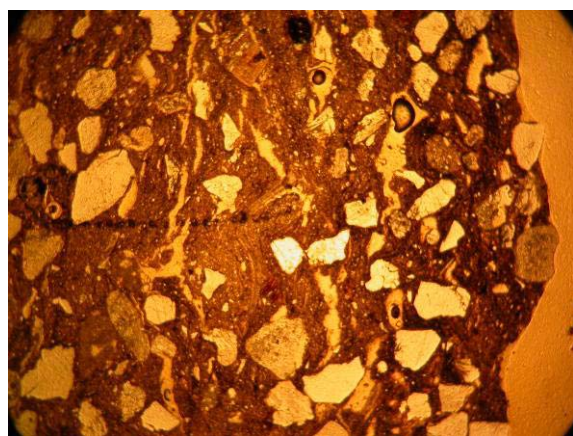
7. ábra. Zalavár-Várszigeti kerámiák földpát anyagú nem plastikus elegyrészei. Polarizációs (bal oldali) és katódlumineszcens (jobb oldali) mikroszkópi felvételek (méretarány: a fotók hosszabbik oldala kb. 5,5 mm, kivéve az a E-F-G képeket). Egyéb narancsszínű törmelékek: karbonátok, gyengén lumineszkáló lila-barna törmelékek: kvarcok. (A-B): Világoskék és zöld színű földpátszemcsék. (C-D): Zöld színű földpátszemcsék. (E-F-G): Különböző színű lumineszcenciát mutató plagioklász-törmelékek (a szemcsék mérete kb. 0,5 mm). E – zöld: plagioklász, kék: kálföldpát, F – kék-lila: plagioklász, G – kék és zöld: plagioklász.



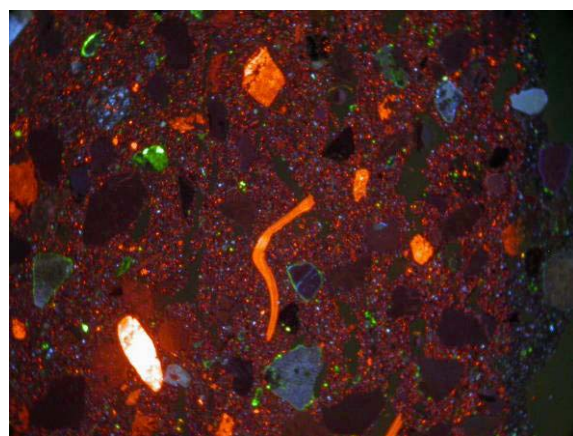
A



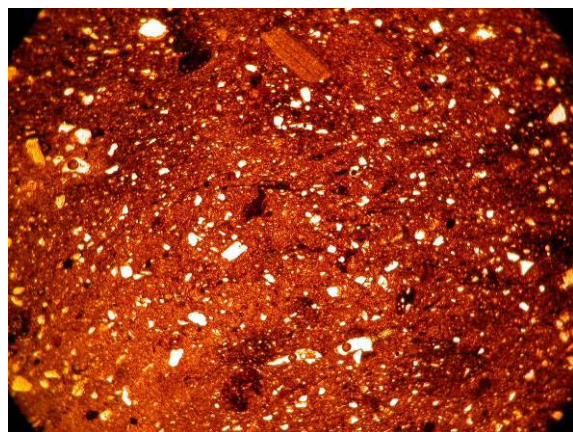
B



C



D



E



F

8. ábra. Zalavár-Várszigeti kerámiák szöveti jellegzetességei. Polarizációs (bal oldali) és katódlumineszcens (jobb oldali) mikroszkópi felvételek (méretarány: a fotók hosszabbik oldala kb. 5,5 mm). (A-B): lumineszcens felvételen jól körülhatárolható törmelék (tört kerámia?). (C-D): lumineszcens felvételen az alapanyagtól elkülöníthető kagylóhéj. (E-F): törmelékek finomszemcsés szövetű kerámiában.

A kvarc különleges tulajdonsága, hogy lumineszcens színe változik az elektronbombázás során: a gerjesztési idő növekedésével a kezdetben kék színű szemcsék lila és barna színűekre változhatnak. A különböző geológiai környezetben kialakult kvarctípusok jellegzetessége, hogy egymástól különböző (végső) lumineszcens szint mutatnak (Götze et al. 2001): kék-lila szín: mélyégi magmás kőzetek kvarca, kvarc fenokristályok vulkáni kőzetekben és nagy metamorf fokú kőzetek kvarckristályai; vörös szín: vulkáni alapanyag kvarca; barna szín: (regionális) metamorf kőzetek kvarca; (rövididejű) kék-zöld szín: hidrotermális és pegmatitos kvarc; nem-lumineszkáló kvarc: másodlagos (alacsony hőmérsékleten keletkezett) ásvány homokkövekben.

Ez a bélyeg – bár nem teljesen általános érvényű, mivel hasonló színű kvarc különböző genetikai eredetű kőzetben is kialakulhat – lehetővé teszi homokkövekben a kvarcsemmék származási helyének meghatározását (Marshall 1988, Richter et al. 2003). A kerámiákban általában nehezen meghatározható kőzettörmelékek eredetének (mágmas, metamorf, stb.) azonosításához az előzőek alapján szintén kézenfekvő a katódlumineszcencia használata. A kialakulási körülményektől függő lumineszcens szín segíti a kerámiában lévő kvarcsemmék és kvarctartalmú kőzettörmelékek eredetének meghatározását és kerámiatípusok elkülönítését (Picouet et al. 1999). A kvarcsemmék lumineszcens színén alapuló eredetmeghatározás feltétele, hogy miután a kvarc az eredeti kőzetből kikerült, lumineszcens színe ne változzon meg, például a kerámia égetése során (Picouet et al. 1999).

A zalavári kerámiákban a nem plasztikus elegyrészek elsősorban kvarcsemmék, valamint polikristályos kvarcból álló kőzettörmelékek (40-50%), amelyek kék-lila és barna színű lumineszcenciájuk alapján magmás és metamorf eredetűek (6. ábra). Az egyes kerámiatípusok között látszólag nem volt különbség a kvarctípusok megjelenésében és eloszlásában.

3. A földpátok [alkáliföldpátok: $(K,Na)AlSi_3O_8$, plagioklászok: $(Na,Ca)(Al,Si)AlSi_2O_8$] lumineszcenciáját több nyomelem, valamint belső rácshibák együttesen okozzák. Mn^{2+} és Fe^{2+} beépülése zöldes-sárga, Fe^{3+} vörös, míg Ti^{4+} , Cu^{2+} és/vagy Eu^{2+} és rácshibák kék színű lumineszcenciát okoznak (Marshall 1988, Götze et al. 2000).

A különböző kristályosodási körülmények (nyomás, hőmérséklet, oxidációs viszonyok) között kristályosodott földpátok más lumineszcenciát mutatnak az eltérő aktivátor- és a rácshiba-koncentrációja miatt. A magmás és metamorf kőzetek földpátjai változatos színekkel lumineszkálnak: a plagioklászok kék-zöld-vörös

színekkel, míg az alkáliföldpátok főleg vörös és kék színnel (Götze et al. 2000). A homokkövekben a másodlagos kvarchoz hasonlóan az alacsony hőmérsékleten keletkezett földpátok általában nem, vagy csak gyengén lumineszkálnak a kis nyomelem- és rácshiba-koncentrációjuk miatt.

A földpátok jellegzetessége a katódlumineszcencia anizotrópiája, vagyis a kibocsátott fény intenzitása függ az orientációtól (Marshall 1988). Szín- és intenzitásbeli változatosság alapján számos földpátgenerációt meg lehet különböztetni a (kerámia)mintákban: az alkáliföldpátok és a plagioklászok sok esetben könnyen elválaszthatók szabad szemmel is. Kerámiatípusok elkülönítő bélyege lehet a különböző színű alkáli- és/vagy plagioklászföldpát anyagú nem plasztikus elegyrészek jelenléte, illetőleg hiánya.

A zalavári mintákban 5-25% részarányban előforduló földpátok kék-lila és zöld színnel lumineszkálnak. Míg a zöld szín csak a plagioklászokra jellemző, a kék szín megjelenik mindkét földpátcsoporthoz (7. ábra). Látható, hogy a katódlumineszcencia a polarizációs mikroszkópnál is érzékenyebben képes megkülönböztetni az egyes földpát típusokat, de további kvantitatív adatok (pl. elektronmikroszkopos vizsgálat) szükségesek a kék színű földpátsemmék pontos ásványtani meghatározásához.

Az ásványok pontosabb és részletesebb meghatározása mellett katódlumineszcens mikroszkópia további előnye a petrográfiában a szöveti elemek jobb megjelenítése. Például a soványító anyagként másodlagosan felhasznált kerámia, kőzettörmelék vagy kagyló körvonala a környezetétől eltérő színe miatt jobban kirajzolódik a katódlumineszcens képen, mint a polarizációs mikroszkópi felvételen (8a-b., c-d. ábra). Finomszemcsés kerámiatípusokban a jellegzetes lumineszcens szín alapján az apró karbonát- vagy földpátsemmék kimutathatók, a lumineszcencia eltérő intenzitása miatt a földpátok és kvarc egymástól elkülöníthetők (8e-f. ábra). Röntgenpordiffrakciós vizsgálat során a mintákban nagyon kis mennyiségben, pl. egy-két szemcséként jelenlévő karbonát vagy földpát általában nem mutatható ki, ugyanakkor ezek a szemcsék a katódlumineszcens petrográfiai módszerrel azonosíthatók és genetikailag értékelhetők.

Összefoglalás

A katódlumineszcens mikroszkópia a kerámiák újabb, és Magyarországon ilyen típusú leletanyagokon először használt petrográfiai vizsgálati módszere. A polarizációs mikroszkóppal végzett vizsgálatnál sok esetben több részletet mutat a kerámiák szövetéről és a nem plasztikus elegyrészek belső szerkezetéről és kémiájáról. Más

módszerekkel (pl. röntgenpordiffrakciós és röntgenfluoreszcens elemzés, prompt-gamma aktivációs analízis, neutronaktivációs analízis, pásztázó elektronmikroszkópos és elektronmikroszondás vizsgálat, radiogén izotóp-összetétel meghatározás) együtt alkalmazva a kerámiadiagnosztika magasabb szintje valószínűleg meg. Míg a hagyományos petrológiai vizsgálatok esetén a kőzetek és ásványok genetikájának pontosabb megismerésére végeznek katódlumineszcens vizsgálatot, a régészeti anyagok esetén elsősorban a kerámiák jellegzetes ásványcsoportjainak kimutatása vagy szöveti sajátosságainak tanulmányozása a vizsgálat célja. Ezáltal az egyes kerámiák jellegzetes bélyegeit, mint „*ujjlenyomatokat*” tudjuk meghatározni, amelyek lehetővé teszik a különböző származási helyű és eredetű kerámiák elkülönítését.

A Zalavár-Vársziget Emlékmű lelőhelyről származó, kora középkori kerámiák esetén kimutattuk, hogy a cserepek egy részét jól koptatott, kerekített, dolomitos közettörmelékkel (kavics) soványították, amelyekben a dolomitos közettörmelékek nem vagy gyenge lumineszcenciájuk miatt jól elkülöníthetők a változó lumineszcens intenzitású, általában szögletes kalcitsemcséktől. További ásvány-közzettani vizsgálatok szükségessé teszik a lelőhely földtani környékéről, feltételezhető azonban, hogy a dolomitos kavicsok nem helyi eredetűek. Lehetséges származási helyük a Keszthelyi-hegység, ahol a legközelebbi dolomit-előfordulás található a felszínen, ami a lelőhelytől távolabbi műhely és nyersanyagbánya létét jelezheti. Ilyen értelemben a dolomitos soványító anyagot tartalmazó kerámiák a zalavári leletanyagban közeli „importnak” tekinthetők, a tartományi központnak számító Várszigetre valószínűleg nem a nyersanyagot, hanem a már elkészült edényeket szállították.

Köszönetnyilvánítás

Köszönjük Ritoók Ágnesnek, a Zalavár Gyűjtemény kezelőjének (Magyar Nemzeti Múzeum) és Szőke Béla Miklósnak (MTA Régészeti Intézet) hozzájárulását a vizsgálatok elvégzéséhez. A kutatást a lejrei Historical-Archaeological Experimental Centre (Dánia) támogatta (HAF 13/40 project). A vizsgálatokhoz használt katódlumineszcens műszert az MTA Geokémiai Kutatóintézete az OTKA támogatásával szerezte be.

Irodalom

AKRIDGE, D. G. & BENOIT, P. H. (2001): Luminescence properties of chert and some archaeological applications. *Journal of Archaeological Science* **28**:143–151.

BARBIN, V., RAMSEYER, K., DECROUEZ, D., BURNS, S. J., CHAMAY, J. & MAIER, J. L. (1992): Cathodoluminescence of white marbles: An overview. *Archaeometry* **34**:175-181.

CHAPOULIE, R. & DANIEL, F. (2004): Cathodoluminescence in archaeometry through case studies: classification of chalcolithic ceramics from Syria, English glass stems (XVI-XVIIth c. AD), and glass/paste interface of glazed islamic ceramics (X-XIIth c. AD). 34th International Symposium of Archaeometry, Zaragoza (Spain) 2004 May 3-7

CHAPOULIE, R., DELERY, C., DANIEL, F. & VENDRELL-SAZ, M. (2005): *Cuerda seca* ceramics from *Al-Andalus*, Islamic Spain and Portugal (10th - 12th centuries AD): Investigation with SEM-EDX and cathodoluminescence. *Archaeometry* **46**:519-534.

CROOKES, W. (1879): Contributions to molecular physics in high vacua. *Philosophical Transactions of the Royal Society* **170**:641-662.

GÖTZE, J., KRBETSCHKEK, M. R., HABERMANN, D. & WOLF, D. (2000): High-resolution cathodoluminescence studies in feldspar minerals. In: PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D. (eds.): Cathodoluminescence in geosciences. Springer, Berlin, 245-270.

GÖTZE, J., PLÖTZE, M. & HABERMANN, D. (2001): Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz - a review. *Mineralogy and Petrology* **71**: 225-250.

HABERMANN, D., NEUSER, R. D. & RICHTER, D. K. (2000): Quantitative high resolution spectral analysis of Mn²⁺ in sedimentary calcite. In: PAGEL, M., BARBIN, V., BLANC, P. & OHNENSTETTER, D. (eds.): Cathodoluminescence in geosciences. Springer, Berlin, 331-358.

LAPUENTE, M. P., TURI, B. & BLANC, P. (2000): Marbles from Roman Hispania: stable isotope and cathodoluminescence characterization. *Applied Geochemistry* **15**:1469-1493.

MAGGETTI, M. (1982): Phase analysis and its significance for technology and origin. In: OLIN, J. S. & FRANKLIN, A. D. (eds.): *Archaeological Ceramics*. Smithsonian Institution Press, Washington, 121-133.

MARSHALL, D. J. (1988): Cathodoluminescence of geological materials. Umwin Hyman, Boston, 146 p.

MERSDORF, Zs. (2003): Zalavár-Vársziget Emlékmű 9. sz. kerámiája. *Közéletlen*

diplomamunka, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest.

MERSDORF, Zs. (2004): Report of the project HAF 13/40. Differences and similarities in the firing process of coarse and good quality pottery from Zalavár. Manuscript, Historical-Archaeological Experimental Centre, Lejre, Denmark

PICOUET, P., MAGGETTI, M., PIPONNIER, D. & SCHVOERER, M. (1999): Cathodoluminescence spectroscopy of quartz grains as a tool for ceramic provenance. *Journal of Archaeological Science* **26**:943-949.

RICHTER, D. K., GÖTTE, Th., GÖTZE, J. & NEUSER, R. D. (2003): Progress in application of cathodoluminescence (CL) in sedimentary petrology. *Mineralogy and Petrology* **79**:127-166.

SZŐKE, B. M. (1999): A korai középkor hagyatéka a Dunántúlon. *Ars Hungarica* **1998/2**:257-319.

ZÖLDFÖLDI, J., PINTÉR, F., SZÉKELY, B., TAUBALD, H., T. BIRÓ, K., MRÁV, Zs., TÓTH, M., SATIR, M., KASZTOVSZKY, Zs. & SZAKMÁNY, Gy. (2004): Római márványtöredékek vizsgálata a Magyar Nemzeti Múzeum gyűjteményéből. *Archeometriai Műhely* **1**:40-46.