

# IONNYALÁB ÉS RÖNTGENANALITIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA MŰTÁRGYAK ÉS RÉGÉSZETI LELETEK VIZSGÁLATÁRA

UZONYI IMRE

A Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézete

H-4026 Debrecen, Bem tér 18/C, Hungary

E-mail: [uzonyi@atomki.hu](mailto:uzonyi@atomki.hu)

## Abstract

*This paper summarizes the main features of the non-destructive Ion Beam Analysis (IBA) and X-ray Fluorescence (XRF) methods for museologists. It gives an overview about their application in the field of art and archaeological objects. The author describes the main facilities and instruments installed at the Ion Beam Applications (IBA) laboratory of ATOMKI in detail. The characteristics of analytical methods used in the laboratory are described and compared, as well. The capability of the IBA methods is demonstrated by some examples.*

## Kivonat

*Cikkünk muzeológusok számára foglalja össze a roncsolásmentes ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek (Ion Beam Analysis: IBA, X-ray Fluorescence: XRF) legfontosabb jellemzőit. Műtárgyak és régészeti leletek vonatkozásában áttekintést ad az alkalmazási lehetőségekről. A szerző részletesen ismerteti az ATOMKI Ionnyaláb Alkalmazások (Ion Beam Applications: IBA) laboratóriumában üzemelő berendezéseket és műszereket. Ismerteti és összehasonlítja a laboratóriumban alkalmazott különböző analitikai módszerek jellemzőit is. Néhány példán keresztül szemlélteti az IBA módszerek teljesítőképességét.*

**KULCSSZAVAK:** KULTURÁLIS ÖRÖKSÉG, RÉGÉSZETI LELETEK ÉS MŰVÉSZETI ALKOTÁSOK, RONCSOLÁSMENTES ANALITIKAI TECHNIKÁK, PÁSZTÁZÓ NUKLEÁRIS MIKROSZONDA, IBA, XRF

**KEYWORDS:** CULTURAL HERITAGE, ART AND ARCHAEOLOGICAL OBJECTS, NON-DESTRUCTIVE ANALYTICAL TECHNIQUES, SCANNING NUCLEAR MICROPROBE, IBA, XRF

## Bevezetés

Kulturális örökségünk megóvása egyike korunk azon fő kérdéseinek, mellyel hazai, európai, de mondhatnánk világviszonylatban is foglalkozni kell. Az ezzel kapcsolatos feladatok közé tartozik a művészeti alkotások és régészeti tárgyak eredetének, hitelességének, előállítási technikájának a meghatározása, a múlt és a jelen környezeti hatásaiból származó állapotromlás felmérése, továbbá a helyreállítás és a konzerválás módszereinek kidolgozása. A fentiek érdekében ezen a tudományterületen is egyre nagyobb szükség van a roncsolásmentes analitikai vizsgálatokra, mivel jelentősebb beavatkozással járó mintavételre a legtöbb esetben a műtárgy értékére, vagy egyediségére való tekintettel nem kerülhet sor. Abban az esetben is, ha a mintavételezés megengedett, a vizsgálat roncsolásmentes jellege biztosítja annak a lehetőségét, hogy az adott mintáról az egymást kiegészítő vizsgálatokkal több információt kaphassunk.

A természettudományokban számos olyan analitikai módszert fejlesztettek ki, melyeket elvileg alkalmazni lehet ezen a területen. A kutatáshoz használt eszközök és berendezések azonban főleg természettudományi

területekre szakosodott, – pl. fizikai – kutatóintézetekben található meg. A módszerek ott kerültek kifejlesztésre, és továbbfejlesztésük is csak ott képzelhető el. Emiatt a muzeológusok részéről gyakran felmerül az igény az analitikai laboratóriumokkal való kapcsolatfelvételre, illetve a rendszeres kapcsolattartásra. A téma jellegétől függően szükség lehet akár nemzetközi kooperációra is, ha pl. az analitikai háttér, vagy valamely régészeti lelet csak külföldön érhető el.

A MTA Atommagkutató Intézetében több mint két évtizedes múltra tekint vissza az a kutatási irány, amely célul tűzte ki az ionnyalábok és a röntgensugárzás alkalmazásán alapuló roncsolásmentes elemanalitikai módszerek felhasználását különböző anyagtudományi és interdiszciplináris területeken. A hazai múzeumokkal való közös kutatások kezdetektől fogva tevékenységünk súlyponti részét képezik. Ebben a témakörben számos publikáció jelent meg, többek között:

- obszidián [BIRÓ et al. (2000)] és radiolarit [Elekes et al. (2000)] forrásanyagokon,
- őskori kerámiákon [Elekes et al. (2001)],

- bronzkori tárgyakon [Költő & Kis-Varga (1981), Endrődi et al. (2003), Reményi et al. (2006)],
- ógörög pénzerméken [Uzonyi et al. (2000)],
- római-kori gyűrűköveken [Borbély-Kiss et al. (1996)],
- késő római-kori és középkori üvegeken [Borbély-Kiss et al. (1994), Gratuze et al. (2000, 2002)] és
- olajfestmények festék-pigmentjein [Rajta et al. (1997)] végzett vizsgálatainkból.

Kutatásaink egy részét az Európai Közösség által indított COST G1 és G8 Akciók és más pályázatok keretében végeztük az Orléans-i CNRS Centre Ernest Babelon, a párizsi Laboratoire de Recherche des Musées de France, a bukaresti Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară, a sevillai Centro Nacional de Aceleradores, a madridi Departamento de Prehistoria, Instituto de Historia, CSIC intézetekkel együttműködésben, és magyarországi múzeumok, elsősorban a Magyar Nemzeti Múzeum és a Budapesti Történelmi Múzeum közreműködésével.

A jelen cikk célja laboratóriumunk berendezéseinek, valamint a rendelkezésre álló módszerek főbb jellemzőinek bemutatása. Legutóbbi munkáinkból néhány példát kiragadva érzékeltetjük az alkalmazási lehetőségeket is.

## Műszerek és módszerek

### Elvi alapok

A laboratóriumunkban alkalmazott analitikai módszerek nagy energiájú ionoknak, vagy a röntgensugárzásnak az anyaggal való fizikai kölcsönhatásain alapszanak. A kölcsönhatás jellegétől függően a mintára beeső részecskék illetve a röntgensugárzás szóródhat. Lefelekeződés, illetve abszorpció következhet be, miközben az atomok

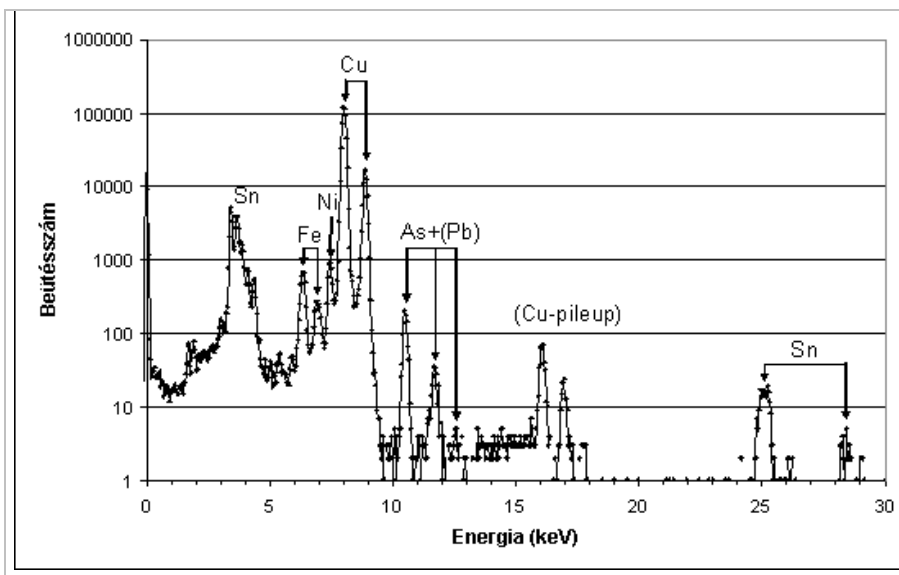
gerjesztődhetnek, ionizálódhatnak, továbbá atommag-átalakulások is létrejöhetnek. Ezen folyamatok elektromágneses sugárzás (optikai-, röntgen-, gamma-) és/vagy részecskék (elektron, proton, alfa stb.) kibocsátásához vezetnek. A fizikai folyamatok során keletkező sugárzások, illetve részecskék energiái jellemzőek az azokat kibocsátó atomokra, vagy atommagokra, azaz a vizsgált anyag elemi összetevőire, míg intenzitásuk a mintában lévő elemek mennyiségétől függ. Mérésükkel lehetővé válik a minta (elemi, ill. esetenként kémiai) összetételének kvalitatív és kvantitatív meghatározása. A különböző módszerek a kölcsönhatás módja illetve a detektálás jellege szerint osztályozhatók.

### Ionnyaláb-analitikai (Ion Beam Analysis: IBA) módszerek

Az ionsugaras vizsgálati módszerek esetében magfizikai gyorsítóberendezéssel előállított, néhány millió elektronvolt (MeV) energiájú ionnyalábbal (hidrogén /H/ ionjával a **protonnal** /H<sup>+</sup>/, deutérium /D/ ionjával a **deuteronnal** /D<sup>+</sup>/, hélium /He/ ionjával /He<sup>+</sup>/) sugározzuk be a mintát. A mintából származó optikai-, röntgen-, illetve gammasugárzást, továbbá a visszaszórt primer vagy a gerjesztés hatására emittált részecskéket a minta köré helyezett detektorokkal észleljük. Napjainkban legelterjedtebben a korszerű, félvezető (szilícium /Si/, germánium /Ge/) alapanyagú detektorokat alkalmazzák, melyek a beérkező sugárzás vagy részecske energiájával arányos nagyságú elektromos impulzust (töltést/feszültséget) szolgáltatnak a kimenetükénél. Ez további erősítés/jelformálás után sokcsatornás amplitúdó analízátorba vezethető, amely a detektált mennyiség energia szerinti eloszlásfüggvényét (spektrum) állítja elő (**1. ábra**). A spektrum elemzésével következtetünk a minta összetételére. A legelterjedtebben alkalmazott ionnyaláb-analitikai technikák — az irodalomban használt megnevezésük feltüntetésével — a következők:

**1. ábra.**

Régészeti bronzminta PIXE spektruma a nagyenergiás detektorral (PIXE2: E>3 keV) rögzítve. (A „Cu-pileup” csúcs két röntgenfoton együttes detektálásából származik.)



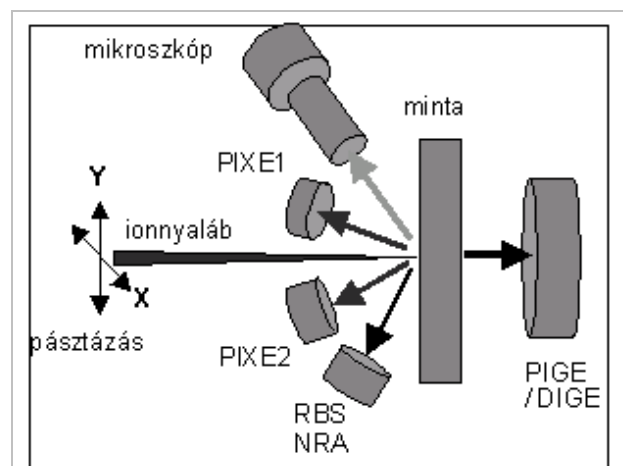
- Proton-indukált röntgenemissziós analízis (**Proton Induced X-ray Emission: PIXE**), amely a minta atomjai (pontosabban az elektronhéj) által kibocsátott, az adott elemre (rendszámról) jellemző energiájú, ún. karakterisztikus röntgensugárzás mérésén alapszik. Az alkalmazott detektorok típusától és a kísérleti elrendezéstől függően az elemek általában a széntől (C) (speciális esetben a bórtól /B/) vagy a magnéziumtól (Mg) kezdődően analizálhatók egészen az uránig (U) [Uzonyi et al. (2001)].
- Rutherford-féle visszaszórás analízis (**Rutherford Backscattering Spectrometry: RBS**). Az ionnyaláb részecskéinek egy része áthatolva az atom elektronhéj-burkán, magáról az atommagról rugalmasan visszaszóródik. A visszaszórt ion energiája a visszaszórt atommag tömegének függvénye. A módszer különösen alkalmas a mintában lévő elemek mélységi eloszlásának meghatározására 10-50 nm feloldással, a minta néhány száz tíz  $\mu\text{m}$  vastagságú felületi rétegében. Emiatt az RBS elsősorban a mintát ért külső behatások, korróziós effektusok, felületi (festék)rétegek tanulmányozására használható [Simon et al. (1998)].
- Töltött részecskék (proton/deuteron) által indukált gamma-emissziós analízis (**Proton/Deuteron Induced Gamma-ray Emission: PIGE/DIGE**). A töltött részecske-nyaláb egy része kölcsönhatásba lép az atommaggal, és magreakciót hoz létre. Az eredő gamma- vagy részecskesugárzás a minta elemi összetevőin túlmenően elvileg az izotóp-összetevőkről is információt ad [Kiss et al. (1985), (1994); Szíki et al. (2006)]. A PIGE/DIGE módszerek elsősorban a kis- és közepes rendszámú elemek (lítium-kén /Li-S/) mennyiségi meghatározására alkalmazhatók, elemtől függően erősen változó érzékenységgel. (A PIGE a lítium /Li/, bór /B/ és alumínium /Al/ mellett kiugróan érzékeny még a fluorra /F/ és a nátriumra /Na/, melyek „rezonanciái” nm feloldású mélységi analízist is lehetővé tesznek.) A DIGE technikával pedig megvalósítható olyan elemek analízise, amelyekre a PIGE nem, vagy csak kismértékben érzékeny (szén /C/, nitrogén /N/ és oxigén /O/) [Szíki et al. (2006)].
- Részecskék detektálásán alapuló magreakció analitikai módszer az NRA (**Nuclear Reaction Analysis: NRA**). Elemtől függően, az atommag legerjesztődése során olyan energiájú töltött részecskék emittálódhatnak, amelyek a többitől — pl. a visszaszórt részecskéktől — jól elkülönülten mérhetők, és így alacsony kimutatási határérték (Detection Limit: DL) érhető el a vizsgálandó elemre nézve. Ilyen NRA technika alkalmazható pl. a bór nagyérzékenységű (DL <5 ppm)

kimutatására ( $^{11}\text{B}(p,\alpha)^8\text{Be}$ ) magreakció felhasználásával [Szíki et al. (2004)].

Az IBA módszerek nagy előnye, hogy együttesen alkalmazhatók, mivel a megfelelő energiájú ionnyalábbal történő „bombázás” hatására a fentebb említett fizikai folyamatok egyszerre játszódnak le a vizsgált mintában. Megjegyzendő, hogy a PIXE a legáltalánosabban használatos módszer, mivel a karakterisztikus röntgensugárzás keltésének van a legnagyobb valószínűsége a rugalmas szóráshoz és a magreakció létrejöttéhez képest. Köznapi nyelven szólva, az ezzel a módszerrel végzett analízis leggyorsabban kivitelezhető. Ugyanakkor e módszerek egymás kiegészítői is, így velük egy teljes elemanalízis valósítható meg. További előny, hogy változtatható az ionnyaláb energiája, intenzitása, mérete, sőt az ionnyaláb az őt előállító gyorsítóberendezés vákuumrendszeréből egy vékony, mikrométer vastagságú fólián keresztül kihozható az atmoszférára. Nincs szükség tehát mintavételezésre a nagyértékű, nagyméretű, sérülékeny múzeumi tárgyakból, vagyis az analízis ezeknél is roncsolásmentesen elvégezhető.

## IBA mérési elrendezés

Az ionsugaras módszereknél használatos mérési elrendezés elvi sémája a **2. ábrán** látható. A minta gerjesztésére néhány milliméter átmérőjűre kollimált vagy fókuszált ionnyalábot alkalmazunk. Fókuszált ionnyaláb előállítására nagy értékű, pásztázó nukleáris mikroszkóp (PNM) berendezések szolgálnak.



**2. ábra.** IBA mérési elrendezés kisenergiás PIXE (PIXE1: elemek a bórtól kezdődően), nagyenergiás PIXE (PIXE2: elemek a szilíciumtól kezdődően), részecske- (RBS, NRA), valamint gamma-detektorokkal. A nyaláb általában kollimálható, pásztázó nukleáris mikroszkópokban fókuszálható és a minta felületén X-Y irányokban számítógéppel vezérelten mozgatható (pásztázás). A mikroszkóp a minta és a nyalábfolt vizuális megfigyelésére szolgál (ld. <http://www.atomki.hu/atomki/VdG/iba.html>)

Ezek a hagyományos ionsugaras módszerekkel szemben lehetőséget biztosítanak a minta felületén az elemösszetétel mikrométernyi feloldású feltérképezésére és lokális mikroanalitikai elemzés elvégzésére is. (A PNM atmoszférára kihozott nyalábjával 20-50  $\mu\text{m}$  átmérőre fókuszált folt érhető el.) Az elemek laterális eloszlását kétdimenziós formában színskála (ún. elemtérképek) segítségével jelenítik meg [lásd pl. Sánta & Uzonyi (2007)].

### Az ATOMKI IBA laboratórium elrendezése

Az ionnyaláb analitikai laboratóriumokban általában több mérőhelyet illetve mérési elrendezést hoznak létre azért, hogy a gyakorlati igényekhez igazodva, optimális mérési feltételek álljanak rendelkezésre. Laboratóriumunk eszközparkja egy 5 MV maximális terminál-feszültségű Van de Graaff (VdG) típusú elektrosztatikus gyorsító nagyberendezés nyalábtranszport rendszere köré telepített műszerekből áll [Koltay (1974)]. Kialakítása a következő:

- MacroPIXE mérőhely, ahol néhány milliméter átmérőre kollimált ionnyalábbal végezhető PIXE vizsgálat a magnézium-urán rendszám-tartományban [Borbély-Kiss et al. (1985)];
- Oxford Microbeams típusú pásztázó nukleáris mikroszonda berendezés, amely lehetőséget biztosít az összes említett IBA módszer alkalmazására  $<2 \times 2 \mu\text{m}^2$  laterális felbontó képességgel és elemtérkép készítési lehetőséggel [Rajta et al. (1996)]. Az ún. két röntgendetektoros PIXE mérési elrendezésünkkel a periódusos rendszer elemei a szén-urán rendszám-tartományban nagy érzékenységgel vizsgálhatók [Uzonyi et al. (2001)].
- Gamma-mérőhely, PIGE/DIGE mérésekhez, illetve levegőre kihozott, néhány milliméter átmérőjű kollimált nyalábbal történő PIXE/PIGE/DIGE vizsgálatokhoz [Szíki et al. (2006)].

### Kvantitatív IBA jellemzői

Az IBA technikák közös tulajdonsága, hogy felületi jellegűek az ionnyaláb  $\sim 50 \mu\text{m}$ -es behatoló képessége miatt. A hasonló felhasználási körű elektronsugaras mikroanalízishez (energiadiszperzív elektronmikroszkópia) viszonyítva közelítőleg két nagyságrenddel jobb detektálási határértékkel rendelkeznek, ami lehetővé teszi nyomelemek kimutatását is.

PIXE technika esetében a karakterisztikus röntgenspektrumok kiértékelésére valamint az elemek laterális koncentráció-eloszlásának a megjelenítésére az ATOMKI fejlesztésű PIXEKLM-TPI programcsomagot [Uzonyi & Szabó (2005)] alkalmazzuk. A koncentráció meghatározását standardok alkalmazása nélkül, az ún. alapvető fizikai paraméterek módszerével végezzük. [Ennek lényege

az, hogy a karakterisztikus röntgensugárzás intenzitása és az elemkoncentrációk közötti függvénykapcsolat felhasználásával a minta elemi összetétele kiszámítható. Az egyenletrendszerben az ismeretlen koncentrációk és a mért karakterisztikus vonalintenzitásokon kívül ismert, ún. alapvető fizikai paraméterek szerepelnek (tömegabszorpciós együtthatók, ionizációs hatáskeresztmetszetek, fluoreszcencia hozamok, elektronhégak közötti átmenet-valószínűségek, stb.). Módszerünk (PIXEKLM-TPI) egzakt módon figyelembe veszi mind az ionnyaláb által okozott közvetlen gerjesztést, mind a mintán belül keletkező karakterisztikus röntgensugárzás által létrehozott másodrendű gerjesztéseket.] A módszer pontossága jellemzően 3-10 rel. %.

RBS technika esetében az alapvető fizikai paramétereket alkalmazó RBX programot [Kótay (1994)] használjuk. Az elérhető pontosság: 3-20 rel. %.

PIGE/DIGE technikák esetében az elemi összetétel meghatározása standardok alkalmazására épül. Pontosság: 3-20 rel. %.

### Röntgenemissziós analitika (X-ray Fluorescence Analysis: XRF[A])

Ennél a módszernél a mintában lévő atomokat röntgensugárzással gerjesztjük és — hasonlóan a PIXE technikánál leírtakkal — a mintából kilépő karakterisztikus röntgensugárzást detektáljuk. Analitikai vizsgálatokra laboratóriumunkban röntgensöves gerjesztő rendszert fejlesztettünk ki, amely alkalmas mind a főalkotók, mind a nyomelemek hatékony mérésére. A besugárzott mintafelület a primer sugárzás kollimálásával 1-30  $\text{mm}^2$  között változtatható.

Az XRF technika különösen a közepes és nagyrendszámú elemek kimutatásánál előnyös. Az információs mélység ugyanis ezekre az elemekre lényegesen nagyobb, mint az IBA technikák esetében, a „kemény” röntgensugárzás ( $>10 \text{ keV}$ ) relatíve nagy áthatoló képessége miatt. Ez akár a néhány millimétert is elérheti könnyű mátrixban (pl.: szerves anyagok, kőzetek, üvegek) így az XRF felületi hatásokra kevésbé érzékeny mint az IBA módszerek.

Kvantitatív analitikai célra a Nemzetközi Atomenergia Ügynökség által forgalmazott AXIL programcsomagot alkalmazzuk. A koncentráció meghatározása tiszta fémek és ismert összetételű vegyületek mérési adataihoz való viszonyítással történik, az ún. „érzékenység-kalibráció” módszerének segítségével. A mérési adatok pontossága 3-10 rel. %.

### Mintaelőkészítés

Az ismertetett módszerek gyakorlatilag roncsolásmentesnek tekinthetők, mivel a mérési feltételek gondos megválasztásával a mintában károsodás nem következik be. Fontosnak tartjuk azonban megemlíteni, hogy az analitikai probléma

jellegétől függően szükség lehet minta-előkészítésre vagy mintavételre is. Ilyen esetek fordulhatnak elő régészeti tárgyak vizsgálatánál, mivel a felület összetétele gyártástechnikai / korróziós effektusok és/vagy környezeti hatások miatt lényegesen eltérhet a térfogati koncentráció (a tárgy belsejében mérhető) értékektől. Ezért szükségessé válhat a felületi réteg eltávolítása, a felület felpolírozása vagy a mélyebb rétegekből való mintavétel, különösen abban az esetben, amikor könnyű ( $Z < 20$ ) elemek kvantitatív vizsgálatára is igény van. Hangsúlyozzuk, hogy a pásztázó nukleáris mikroszonda kedvező tulajdonságainak köszönhetően, minimális mértékű beavatkozás is elegendő, mivel a PNM-mel már mikroszkópikus méretű anyagmennyiségek, illetve felületek ( $< 100 \mu\text{m}$ ) is elemezhetők.

### Módszertani összefoglalás

Laboratóriumunk műszereinek a fentiekől részletesebb ismertetése publikációinkban valamint az ATOMKI honlapján <http://www.atomki.hu/atomki/VdG/iba.html> megtalálható. Az áttekinthetőség érdekében, az ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek legfontosabb jellemzőit az **1. táblázat**ban összefoglalva közöljük.

### Analitikai alkalmazások

Az IBA módszerekben rejlő lehetőségek szemléltetésére korábbi vizsgálatainkból választottunk ki néhány eredményt:

#### Kerámiák

A kerámiák a mesterségesen előállított anyagok közül a legrégebbi keletűek. Az ember, a prehisztórikus időktől kezdve, a hétköznapi élet számos területén használja őket. Az ásatáson előkerülő darabok ezért fontos kiegészítő adatokat szolgáltatnak az adott kor társadalmi-gazdasági viszonyait illetően is. A származási hely, a készítés idejének és módjának meghatározása segítséget nyújthat a kereskedelmi kapcsolatok feltárásában és műhelyek azonosításában.

Az IBA technikák közvetlenül a mikrostruktúrára és -összetételre vonatkozóan szolgáltatnak adatokat, amiből a felhasznált nyersanyagokra, a készítés-technikára, valamint a környezeti hatásokra következtethetünk. Ezen jellemzők szerint csoportosítva a mintákat, lehetőség nyílik műhelyek, módszerek és korok meghatározására is.

**1. táblázat** - Ionnyaláb és röntgenanalitikai módszerek legfontosabb jellemzői. \*A detektálási küszöbértékek függnek mind a minta összetételétől (mátrix), mind a kísérleti feltételektől (pl. gerjesztési és detektálási viszonyok). A feltüntetett adatok olyan tipikus értékeknek tekinthetők, amelyek a közölt, komplementer analitikai módszerek valamelyikével, pásztázó nukleáris mikroszondában is elérhetők [Elekes et al. (1999, 2002), Sziki et al. (2002, 2004), Uzonyi et al. (2001)].

	IBA technikák	XRF
Detektálható elemek	PIXE, RBS: B-U NRA/PIGE/DIGE: Li-S	Na-U
Detektálási küszöbértékek* [ $\mu\text{g/g}$ ]	B: $< 5$ ; Li-Al: $\sim 100$ Si-Ca: $\sim 100-30$ Sc-tól: $\sim 30-1$ REE: $\sim 10-100$	Na-Ca: $\sim 100-30$ Sc-tól: $\sim 30-1$ REE: $\sim 10-100$
Érzékenység a rendszám szerint	PIXE: csökken RBS: növekszik PIGE nem egyenletesen csökken (Li, F, Na nagy) DIGE nem egyenletesen csökken (C, N, O nagy) NRA: nem egyenletesen csökken (B nagy)	növekszik
Információs mélység energia szerint	1-40 $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$ -5 mm
Mélységi feloldás	RBS, PIGE: 10-50 nm	—
Laterális feloldás	$< 2 \times 2 \mu\text{m}^2$	$\varnothing$ 1-6 mm
Kvantitatív analízis	PIXE: standard nélkül PIGE/DIGE/NRA: standardok RBS: standard nélkül	standardok
Analitikai pontosság	3-10 (nyomelemek: 20) rel. %	
Tipikus mérési idő	300 s (főalkotók)- 3600 s (nyomelemek)	

Első ilyen jellegű munkánkban, egy jól ismert magyarországi régészeti lelőhelyről (Vörs-Máriaasszonysziget, Kis-Balaton) származó kerámiatöredékeket analizáltunk PIXE módszerrel [Elekes et al. (2001)]. Kimutattuk, hogy a korai neolitikumtól a késő bronzkorig terjedő időszakban készített kerámiák készítés-technikájában, a korai rézkortól kezdődően következett be változás.

Az addig használt adalékanyagok (*kalcit* /CaCO<sub>3</sub>/, *hematit* /Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/, *kvarc* /SiO<sub>2</sub>/, stb.) mellett réz tartalmú ásványt (valószínűleg *kalkopiritet* /CuFeS<sub>2</sub>/) kezdtek alkalmazni.

Vizsgálatainkból az is kiderült, hogy — elemarányok alapján (P/Sr, V/Sr, Rb/Sr) — a különböző kultúrákból származó anyagok (Starčevo és Kostolac vs. Kisapostag és Lengyel) elkülöníthetők.

Egy másik munkánkban [Szíki et al. (2003, 2004)] magyarországi lelőhelyekről (Aggtelek, Balatonfüzfő-Papkeszi, Kup, Vörs) származó, mészbetétes kerámiákat vizsgáltunk, a középkőkorszaktól kezdődően a korai vaskorig terjedő időszakból. Megállapítottuk, hogy a díszítésre használt anyag összetétele jellemző a minta származási helyére. Elemi összetétel alapján nagy valószínűséggel állítható, hogy a balatonfüzfi leleteknél *mészke-örleményt* (CaCO<sub>3</sub>), a vörsi és kupi mintákban *csontörleményt* (főösszetevők: C, N, P és Ca), míg az aggtelekiben *agyagot* (főösszetevők: Al, Si és Fe) alkalmaztak.

## Üvegek

Az analitikai vizsgálatok célkitűzései között szerepel a származási hely, a műhelykörök azonosítása, az alapanyagok kereskedelmi útvonalainak feltérképezése, az eredetiség megállapítása.

**Kereskedelmi útvonalak** megállapítása céljából, a középkorban Európa-szerte használt, kobalt tartalmú kéküvegek elemi összetételét vizsgáltuk az Orléans-i CNRS Centre Ernest Babelon laboratóriummal együttműködésben [Gratuze et al. (2000), (2002)]. Franciaországi és magyarországi üvegtöredékek PIXE és LA-ICP-MS tömegspektrometriai (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: LA-ICP-MS) elemzésével kimutattuk, hogy a kobalt ércék származási helyükre jellemző nyomelem-arányokkal rendelkeznek. Így négy különböző érlelőhelyet sikerült beazonosítani, melyeket jellemzően egymást követő időszakokban használtak: Közel-Kelet (XII. századig), Freiberg (XIII-XV. század), Erzgebirge (XV-XVI. század) és Schneeberg (XV. század vége-XVIII. század).

**Eredetiség megállapítására**, valamint az atmoszférán végzett PIXE és PIGE analízisek kiegészítő voltára példa az újkori és az azt megelőző korokból származó üvegtárgyak elkülönítése börtartalmuk vizsgálatával. A római kultúra és művészet iránt megmutatkozó érdeklődés hatására a XVII. és a XVIII. században hatalmas mennyiségű klasszicizáló stílusú műtárgyat, vagy pontos utánzatot készítettek. Ezek a

múzeumokban gyakran az eredetiekkel összekeveredve találhatók, és megkülönböztetésüket nagyon megnehezíti tökéletes kivitelezésük. Ide sorolandók az üvegpaszta gyűrűkövek. A PIXE és PIGE módszerrel meghatározott elemi összetétel alapján egyértelmű különbséget lehet tenni az eredeti műtárgyak és az utánzatok között. A különbségtételnél fontos szerepet játszik, hogy éppen a XVII-XVIII. századtól kezdték alkalmazni az üvegyártásnál a bóraxot mint adalékanyagot. Azt, hogy az üveg tartalmaz-e bört, a PIGE módszerrel lehetett egyszerűen kimutatni [Borbély-Kiss et al. (1996)]. Érdemes megemlíteni, hogy barokk üvegek börtartalmát prompt gamma aktivációs analízissel (PGAA) is vizsgálták hazai szerzők, hasonló céllal [Kasztovszky et al. (2005)]. Bört mérésére a fentiekén kívül más roncsolásmentes módszert nem ismerünk.

## Fémek

Mindenekelőtt utalunk a késő bronzkori féműtárgyak témakörben folyó kutatásainkra és a jelen kötetben megjelenő előzetes eredményekre [Sánta & Uzonyi (2007)]. A célkitűzések hasonlóak a fentebb megfogalmazottakkal: származási hely, műhelykörök azonosítása, az alapanyagok kereskedelmi útvonalainak feltérképezése, eredetiség megállapítása.

Nemzetközi együttműködésre (ATOMKI - bukaresti Institutul de Fizică și Inginerie Nucleară - Magyar Nemzeti Múzeum) példa a dyrrhachiumi ezüstpénzek vizsgálata. Az illyriai görög városok (Apollonia és Dyrrhachium) által az időszámításunk előtti I. és II. században kibocsátott ezüst drachmák fellelhetők a Kárpát-medencében és a Balkán-félszigeten egyaránt. Ezért régészeti szempontból fontosnak tartottuk a különböző országokban található leletek összehasonlítását. Kimutattuk, hogy az ezüst drachmák minősége a kezdeti ~98% ezüst (Ag) tartalomról 70-90%-ra romlott az i.e. első század közepére. Ez a pénzelértéktelenedés feltételezhetően a Pompeius és Caesar közötti polgárháborús időszaknak tulajdonítható. Sikerült megoldani az egykori utánzatok elkülönítését is azok magas ón tartalma alapján [Uzonyi et al. (2000)].

## Összefoglalás

Az ionnyalábok és röntgensugárzás alkalmazásán alapuló roncsolásmentes analitikai módszerek jelentőségét jól érzékelteti az a tény, hogy azokat több színvonalas COST kiadványban népszerűsítették a muzeológusok körében [ld. pl. a hivatkozásokban szereplő COST kiadványokat]. Ezen módszerekkel tanulmányozható valamely tárgy elemi összetétele, mikrostruktúrája, felületi korróziós állapota stb., így régészeti/történeti szempontból fontos kérdések megválaszolását segítheti elő.

Laboratóriumunk eszközparkja lehetőséget teremt számos kulturális örökségünk megóvásával kapcsolatos probléma megoldására, pl. művészeti

alkotások és régészeti leletek eredetének, eredetiségének meghatározására, az alkalmazandó konzerválási technika megállapítására stb. Fontosnak tartjuk megemlíteni, hogy a muzeológusok által megfogalmazott kérdések megválaszolása általában nem egyszerűsíthető le pusztán mérés technikai problémára. Legtöbbször interdiszciplináris, koordinált kutatások indítására, a különböző szakterületek képviselőinek tartós együttműködésére van szükség. Ez a nyugat-európai országokban már a gyakorlat szintjén van. Ezért csoportunk célul tűzte ki az archeometriai vizsgálatok kiteljesítését néhány, ionnyaláb analitikai és XRF technikákkal kiválóan tanulmányozható területen, pl.: kerámiák, üvegek és fémek.

### Köszönetnyilvánítás

Köszönet illeti a Gazdaságfejlesztési Operatív Program (GVOP-3.2.1.-2004-04-0402/3.0)-ot amelynek támogatása lehetővé tette, hogy az ATOMKI Ionnyaláb Analitikai Laboratóriuma korszerűsödjön, és alkalmassá váljon külső megrendelők, együttműködő partnerek nagyszámú analitikai igényének kielégítésére.

A szerző köszönetet mond Prof. Dr. Kiss Árpád Zoltánnak, az archeometriai vizsgálatok elindításához nyújtott segítségével és a cikk megírása kapcsán adott értékes tanácsaiért.

### Irodalomjegyzék

BIRÓ, K.T., ELEKES, Z. & GRATUZE, B. (2000): Ion beam analyses of artefacts from the Bodrogkeresztúr-Henye lithic assemblage. In: DOBOSI ed., *Bodrogkeresztúr-Henye (NE-Hungary) Upper Palaeolithic Site*, Budapest, Printing House of the Hungarian National Museum, 2000, ISBN: 963 9046 450, p. 241.

BORBÉLY-KISS, I., KOLTAY, E., LÁSZLÓ, S., SZABÓ, GY. & ZOLNAI, L. (1985): Experimental and theoretical calibration of a PIXE setup for K and L X-rays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **12**: 496-504.

BORBÉLY-KISS, I., FÜLÖP, ZS., GESZTELYI, T., KISS, Á.Z., KOLTAY, E. & SZABÓ, GY. (1994): The PIXE-PIGE method for the classification of late Roman glass sealings, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **85**: 836-839.

BORBÉLY-KISS, I., GESZTELYI, T., ELEKES, Z., RAJTA, I., KOLTAY, E. & KISS, Á.Z. (1996): Investigation of classical ring-stones and their imitations. In: *Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Non-Destructive Testing. Microanalytical Methods and Environmental Evaluation for Study and Conservation of Works of Art. ART'96*. Budapest, Hungary, September 24-28, 1996. Budapest, p.132.

ELEKES, Z., KISS, Á.Z., GYÜRKY, GY., SOMORJAI, E. & UZONYI, I. (1999): Application of a Clover-Ge-BGO detector system for PIGE measurements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **158**: 209-213.

ELEKES, Z., BIRÓ, K.T., UZONYI, I., RAJTA, I. & KISS, Á.Z. (2000): Geochemical analysis of radiolarite samples from the Carpathian basin. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **170**: 501-514.

ELEKES, Z., BIRÓ, K.T., UZONYI, I., SIMON, A. & KISS, Á.Z. (2001): Analysis of Prehistoric Pottery Finds from the Balaton Region, Hungary. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **181**: 670-674.

ELEKES, Z., SZŐÖR, GY., KISS, Á.Z., RÓZSA, P., SIMON, A., UZONYI, I. & SIMULÁK, J. (2002): Deuteron induced gamma-ray emission method applied at a nuclear microprobe for carbon and oxygen content measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **190**: 291-295.

ENDRÓDI, A., REMÉNYI, L., BARADÁCS, E., UZONYI, I., KISS, Á.Z., MONTERO, I. & ROVIRA, S. (2003): Technical study of Beaker metallurgy in Hungary. In: *Proceedings of Archaeometallurgy in Europe*. Milan, Italy, 24-26 Sept., 2003. Associazione Italiana di Metallurgia, Milan, p. 29.

GRATUZE, B., UZONYI, I., ELEKES, Z., KISS, Á.Z. & MESTER, E. (2000): Cobalt-blue glass pigment trade in Europe during medieval times. In: G. Demortier and A. Adriaens: Ion beam study of art and archaeological objects. *A contribution by members of the COST G1 Action. Office for Official Publications of the European Communities*. (ISBN 92-828-7652-7), Luxembourg, pp. 50-53.

GRATUZE, B., UZONYI, I., ELEKES, Z., KISS, Á.Z. & MESTER, E. (2002): A study of Hungarian medieval glass composition: Preliminary results. In: JEREM, E. and BIRÓ, K.T. eds.: *Archaeometry 98. Proceedings of the 31<sup>st</sup> Symposium*. Budapest, Hungary, April 26 - May 3, 1998. Archaeopress (Archaeolingua. Central European Series 1) (*BAR International Series* **1043 (II)**), Oxford, pp. 565-572.

KASZTOVSZKY, ZS., KUNICKI-GOLDFINGER, J.J., DZIERŻANOWSKI P., NAWROLSKA, G., & WAWRZYNIAK, P. (2005): Történelmi üvegek roncsolásmentes vizsgálata prompt gamma aktivációs analízissel és elektronmikroszondával. *Archeometriai Műhely* **2005/1**: 48-57.

KISS, Á.Z., KOLTAY, E., NYAKÓ, B.M., SOMORJAI, E., ANTTILA, A. & RÄISÄNEN, J. (1985): Measurements of relative thick target yields for PIGE analysis on light elements in the proton energy interval 2.4 - 4.2 MeV. *Journal of Radioanalytical Chemistry, Articles* **89**: 89-123.

- KISS, Á.Z., BIRON, I., CALLIGARO, T. & SALOMON, J. (1994): Thick target yields of deuteron induced gamma-ray emission from light elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **85**: 118-122.
- KOLTAY, E. (1974): Az ATOMKI új gyorsító laboratóriuma. Eredmények és perspektívák. *Fizikai Szemle* **24**: 134.
- KÓTAI, E. (1994): Computer methods for analysis and simulation of RBS and ERDA spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **85**: 588-596.
- KÖLTŐ, L. & KIS-VARGA, M. (1981): Röntgenemissziós analízis későavarkori bronztárgyakon. *Iparrégészet* (Magyar Tudományos Akadémia Veszprémi Akadémiai Bizottságának kiadványa), VEAB Értesítő 1, p.165.
- RAJTA, I., BORBÉLY-KISS, I., MÓRIK, GY., BARTHA, L., KOLTAY, E. & KISS, Á.Z. (1996): The new ATOMKI scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **109**: 148-153.
- RAJTA, I., ONTALBA, M.A, KOLTAY, E. & KISS, Á.Z. (1997): Study of white lead paint layers by the Debrecen nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **130**: 315-319.
- REMÉNYI, L., ENDRÓDI, A., BARADÁCS, E., KISS, Á.Z., UZONYI, I., MONTERO, I. & ROVIRA, S. (2006): Possible links between Hungarian and Spanish Beaker metallurgy. In: A. Denker et al.: *COST Action G8: Non-destructive testing and analysis of museum objects*. Fraunhofer IRB Verlag, 2006, ISBN-10: 3-8167-7178-5, P.O. Box 80 04 69, D-70504 Stuttgart, pp. 17-24.
- SÁNTA, G. & UZONYI, I. (2007): A halomsíros kultúra néhány dél-alföldi bronztárgyának analitikai vizsgálata. Ebben a kötetben.
- SIMON, A., PÁSZTI, F., UZONYI, I., MANUABA, A. & KISS, Á.Z. (1998): Application of grazing exit angle in RBS microprobe measurements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **136**: 350-356.
- SZÍKI, G.Á., ELEKES, Z., UZONYI, I. & KISS, Á.Z. (2002): On the determination of nitrogen in carbon matrix by deuteron induced gamma-ray emission technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **190**: 714-717.
- SZÍKI, G.Á., BIRÓ, K.T., UZONYI, I., DOBOS, E. & KISS, Á.Z. (2003): Investigation of incruusted pottery found in the territory of Hungary by micro-PIXE method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **210**: 478-482.
- SZÍKI, G.Á., DOBOS, E., KERTÉSZ, ZS., SZIKSZAI, Z., UZONYI, I. & KISS, Á.Z. (2004): A PIN detector array for the determination of boron using nuclear reaction analysis at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **219**: 420-424.
- SZÍKI, G.Á., UZONYI, I., DOBOS, E., RAJTA, I., BIRÓ, K.T., NAGY, S. & KISS, Á.Z. (2004): A new micro-DIGE set-up for the analysis of light elements. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **219**: 508-513.
- SZÍKI, G.Á., SIMON, A., SZIKSZAI, Z., KERTÉSZ, ZS. & DOBOS, E. (2006): Gamma ray production cross-sections of deuteron induced nuclear reactions for light element analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* **251**: 343-351.
- UZONYI, I., BUGOI, R., SASIANU, A., KISS, Á.Z., CONSTANTINESCU, B. & TORBÁGYI, M. (2000): Characterization of Dyrhachium silver coins by micro-PIXE method. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **161-163**: 748-752.
- UZONYI, I., RAJTA, I., BARTHA, L., KISS, Á.Z. & NAGY, A. (2001): Realization of the simultaneous micro-PIXE analysis of heavy and light elements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **181**: 193-198.
- UZONYI, I. & SZABÓ, GY. (2005): PIXEKLIM-TPI - a software package for quantitative elemental imaging with nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **231**: 156-161.