

# PATTINTOTT KŐESZKÖZÖK NYERSANYAGAINAK RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLATA PROMPT-GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZISSEL

KASZTOVSZKY ZSOLT<sup>1</sup>, T. BIRÓ KATALIN<sup>2</sup>, MARKÓ ANDRÁS<sup>2</sup>, DOBOSI VIOLA<sup>2</sup>

<sup>1</sup>MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33.,

<sup>2</sup>Magyar Nemzeti Múzeum, 1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.

E-mail: [kzsolt@iki.kfki.hu](mailto:kzsolt@iki.kfki.hu)

## Abstract

*Since 2001, several archaeometrical projects were started on the prehistoric collection of the Hungarian National Museum. The aims of the investigations were to distinguish between macroscopically similar or inadequately identified types of rocks. Further aim is to associate the archaeological finds with potential raw material sources. Among the analytical methods applied, non-destructive Prompt-gamma Activation Analysis has a special importance. Based on major and trace elements, characterisation of stone tools and their raw materials were performed. Until now, more than 300 pieces of various materials (i.e. flint, radiolarite, Szeletian felsitic porphyry, obsidian, etc.) from the Carpathian Basin and from the surrounding areas (Romania, Croatia, Ukraine, Poland and the Mediterranean region) have been analysed, including both archaeological and geological pieces. The characterisation of obsidian and Szeletian felsitic porphyry objects by PGAA is seemingly effective while the identification of the high silica content siliceous rocks, however, is much more difficult.*

## Kivonat

*2001 óta számos vizsgálatsorozatot végeztünk a Magyar Nemzeti Múzeum gyűjteményeinek kőeszköz anyagán. Vizsgálataink célja, hogy a minták fő- és nyomelem összetétele alapján elkülönítsünk makroszkóposan sokszor megkülönböztethetetlen vagy nem elég pontosan azonosított kőzettípusokat, ill. a régészeti leletekhez lehetséges nyersanyaglelőhelyet rendeljünk. A prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) mint roncsolásmentes nukleáris analitikai módszer, alkalmas ép tárgyak térfogati (bulk) elemösszetételének meghatározására. Eddig több mint 300, különböző anyagú (tűzkő, szarukő, radiolarit, szeletai kvarcporfír, obszidián, limnokvarcit stb.) pattintott kőeszközt és geológiai referencia mintát elemeztünk, elsősorban a Kárpát-medence területéről, de távolabbi területekről (Románia, Horvátország, Ukrajna, Lengyelország, ill. a mediterrán régió) származó mintákat is vizsgáltunk. Eredményeink szerint a PGAA mérések segítségével az obszidián ill. a kvarcporfír minták jól osztályozhatók, illetve azonosíthatók míg a nagy SiO<sub>2</sub>-tartalmú kőzetek (tűzkő, szarukő, radiolarit, limnokvarcit stb.) csoportjai nehezen különíthetők el egymástól.*

KEYWORDS: PGAA, CHIPPED STONE TOOLS, RAW MATERIAL SOURCES, FLINT, CHERT, HORNSTONE, RADIOLARITE, LIMNIC QUARTZITE, SZELETIAN FELTIC PORPHYRY, OBSIDIAN

KULCSSZAVAK: PGAA, PATTINTOTT KŐESZKÖZÖK, NYERSANYAGLELŐHELY, TŰZKŐ, SZARUKŐ, LIMNOKVARCIT, RADIOLARIT, SZELETAI KVARCPORFÍR, OBSZIDIÁN

## Bevezetés

A régészeti leletek műszeres anyagvizsgálatának fő célkitűzése a nyersanyaglelőhelyek azonosítása, más szóval a proveniencia vizsgálat. Ennek alapján következtetéseket vonhatunk le az őskori népcsoportok kapcsolatrendszeréről, vándorlásairól.

Az ilyen jellegű vizsgálatokban különösen nagy jelentősége van a kőeszközöknek. Egyrészt, mert olyan korból származnak, amelyből korlátozott mértékű a tárgyi ismeretünk, másrészt a kőeszközöket az idők során csupán fizikailag alakították át, kémiai összetételük gyakorlatilag

nem változott. A kőeszközök kémiai összetétele vagy egyéb anyagi minősége szerencsés esetben „ujjlenyomat-szerűen” utalhat a lokális nyersanyagforrásokra, vagy nagyobb léptékű régiókra. A muzeológusok nem szívesen járulnak hozzá az értékes leletek roncsolásos vizsgálatához, még akkor sem, ha a vizsgálat biztosan azonosítja a nyersanyagforrást. Ezért is nagy a prompt-gamma aktivációs analízis mint teljesen roncsolásmentes módszer jelentősége. Mivel a neutronok mélyen behatolnak a vizsgálandó térfogatrészbe, a módszer a vizsgált keresztmetszet teljes térfogatának tömbi (bulk) koncentrációértékeit adja meg, nincs szükség mintavételre.



**1. ábra** A PGAA-val vizsgált pattintott kőeszköz nyersanyagok főbb lelőhelyei a Kárpát-medencében és tágabb környezetében.

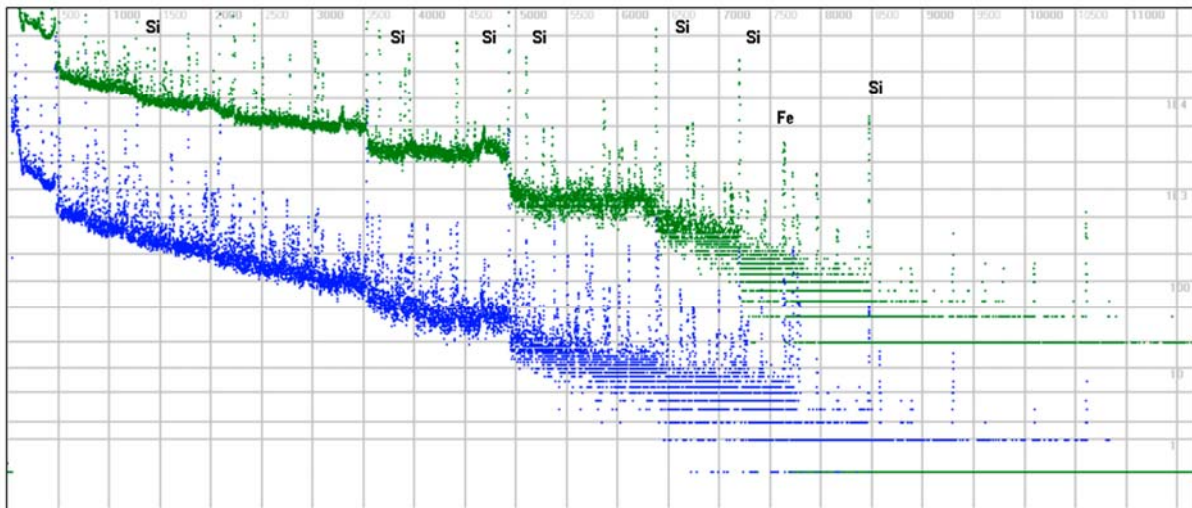
Másrészt a viszonylag kis nyalábintenzitás ( $10^6$ - $10^9$   $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) miatt a magreakciók száma elhanyagolható a teljes anyagmennyiséghez képest, a keletkezett radioaktív termékek pedig általában gyorsan lebomlanak.

Kutatásaink során – részben kétoldalú nemzetközi együttműködések keretében – régészeti ásatásokról származó különböző nyersanyagú (tűzkő, szeletai kvarcporfir, szarukő, radiolarit, limnokvarcit, obszidián) kőeszközöket valamint geológiai referencia mintákat vizsgáltunk PGAA-val. 2001-től mostanáig több mint 320 mintát (50 tűzkövet, 28 kvarcporfirt, 6 szarukövet, 83 radiolaritot, 28 limnokvarcított, 88 obszidiánt és 38 egyéb anyagú kőzetet) mértünk meg, a kísérleti eredmények egy részének kiértékelése jelenleg is tart. A

magyarországi őskori nyersanyag-felhasználás szempontjából legfontosabb európai nyersanyaglelőhelyeket az **1. ábrán** mutatjuk be. Tanulmányunk fő célja volt, hogy a makroszkópos vizsgálatok által elkülönített kőzetfajtákat a PGAA-val mérhető kémiai (elemi) összetevőik alapján is jellemezzük. Reményeink szerint az analitikai eredmények megerősíthetik vagy cáfolhatják a makroszkópos csoportosítás eredményeit, és további információt nyújthatnak a nyersanyagforrás pontos meghatározásához.

### ***Kísérleti leírás***

Mára a PGAA jól kidolgozott, rutin nukleáris analitikai módszerként ismert (Révay et al. 2004). Jelen írásunkban néhány fő jellemzőjét ismertetjük.



**2. ábra** Egy tipikus kovaközet (radiolarit, lelőhely Zadebravlje, Horvátország - felső, zöld színnel jelölt) és egy obszián (lelőhely Cepin, Horvátország – alsó, kék színnel jelölt) minta PGAA-spektruma néhány jellemző csúcs megjelölésével. A vízszintes skálán az energia keV-ban, a függőleges skálán a beütésszám logaritmsa olvasható le. A feliratozott csúcsok: Si – 1273 keV, 3539 keV, 4933 keV, 5265 keV, 6379 keV, 7199 keV, 8471 keV; Fe: 7631 keV, 7645 keV. A mérési idő mindkét mintánál 7100 s volt.

A prompt-gamma aktivációs analízis során a vizsgálandó tárgyakat a Budapesti Kutatóreaktor egy kivezetett vízszintes hidegneutron-nyalábjába helyezzük, melynek intenzitása jelenleg  $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . A besugárással egyidőben – az ún. sugárzásos neutronbefogás vagy  $(n, \gamma)$  reakció következtében – a minta atommagjai azonnali (prompt) gamma fotonokat bocsátanak ki, melyek jellemzőek a minta elemösszetételére (karakterisztikus sugárzás). A mérés során a kibocsátott gamma fotonokat egy HPGe-BGO detektorrendszerrel észleljük, a jeleket sokcsatornás analizátorral gyűjtjük. A kémiai elemek mennyiségi meghatározása a PGAA spektrumban megjelenő karakterisztikus csúcsok pontos azonosításán alapul. A csúcsok pozíciója (azaz energiája) az adott kémiai elemre (pontosabban annak izotópjára) jellemző, a csúcsterület nagysága arányos a besugárázott mintatérfogatban előforduló mennyiségével. Az egyes kémiai elemek legintenzívebb prompt-gamma vonalaira vonatkozó érzékenységeket belső standardizálással határoztuk meg a Budapesti Kutatóreaktornál. A PGAA standardizálás lépéseit Révay & Molnár (2003) foglalja össze. A PGAA-val elvileg minden kémiai elem kimutatható, az egyes elemekre vonatkozó érzékenység – mely elsősorban a neutronbefogás valószínűségétől függ – több nagyságrenden keresztül változhat. Természetesen a kimutatási határok a mérési idő növelésével javíthatók, egy adott határig (Révay Zs. 2004). Kőeszközök esetében elsősorban a főelemekről, és emellett néhány nyomelemről kaphatunk megbízható információkat.

A kőeszközöket és a geológiai mintákat a Budapesti Kutatóreaktor PGAA-laboratóriumában vizsgáltuk.

A mintákat 2008-ig  $5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , majd 2008-tól, a neutronvezetők felújítását követően  $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  intenzitású, 20K hőmérsékletű hidegneutron-nyalábbal sugároztuk be. A nyaláb maximális mérete 20 mm×20 mm keresztmetszetű, de szükség esetén leszűkíthető néhány  $\text{mm}^2$ -re. Mivel a minta „átlátszó” a neutronok számára, eredményként a besugárázott térfogatra vonatkozó átlagos koncentrációkat kapjuk. A mérési időt úgy választottuk, hogy a spektrumban elegendő beütés gyűljön össze a kimutatható fő- és nyomelemek megfelelő pontosságú mennyiségi meghatározásához. A jellemző mérési idő a minta anyagától és méretétől függően változott. Kiemelkedően magas  $\text{SiO}_2$ -tartalmú minták esetén 5000-8000 s, alacsonyabb  $\text{SiO}_2$ -tartalmú minták esetén 2000-6000 s volt. A PGAA-módszer megbízhatóságát korábban a Japán Geológiai Szolgálat (Geological Survey of Japan) által készített standard referencia mintákon, például a JR-1 riolit standardon ellenőriztük. Azt találtuk, hogy a PGAA-val általunk mért koncentrációk jól egyeznek a Terashima és társai által közölt adatokkal (Terashima et al. 1994).

### Eredmények

A pattintott kőeszközök jellemzően magas szilíciumtartalmú kőzetekből készültek. Az esetenként kiemelkedően magas  $\text{SiO}_2$ -tartalom mellett a legtöbb mintában mennyiségileg ki tudtuk mutatni a fő összetevőket (Si, Ti, Al, Ca, Mg, Fe, Mn, Na, K, H), és néhány nyomelemet (B, Cl, Nd, Sm, Eu, Gd). Néhány kovaközet (tűzkő, szarukő, radiolarit, limnokvarcit) minta esetében azonban a Ca, Mg, sőt az Al, Fe és Mn is a kimutatási határ alatt volt.

**1. táblázat** Kőeszköz nyersanyagfajták és más, hasonló megjelenésű anyagok (pl. salak) jellemző összetétele a PGAA-mérések alapján (főalkotók)<sup>1</sup>. (n.d.= nincs adat)

Anyagtípus		SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
<b>Tűzkő</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>98,3</b>	<b>0,0047</b>	<b>0,078</b>	<b>0,04</b>	<b>0,00066</b>	<b>0,00015</b>	<b>0,13</b>	<b>0,039</b>	<b>0,04</b>	<b>1,26</b>
(50 minta átlaga)	MAX	99,9	0,0230	0,86	0,42	0,0158	0,00085	1,90	0,094	0,20	1,57
	MIN	96,3	n.d.	n.d.	n.d.	0,00066	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,01
<b>Szeletai kvarcporfir</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>77,5</b>	<b>0,0314</b>	<b>11,20</b>	<b>0,19</b>	<b>0,0118</b>	<b>0,32</b>	<b>0,20</b>	<b>1,332</b>	<b>8,50</b>	<b>0,17</b>
(28 minta átlaga)	MAX	80,6	0,0586	12,87	0,46	0,0425	1,29	0,51	4,54	10,75	0,28
	MIN	73,9	0,0227	9,51	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,304	3,49	0,07
<b>Szarukő</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>92,8</b>	<b>0,0323</b>	<b>0,42</b>	<b>0,07</b>	<b>0,0040</b>	<b>0,47</b>	<b>5,47</b>	<b>0,036</b>	<b>0,06</b>	<b>0,56</b>
(6 minta átlaga)	MAX	98,1	0,1093	0,86	0,18	0,0137	0,89	28,06	0,050	0,10	0,82
	MIN	69,4	0,0100	0,00	0,01	n.d.	n.d.	0,44	0,031	0,03	0,29
<b>Radiolarit</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>96,6</b>	<b>0,0250</b>	<b>0,65</b>	<b>0,21</b>	<b>0,0032</b>	<b>0,09</b>	<b>1,09</b>	<b>0,104</b>	<b>0,13</b>	<b>1,16</b>
(25 minta átlaga)	MAX	98,0	0,0665	1,84	0,62	0,0190	1,0	14,50	0,168	0,42	1,70
	MIN	83,0	0,0100	0,21	0,06	n.d.	n.d.	0,04	0,070	0,04	0,83
<b>Limnokvarcit</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>95,8</b>	<b>0,0069</b>	<b>0,70</b>	<b>0,32</b>	<b>0,0069</b>	<b>0,13</b>	<b>1,08</b>	<b>0,022</b>	<b>0,39</b>	<b>1,50</b>
(28 minta átlaga)	MAX	99,0	0,0500	8,40	1,90	0,1070	3,50	29,40	0,400	5,83	5,04
	MIN	66,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0,44
<b>Kárpáti 1 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>75,6</b>	<b>0,0482</b>	<b>13,10</b>	<b>1,04</b>	<b>0,0556</b>	<b>n.d.</b>	<b>0,86</b>	<b>3,64</b>	<b>4,76</b>	<b>0,20</b>
(15 minta átlaga)	MAX	77,5	0,0618	14,71	1,23	0,0616	n.d.	1,21	4,12	4,99	0,39
	MIN	73,9	0,0368	12,36	0,98	0,0395	n.d.	0,74	3,35	4,09	0,14
<b>Kárpáti 2 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>74,2</b>	<b>0,1154</b>	<b>13,43</b>	<b>1,56</b>	<b>0,0492</b>	<b>n.d.</b>	<b>1,02</b>	<b>3,94</b>	<b>5,08</b>	<b>0,29</b>
(21 minta átlaga)	MAX	75,9	0,1917	14,18	1,92	0,0876	n.d.	1,22	4,87	5,44	1,26
	MIN	72,9	0,0758	11,79	1,10	n.d.	n.d.	0,82	3,48	4,59	0,09
<b>Kárpáti 3 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>71,8</b>	<b>0,2157</b>	<b>14,26</b>	<b>2,86</b>	<b>0,0747</b>	<b>n.d.</b>	<b>2,24</b>	<b>4,06</b>	<b>4,02</b>	<b>0,34</b>
(2 minta átlaga)	MAX	72,6	0,2214	15,00	3,00	0,0750	n.d.	2,30	4,20	4,13	0,46
	MIN	71,0	0,2100	13,52	2,72	0,0743	n.d.	2,17	3,92	3,90	0,21
<b>"Lipari" obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>74,1</b>	<b>0,0811</b>	<b>13,02</b>	<b>1,59</b>	<b>0,0694</b>	<b>n.d.</b>	<b>0,76</b>	<b>4,32</b>	<b>5,19</b>	<b>0,48</b>
(10 minta átlaga)	MAX	75,2	0,0934	13,65	1,77	0,0801	n.d.	0,88	4,81	5,40	1,31
	MIN	73,5	0,0728	12,61	1,34	0,0626	n.d.	0,66	4,13	4,71	0,14
<b>Modern salak</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>50,0</b>	<b>0,7350</b>	<b>12,56</b>	<b>1,51</b>	<b>1,88</b>	<b>n.d.</b>	<b>29,07</b>	<b>0,31</b>	<b>2,50</b>	<b>0,06</b>
(4 minta átlaga)	MAX	53,6	1,0344	14,04	3,13	4,00	n.d.	34,51	1,05	5,86	0,15
	MIN	41,7	0,5659	10,79	0,34	0,0710	n.d.	24,82	n.d.	0,25	0,02

Esetenként további nyomelemeket, ú.m. Sc, V, Co, Cr, Cd is azonosítottunk. Egy tipikus radiolarit (felső, kék színnel jelölt) és egy obszidián minta

(alsó, zöld színnel jelölt) minta PGAA-spektrumát hasonlítjuk össze a **2. ábrán**.

<sup>1</sup> A táblázatban az egyes anyagtípusokra vonatkozó átlag, minimum és maximum koncentráció értékek szerepelnek. A főelemek koncentrációját tömeg%-ban, a nyomelemeket ppm-ben adtuk meg. A részletes adatok többsége megtalálható Szekszárdi 2007-es, ill. Kasztovszky et al. 2008-as közleményében.

**1. táblázat** (folytatás) Kőeszköz nyersanyagfajták és más, hasonló megjelenésű anyagok (pl. salak) jellemző összetétele a PGAA-mérések alapján (nyomelemek)

Anyagtípus		S	Cl	B	Sm	Gd
<b>Tűzkő</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>54</b>	<b>64</b>	<b>71,6</b>	<b>69,6</b>	<b>156,7</b>
(50 minta átlaga)	MAX	1571	652	137,8	1120,2	1786,0
	MIN	n.d.	n.d.	0,1	n.d.	0,03
<b>Szeletai kvarcporfír</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>1198</b>	<b>23</b>	<b>29,9</b>	<b>0,7</b>	<b>1,2</b>
(28 minta átlaga)	MAX	2898	440	86,9	1,7	2,8
	MIN	n.d.	n.d.	9,6	0,1	0,1
<b>Szarukő</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>67</b>	<b>8</b>	<b>20,9</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>
(6 minta átlaga)	MAX	402	22	61,1	0,5	0,7
	MIN	n.d.	n.d.	3,0	n.d.	0,1
<b>Radiolarit</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>20</b>	<b>45,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>
(25 minta átlaga)	MAX	n.d.	81	63,0	1,9	2,9
	MIN	n.d.	n.d.	3,3	0,1	0,2
<b>Limnokvarcit</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>132</b>	<b>20</b>	<b>18,0</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>
(28 minta átlaga)	MAX	3700	294	68,5	2,6	3,1
	MIN	n.d.	n.d.	0,7	n.d.	n.d.
<b>Kárpáti 1 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>547</b>	<b>43,1</b>	<b>2,8</b>	<b>3,8</b>
(15 minta átlaga)	MAX	n.d.	597	47,8	3,2	4,4
	MIN	n.d.	464	35,2	0,8	3,1
<b>Kárpáti 2 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>766</b>	<b>57,7</b>	<b>3,8</b>	<b>4,7</b>
(21 minta átlaga)	MAX	n.d.	1107	68,0	4,5	5,6
	MIN	n.d.	160	30,6	2,2	2,6
<b>Kárpáti 3 obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>1308</b>	<b>52,3</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>
(2 minta átlaga)	MAX	n.d.	1315	55,6	3,2	3,5
	MIN	n.d.	1300	49,0	2,8	2,5
<b>"Lipari" obszidián</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>3329</b>	<b>202,4</b>	<b>5,3</b>	<b>5,9</b>
(10 minta átlaga)	MAX	n.d.	3749	227,1	5,5	6,4
	MIN	n.d.	3117	172,7	4,6	5,0
<b>Modern salak</b>	<b>ÁTLAG</b>	<b>n.d.</b>	<b>17</b>	<b>632,9</b>	<b>3,8</b>	<b>4,6</b>
(4 minta átlaga)	MAX	n.d.	67	2256,1	5,9	7,6
	MIN	n.d.	n.d.	44,8	2,8	3,4

Mindkét minta azonos körülmények között, nagyjából azonos ideig (7100 s) volt mérve. Az utóbbi spektrumban jóval több értékelhető csúcsot tudunk azonosítani. Az ábrán a legintenzívebb Si és Fe csúcsokat feliratoztuk. Az egyes kőzettípusok jellemző összetételét az **1. táblázat**ban foglaltuk össze.

A teljes vizsgált kőzetanyag összehasonlító elemzése céljából főkomponens analízist (Principal Component Analysis – PCA) alkalmaztunk, melyhez 'XLSTAT 4.4' programot használtunk. Mint ismeretes, a főkomponens analízis során az eredeti változókat (koncentráció értékeket) lineáris transzformációnak vetjük alá, hogy az új változók

szerint jobban felismerhetők legyenek az objektumok (a vizsgált kőzetminták) közötti hasonlóságok, ill. különbségek. A **3. ábrán** az 1. és a 3. főkomponenst („score”-t) ábrázoltuk Descartes-féle koordinárendszerben. Bár az új változók nem hordoznak közvetlen kémiai információt, az egymáshoz közeli pontok kémiaiailag hasonlóak. Eredményeink alapján jól megfigyelhető a kovaközetek, kvarcporfirok és obszidiánok egy-egy jól meghatározott csoportja, valamint néhány egyedi minta – főként modern salakok egymástól való elkülönítése (**3. ábra**) (A modern salakminták vizsgálatára egyes, név szerint „obszidiánok” meghatározott minták azonosítása céljából volt szükség (Biró 2004). Statisztikailag az osztályozás annál sikeresebb, minél több a vizsgált minta és a mért kémiai összetevők száma. A következőkben részletezzük az egyes kőzettípusokra vonatkozó eredményeinket.

### Kiemelkedően nagy szilíciumtartalmú kőzetek

Az általánosan „kovának” (silexnek) nevezett kőzetek – tűzkő (flint), kova (chert), radiolarit, szarukő (hornstone) és limnokvarcit –  $\text{SiO}_2$ -tartalma méréseink szerint 96,3 tömeg% és 99,0 tömeg% között változott, és jól elkülönültek a többi kőzettől.

A kovaközetek csoportján belül a fiatalabb (kréta ill. harmadidőszakbeli) tűzkövek alkotják a legzártabb alcsoportot. Egyetlen magyarországi geológiai előfordulásuk a dunántúli Nagytevelen van. Munkánk során magyarországi őskövi és őskövi lelőhelyekről származó régészeti leleteket, valamint különböző korú geológiai mintákat hasonlítottunk össze (Kasztovszky et al. 2008). Utóbbiak a Magyar Nemzeti Múzeum Litotéka gyűjteményéből valók, származási helyük Lengyelország, Csehország, Magyarország, Románia és Ukrajna (Biró & Dobosi 1991; Biró et al. 2000). Sajnos a nagyon magas  $\text{SiO}_2$ -tartalom mellett viszonylag kevés egyéb összetevőt tudunk PGAA-val mennyiségileg meghatározni, sok esetben ezek koncentrációja alacsonyabb volt a módszer kimutatási határánál. Részben ez lehet az oka, hogy a tűzköveket egyelőre nem tudtuk egymástól a származási helyük szerint elkülöníteni.

A limnokvarcitok – tágabb értelemben vett hidrotermális folyamatokhoz kapcsolódó, ill. limnikus eredetű nagy  $\text{SiO}_2$  tartalmú kőzetek – keletkezése a harmadidőszak vulkáni tevékenységeihez kötődik. Magyarországi lelőhelyeik a Dunakanyartól a Tokaj-hegységig terjed, de távolabbi lelőhelyek is ismertek a Felvidéken, Erdélyben és Kárpátján (Szekszárdi 2007). A mi vizsgálati anyagunkban eddig 28 limnokvarcit minta szerepelt. Ezek igen változatos megjelenésűek lehetnek, és kémiai összetételük is tág határok között változik a kovaközeteken belül (**1. táblázat**).

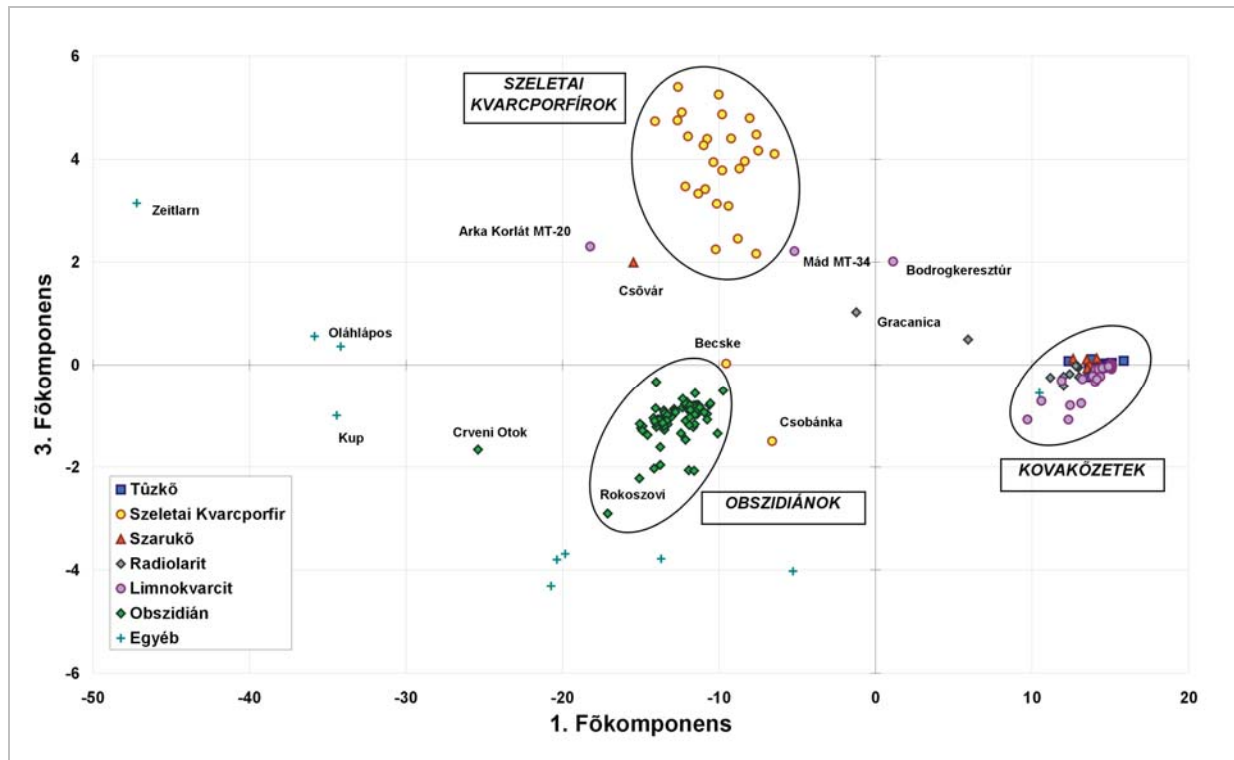
A radiolaritok keletkezésében a radiolariák (kovavázú egysejtűek) vázanyagának fosszilizálódása játssza a fő szerepet. A Kárpát-medence területén a mezozoikum időszakában keletkeztek (Konda 1986). Ezidáig csupán néhány mintát vizsgáltunk PGAA-val, amelyek makroszkóposan obszidiánra (Ságvár) vagy kvarcporfirra (Tata, Lábatlan) hasonlítottak. Méréseink alapján a korábban obszidiánként leírt ságvári mintát (Biró 1984) kovaközetként, feltehetően radiolaritként azonosítottuk. Amint azt a bevezetésben említettük, egy horvát-magyar együttműködési program keretében további jelentős mennyiségű radiolarit minta vizsgálata van folyamatban (Kasztovszky & Težak-Gregl, 2009, megjelenés alatt).

### Nagy szilíciumtartalmú vulkáni kőzetek

Méréseink szerint a vulkáni eredetű obszidián típusok (azaz riolitos összetételű vulkáni üvegek), valamint a szeletai kvarcporfir (metariolit) a kovaközeteknél jóval alacsonyabb, de még mindig jelentős, kb 70-80 tömeg%  $\text{SiO}_2$ -tartalmúak. Ennek megfelelően az egyéb mérhető összetevőket ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  és  $\text{K}_2\text{O}$ ) a silexeknél jóval magasabb koncentrációban tartalmazzák. Így, első közelítésben, a  $\text{SiO}_2$ -tartalom alapján különbséget tudunk tenni a kovaközetek és az obszidián, valamint a szeletai kvarcporfir között, amint ez a 2. ábrán már a spektrumok összehasonlítása alapján is szembetűnik.

Az obszidiánok a Kárpát-medence északkeleti részén a miocén kor intenzív vulkanizmusa során keletkeztek. Korábbi tanulmányok szerint (Williams-Thorpe et al. 1984) két fő csoportjuk és további alcsoportjaik ismertek: az átlátszó-áttetsző, tiszta (fekete) Kárpáti 1 (C1) (szlovák) típus és az átlátszatlan Kárpáti 2 (C2) (magyar) típus. Az utóbbinak két alcsoportja, a Tolcsva környéki fekete, ritkábban vörösesbarna (C2T) és az Erdőbénye-Mád környéki sötétszürke, sávós (C2E) típus. Munkánk során reprezentatív C1 és C2 típusú geológiai mintákat, valamint főként Magyarországon területéről származó régészeti leleteket vizsgáltunk. Az újabb kutatások során Kárpátja területéről további obszidián változatot különítettek el, Kárpáti 3 (C3) néven (Rosania et al. 2008).

Összehasonlításként néhány mediterrán területről (Melos, Lipari, Szardínia), Örményországból (Sevan), ill. Franciaországból (Auvregne) származó geológiai mintát is elemeztünk. Az utóbbi időben egy horvát-magyar együttműködés keretében megkezdtük a Horvátország, ill. Bosznia-Hercegovina területén található régészeti obszidiánok összehasonlító elemzését. A kémiai összetevőket tartalmazó adatbázisunk folyamatosan bővül.



**3. ábra** A vizsgált kőzetcsoportok elkülönítése a PGAA-eredményeken alkalmazott főkomponens analízis segítségével.

Vizsgálati anyagunkat kiegészítettük egyéb, makroszkóposan obszidiánhoz hasonló mintákkal, melyek részben modern salakok, részben makroszkópos vizsgálatok alapján korábban obszidiánként azonosított kőzetek. Az obszidiánok és obszidiánokhoz hasonló minták elkülönítéséhez is főkomponens analízist alkalmaztunk. Ennek eredményeként is látható, hogy kisebb  $\text{SiO}_2$ -tartalmuk alapján az obszidiánok jól elkülönülnek a silixektől (szarukő, tűzkő, radiolarit). Egyes kémiai összetevők különbséget mutatnak a kárpáti- ill. a mediterrán eredetű obszidiánok között. Így például a Melos szigetéről származó obszidián tipikusan alacsony  $\text{K}_2\text{O}$ -tartalmú, míg a Lipari obszidián kiugróan magas B- és Cl-tartalmú. Továbbá - amint azt korábban bemutattuk (Kasztovszky & Biró 2006; Kasztovszky et al. 2008) -, a PGAA-mérések alapján Kárpáti obszidiánokon belül elkülöníthető a C2E és C2T alcsoport.

A szeletai kvarcporfir (metariolit) a magyarországi paleolitikum egyik klasszikus nyersanyaga. Ezidáig egyetlen nyersanyaglelőhelyet azonosítottak hazánkban, Miskolc közelében az 1960-as években. Elterjedése szinte kizárólag az őskorra korlátozódik, amikor is a lelőhelytől jelentős távolságra (több mint 100 km-re is) eljutott. Vizsgálataink során 26 régészeti és 6 geológiai mintát elemeztünk, a Magyar Nemzeti Múzeum gyűjteményeiből. A legtávolabbi talált régészeti lelet a nyersanyagforrástól több mint 200 km-re, a Dunántúlon, Csobánkán került elő (Markó et al. 2003).

### Következtetések

Az eddig mintegy 320 mintára kiterjedő vizsgálataink alapján a prompt-gamma aktivációs analízis hatékony nukleáris analitikai módszer a pattintott kőeszközök archeometriai vizsgálatában. Jól alkalmazható a minták „bulk” összetételének roncsolásmentes meghatározására. Valamennyi mérési adatot összehasonlítva, a három fő anyagcsoport, azaz a kovakőzetek, kvarcporfir és obszidiánok élesen elválnak egymástól. A nyomelem-koncentrációk alapján a fő csoportokon belül esetenként további alcsoportok különböztethetők meg, és bizonyos esetekben lehetséges a nyersanyaglelőhelyek azonosítása. A mért fő- és nyomelem koncentrációk segítségével sikeresen megkülönböztethetők a makroszkóposan hasonló kőzetek, pl. a szeletai kvarcporfir és a hozzá hasonló kovakőzetek (szarukő, radiolarit), nyersanyag-lelőhelyenként elkülöníthetőek az obszidiánok, és kiszűrhetőek a műtermékek (pl. salak).

A következtetések megbízhatósága érdekében azonban tovább kell növelni a vizsgált minták számát. Az obszidián és a szeletai kvarcporfir esetében a PGAA-mérések alkalmasak a lelőhely azonosítására. A kiemelkedően magas  $\text{SiO}_2$ -tartalmú silixek esetében – amelyeknél kisebb számban azonosíthatók az egyéb összetevők, az alcsoportok elkülönítése, ill. a forrás azonosítása problematikusabb.

További vizsgálatok szükségesek, lehetőség szerint más elemanalitikai módszerek együttes alkalmazásával, esetleg más módszerek bevetésével. A továbblépés egy lehetséges útja az előforduló fossziliák mikroszkópos vizsgálata a radiolaritok esetében, ill. még több nyomelem kimutatása.

Ugyanakkor hangsúlyoznunk kell, hogy a PGAA számunkra leglényegesebb tulajdonsága a roncsolásmentesség. A jövőben is különböző projektek keretében kívánjuk folytatni a pattintott kőeszközök és nyersanyagaik szisztematikus gyűjtését és anyagvizsgálatát ezzel a módszerrel. A mintaszám növelésével reméljük, jobban megismerhetjük a kovaközetek elkülönítésének lehetőségeit és határait.

### Köszönetnyilvánítás

A PGAA mérések a Budapesti Kutatóreaktornál készültek. A kutatásokat a következő pályázatok támogatták: OTKA T-025086 és K-62874 sz. szerződések, NAP VENEUS05 OMFB 00184/2006 sz. szerződés és a GVOP-3.2.1-2004-04-0268/3.0 sz. szerződés. A vizsgált régészeti minták egy része a Budapesti Történelmi Múzeum, a kassai Szlovák Régészeti Intézet, a kijevi Ukrán Régészeti Intézet, valamint a regensburgi Természettudományi Múzeum tulajdona.

### Irodalom

BIRÓ, K. T. (1984): Distribution of obsidian from the Carpathian sources on Central European Palaeolithic and Mesolithic sites, *Acta Archaeologica Carpathica* **23**:5-42.

BIRÓ, K. T. (2004): A kárpáti obszidiánok: legenda és valóság. *Archeometriai Műhely* **1/1**:3-8.

BIRÓ, K. T. (2006): Carpathian obsidians: myth and reality, in: Pérez-Arantequi J. (ed.), *Proceedings of the 34<sup>th</sup> ISA, Institución “Fernando el Católico (C.S.I.C.) Excm. Diputación de Zaragoza*, electronic publication, p. 267-277.

BIRÓ, K. T., DOBOSI, V. (1991): *Lithotheca I. - The comparative raw material collection of the Hungarian National Museum. Catalogue Vol. I.*, Hungarian National Museum, Budapest

BIRÓ, K. T., DOBOSI, V., SCHLÉDER, Zs. (2000): *Lithotheca II. - The comparative raw material collection of the Hungarian National Museum. Catalogue Vol. II.*, Hungarian National Museum, Budapest

DOBOSI, V., KÖVECSÉS-VARGA, E., KROLOPP, E., VÖRÖS, I., MAGYAR, I., VARGA, I., HERTELENDI, E. (1991): Upper Palaeolithic site at Esztergom-Gyurgyalag, *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungariae* **43**:233-255.

KASZTOVSZKY, Zs., BIRÓ, K. T. (2006): Fingerprinting carpathian obsidians by PGAA: first results on geological and archaeological specimens, in: Pérez-Arantequi J. (ed.) *Proceedings of the 34<sup>th</sup> ISA, Institución “Fernando el Católico (C.S.I.C.) Excm. Diputación de Zaragoza*, electronic publication, p. 301-308.

KASZTOVSZKY, Zs., BIRÓ, K. T., MARKÓ, A., DOBOSI, V. (2008): Cold neutron prompt-gamma activation analysis – a non-destructive method for characterisation of high silica content chipped stone tools and raw materials. *Archaeometry*, **50/1**:12-29.

KASZTOVSZKY, Zs., TEŽAK-GREGL, T., (2009): Koraneolitikus radiolarit és obszidián kőeszközök vizsgálata prompt-gamma aktivációs analízissel (Kőszeg 2009). *Előkészületben a konferencia kötethez.*

KONDA, J. (1986): The Mesozoic siliceous rocks of the Transdanubian Mid-Mountains in: T. Biró K. ed., *Sümege Conf. (1) International Conference of Flint Mining and Lithic Raw Materials*, Budapest – Sümege, 165-169.

MARKÓ, A., BIRÓ, K. T., KASZTOVSZKY, Zs. (2003): Szeletian felsitic porphyry: non-destructive analysis of a classical Paleolithic raw material, *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungariae* **54**:297-314.

RÉVAY, Zs., MOLNÁR, G. L. (2003): Standardisation of the prompt-gamma activation analysis method. *Radiochimica Acta* **91**:361.

RÉVAY, Zs., BELGYA, T., KASZTOVSZKY, Zs., WEIL, J. L., MOLNÁR G. L. (2004) Cold neutron PGAA facility at Budapest, *Nuclear Instruments and Methods B* **213**:385-388.

RÉVAY, Zs. (2004): Dynamic Range and detection limit, in: Molnár G. L. (ed.): *Handbook of Prompt-gamma Activation Analysis*, Kluwer Academic Publishers p. 25.

ROSANIA et al. 2008 Rosania, C.N., Boulanger, M.T., Biró, K.T., Ryzhov, S., Trnka, G. & Glascock, M.D., Revisiting Carpathian obsidian. *Antiquity* **82**:318

SZEKSZÁRDI, A. (2007): Tokaj-hegységi limnokvarcit-limnoopalit nyersanyagok és pattintott kőeszközök archeometriai vizsgálati eredményei, Diplomamunka, ELTE Közéttan-Geokémiai Tanszék, Budapest.

TERASHIMA, S., IMAI, N., ITOH, S., ANDO, A., MITA, N. (1994): 1993 compilation of analytical data for major elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, *Igneous rock series, Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **45**:305-381.

WILLIAMS-THORPE, O., WARREN, S. E. & NANDRIS, J. (1984): The distribution and provenance of archaeological obsidian in Central and Eastern Europe. *Journal of Archaeological Science* **11**:183-212.