

# MÜKÉNÉI ÜVEGEK KORRÓZIÓJÁNAK ÉS EREDETÉNEK VIZSGÁLATA SEM-EDS, XRF ÉS PGAA MÓDSZEREKKEL

## AN ALTERATION AND PROVENANCE STUDY OF MYCENAEAN GLASS OBJECTS USING NEUTRON-BEAM AND X-RAY METHODS

NIKOLAOS ZACHARIAS<sup>1</sup>, MARIA KAPAROU<sup>1,2</sup>, KASZTOVSZKY ZSOLT<sup>3</sup>, MARÓTI  
BOGLÁRKA<sup>3</sup>, KONSTANTINOS BELTSIOS<sup>4</sup>, JOANNE MURPHY<sup>5</sup>, VASILIKE  
KANTARELOU<sup>6</sup>, ANDREAS GERMANOS KARYDAS<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Laboratory of Archaeometry, Department of History, Archaeology and Cultural Resources Management,  
University of Peloponnese, Old Camp, 24100 Kalamata, Greece

<sup>2</sup>Laboratory of Archaeometry, Institute of Materials Science, N. C. S. R. Demokritos, 15310 Ag. Paraskevi,  
Attiki, Greece

<sup>3</sup>MTA Energiatudományi Kutatóközpont 1121 Budapest Konkoly Thege 29-33

<sup>4</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110 Ioannina, Greece

<sup>5</sup>Department of Classical Studies, University of North Carolina Greensboro, NC, USA

<sup>6</sup>Institute of Nuclear Physics, NCSR Demokritos, 15310 Ag. Paraskevi, Attiki, Greece

<sup>7</sup>Nuclear Spectrometry and Applications Laboratory (NSAL), Physics Section, IAEA Laboratories, A-2444,  
Seibersdorf, Austria

E-mail: [kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu](mailto:kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu)

### **Abstract**

*The aims of this study were to characterize corrosion effects on Mycenaean glass objects and their implications for provenance studies. Investigations of archaeological glass collections from Greek 16th -13th c. B. C. Late Bronze Age sites in North-East Peloponnese, Palaia Epidavros and Ancient Asine in the Argolid and from Pylos in Messenia, South Peloponnese have been performed. The study was prompted by specific archaeological questions: whether the glass artifacts were imported as ingots and/or previously shaped materials via exchange routes or they were produced in local glassmaking workshops.*

*Optical microscopy was employed for an initial morphological examination, followed by Scanning Electron Microscopy coupled with an Energy Dispersive Analyser (SEM-EDS) and by X-ray Fluorescence (XRF) Analysis. The general trend was found to be in agreement with the existent knowledge about altered glass, that is, severe alkaline, alkaline earths and silica deviations. For the bulk analytical examination, Prompt Gamma Activation Analysis was applied. Based on the bulk PGAA results, it was possible to differentiate between base glass used for the production of the Argolid samples and that used for the production of the Messene samples. Also, possibly more than one recipes of alkaline source have been used for the production of the Argolid samples.*

### **Kivonat**

*A módszertani tanulmányban a korrózió összetélt módosító hatását vizsgáltuk mükénéi üvegtárgyakon. Késő bronzkori (Kr. e. 16-13. sz.), a Peloponnészoszi-félszigetről, az argoliszi Palaia Epidavrosból, Aszinéből és a messzéniai Püloszből származó leleteket vizsgáltunk. A vizsgálatok célja annak megállapítása volt, hogy a leletek mállottsága ellenére lehet-e az eredetükre (provenienciára) vonatkozó megállapításokat tenni a rendelkezésre álló analitikai módszerek alkalmazásával. Első lépésként LED optikai mikroszkóppal általános morfológiai vizsgálatokat végeztünk, majd SEM-EDS mérésekkel tanulmányoztuk egy-egy minta mikroszerkezetét és elemösszetételének térbeli változását. A teljes minta átlagos elemösszetélt PGAA módszerrel határoztuk meg. Az irodalmi adatokkal összehangban, a korrodált részek alkálifém-, alkáliföldfém- és szilíciumtartalma eltért az ép üvegtől. A teljes mintára jellemző PGAA eredmények alapján meg tudtuk különböztetni az Argoliszból és a Messzéniaiból származó mintákat leletek gyártásához használt különböző nyersüveg alapanyagokat, valamint az előbbieket esetében a különböző receptek szerint készült adalék alkáli összetevőket.*

KEYWORDS: BRONZE AGE, MYCENEA, GLASS, CORROSION, PROVENANCE, SEM-EDS, PGAA, XRF

KULCSSZAVAK: BRONZKOR, MÜKÉNÉ, ÜVEG, EREDETVIZSGÁLAT, KORRÓZIÓ, SEM-EDS, PGAA, XRF

## Bevezetés

Bár az üveg általában tartós anyag, a szabad szemmel gyakran észrevehetetlen korróziójuk gyakori jelenség. Ismert, hogy számos körülmény befolyásolja az üvegek korrózióját (Hench & Clark, 1978; Newton & Davison, 1989; Zacharias & Oikonomou, 2010). Összetételük megváltozik a betemetődés idejétől, és a környezet kémijától függően. A talaj víztartalmának változása ugyanis az oxidatív-reduktív környezet periodikus változását okozza. Ezen túlmenően, a hőmérséklet, a talaj sótartalma, savassága, a korróziós réteg pillanatnyi vastagsága és a mikrobiológiai környezet szintén befolyásolják a korrózió menetét (Jackson et al., 2012). Következésképpen, csak igen kevés régészeti üvegtárgy tartózkodási körülményei ideálisak, többségük esetében a korrózió hatása jelentős.

A korrózió során az alkálifém ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ionok és szerkezet módosító ionok egy "kilúgozódnak" (leaching) az üvegből, helyükre a környezet vizéből  $\text{H}^+$  ionok kerülnek. A korrodált üvegek felszínén a hidratált szilikátok vékony réteget képeznek. Ezek a változások az üveg tömbi összetételében is megmutatkoznak. A mátrix alkálifémekben, klórban és sokszor mangánban elszegényedik, hidrogénben, szilíciumban, alumíniumban és rendszerint vasban dúsul – az eredeti összetételhez képest (Hench & Clark, 1978).

## A vizsgált minták

A Peloponnészoszi-félsziget Mükénéi kultúrájából (Kr. e. 16-13. sz.), az argoliszi Palaia Epidavroszból és a messzéniai Püloszból származó üveg leleteket vizsgáltunk. A lelőhelyeket az **1. ábra** térképén jelöljük. A tárgyak vizsgálatával a régészek arra a kérdésre keresik a választ, hogy a tárgyakat helyi üvegművesek készítették, vagy késztermékként importálták Egyiptomból és Mezopotámiából (Henderson et al., 2010; Walton et al., 2009; Polikreti et al., 2011).

A teljes Palaia Epidavrosz-i leletanyag 40, a püloszi leletanyag 50 üvegtárgyat tartalmaz, többségük kék üveg- és fajanszgyöngy, ill. plakett, melyek a késő bronzkorra (LBaII – LBaIIIb) keltezhetők. A teljes leletanyagból 18 mintát vizsgáltunk PGAA, SEM és XRF módszerekkel is, ezek közül 13 darab mérési eredményeit tárgyaljuk. A SEM-EDX vizsgálatok az athéni Demokritos Intézet Archeometriai Laboratóriumában készültek. A méréseket 25 kV feszültséggel és SUTW Si(Li) detektorral végeztük.

A mintákat előzetesen semmilyen tisztítási vagy konzerválási eljárásnak nem vetettük alá. A minták értéke és törékeny volta miatt különösen ügyeltünk rá, hogy a vizsgálatok ne károsítsák a tárgyakat, ezért választottunk roncsolásmentes módszereket.



**1. ábra:** A vizsgált minták lelőhelyei. 1: Palaia Epidavrosz; 2: Aszine; 3: Pülosz

**Fig. 1. :** Finding places of the investigated objects. 1: Palaia Epidavrosz; 2: Asine; 3: Pylos

A 13 minta főbb jellemzőit, fényképét és közülük 4 mikroszkópos felvételét az **1. táblázat**ban mutatjuk be.

## Vizsgálati módszerek

A vizsgálatokra alkalmazott kísérleti eszközök a következők voltak: i-Scope-Moritex típusú LED optikai mikroszkóp (OM), Inspect FEI típusú Scanning Elektronmikroszkóp EDS feltétellel (SEM-EDX), hordozható XRF-készülék és prompt-gamma aktivációs analitikai (PGAA) berendezés.


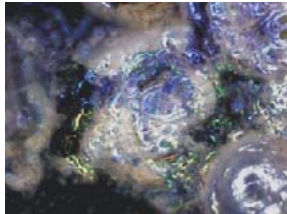

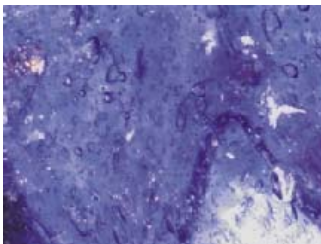



### SEM-EDX

A SEM-EDX vizsgálatokat 25 kV feszültséggel és SUTW Si(Li) detektorral végeztük. A Palaia Epidavrosz-i mintákon polírozott felületeket alakítottunk ki a SEM-EDS vizsgálatához. A többi esetben – ahol a polírozás nem volt megengedett – a mintákat ultrahangos fürdőben tisztítottuk, a hagyományos szénbevonat helyett vékony, eltávolítható szénszalagot vittünk fel a mintára, amely jobban követi a minta felületének mikrotopográfiáját. A szénréteg eltávolítás után nem hagyott nyomot a mintán. A mátrix-hatás kiküszöbölésére egy belső korrekciós programot (ZAF) használtunk (Goldstein et al., 2003), ezért sztenderd minták mérésére nem volt szükség.

### PGAA




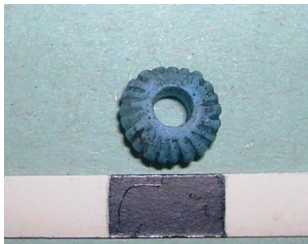

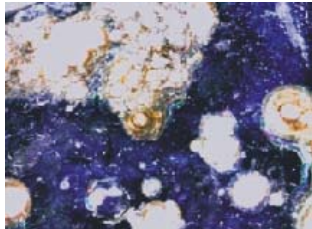

A prompt-gamma aktivációs analitikai (PGAA) vizsgálatokat a Budapesti Kutatóreaktor  $10^8 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  termikus ekvivalens intenzitású hidegneutronnyalábjában végeztük. Mivel a neutronok több cm mélyen behatolnak a mintába, a vizsgálat a „bevilágított” térfogatról átlagos összetételi adatot szolgáltat. A módszer részletes leírását a (Révay & Belgya 2004, Szentmiklósi et al., 2010) cikkekben ismertetjük.

**1. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták fényképe, leírása és néhányuk mikroszkópos felvétele**Table 1. :** Macroscopic photo, description and some microscopic photos of the objects investigated with PGAA

Minta jele	Leírás	Fénykép	Mikroszkópos felvétel
PE32	átlátszó, sötétkék		
PE33	átlátszó, sötétkék		
PE37	opak, világoskék gyöngy		
PE21	sötétkék plakett		
PE22	sötétkék plakett		

## 1. táblázat, folyt.

Table 1., cont.

Minta jele	leírás	fénykép	Mikroszkópos felvétel
P1	sötétkék rozetta		
PE24	sötétkék levél alakú plakett		
AA1	világoskék gyöngy (fajansz)		
PE26	sötétkék levél alakú plakett		
PE15	opak, középkék, spirális		

**1. táblázat, folyt.****Table 1., cont.**

Minta jele	leírás	fénykép	Mikroszkópos felvétel
P27	opak, középkék, hosszúakás gyöngy		
PE13	világoskék, bikonvex gyöngy		
P28	opak, kék, "sokszemű" gyöngy		

A mérések során 2×2 cm átmérőjű neutronnyalábot használtunk, amely a teljes mintát "bevilágította". A besugárzási/mérési időt a minta tömegétől függően 2300s és 12000s között változtattuk, így elértük a számunkra fontos fő- és nyomelemek megbízható kimutatásához szükséges beütésszámot. Fontos megjegyezni, hogy a PGAA átlagos térfogati ("bulk") információt ad a mintáról, kiküszöböl, ill. nem képes elkülöníteni a felületi inhomogenitások (pld. korrózió, mállás) járulékát az összetételben.

**Hordozható XRF**

A röntgenfluoreszcens vizsgálatokat Rh-anódos, Be-végablakos, hordozható készülékkel végeztük. A gerjesztő nyaláb mérete a vizsgált felületen 3 mm volt. A berendezés technikai jellemzői: 50 W teljesítmény, 50 kV gerjesztő feszültség, 75µm vastag Be-végablak, Si-PiN diódás detektor (XR-100CR, Amptek Inc. gyártmányú), 165 eV felbontás a Mn K $\alpha$  vonalára. A Z>20 rendszámú nyomelemek mérését szűrte, nagyenergiás gerjesztési módban végeztük (Sokaras et al 2009, Karydas 2007). A készülék kalibrálásához NIST 620, NIST 621 és NIST 614 sztenderdeket

használtunk. A spektrumok kiértékelését WinQxas programcsomaggal végeztük.

**Eredmények****LED-OM és SEM-EDS**

A mikroszkópos vizsgálatok hasznos információkat szolgáltatottak a minták egyes fázisairól, segítségükkel különböző korróziós folyamatok okozta elváltozásokat azonosítottunk. A minták többségénél megfigyelhető volt mikrométerű gödrök jelenléte, amelyeknél az ép anyag körül 1-2 mm-es – előrehaladottabb korrózió esetén >3 mm-es – koncentrikus korróziós rétegek alakultak ki (**1. táblázat**). A PE33 minta képen kis légbuborékok figyelhetők meg, amelyek a gyártás (olvasztás) során felszabadult gázokra utalnak.

A SEM elemzések során a mintákat felváltva másodlagos kibocsátási (SEI) és visszaszórási (BSE) üzemmódban vizsgáltuk, az összetételre, ill. a mikromorfológiára vonatkozó információ érdekében. A SEM-EDS-szel végzett összetétel mérések eredményeit a **2. táblázat**ban foglaltuk össze.

**2. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták PGAA-, SEM-EDS és XRF mérési eredményei. A koncentráció adatok tömeg%-ban értendők. A kerekítés mértéke mutatja az értékek pontosságát. A „<k. h. ” jelentése: kimutatási határ alatti, "N.m." jelentése: nem mérhető, "N.a." jelentése: nincs adat.

**Table 2. :** PGAA-, SEM-EDS and XRF results for the investigated samples. Concentration data are given in mass%. The values are rounded according to their precision. "<k.h." stands for lower than the detection limit, "N.m." stands for not measurable, whereas "N.a." stands for no data available.

	PE32	átlátszó, sötétkék		PE33	átlátszó, sötétkék		PE37	opak, világoskék gyöngy	
	PGAA	SEM	XRF	PGAA	SEM	XRF	PGAA	SEM	XRF
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,41	N. m.	N. m.	0,48	N. m.	N. m.	1,11	N. m.	N. m.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	15,7	16,6	22	18,3	17,0	22	18,0	19,7	20
<b>MgO</b>	3,78	3,77	3	4,27	3,72	3	4,05	3,09	3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,45	2,68	2	2,13	2,49	2	2,17	1,64	1
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64,4	64,2	21	62,8	63,9	65	63,4	65,2	72
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,20	1,56	0,57	1,43	1,36	0,18	1,41	0,95	0,27
<b>CaO</b>	7,12	8,42	47	8,06	8,16	2,3	7,99	5,68	1,5
<b>SO<sub>4</sub></b>	< k. h.	0,64	0,53	< k. h.	0,48	< k. h.	< k. h.	0,58	0,064
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	< k. h.	< k. h.	0,010	< k. h.	0,09	0,013	< k. h.	0,09	0,018
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	0,040	< k. h.	0,25	0,041	< k. h.	< k. h.	0,0035
<b>PbO</b>	< k. h.	< k. h.	0,0061	< k. h.	< k. h.	0,0034	< k. h.	< k. h.	0,0031
<b>SnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,132	0,21	0,69	0,122	0,32	0,33	0,113	0,26	0,13
<b>MnO</b>	0,183	0,19	0,039	0,169	0,20	0,0069	0,166	0,22	0,028
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,805	0,85	0,34	0,763	0,82	1,3	0,724	0,5	0,49
<b>CoO</b>	0,0736	< k. h.	< k. h.	0,0854	0,12	0,0015	0,0847	0,16	< k. h.
<b>NiO</b>	0,071	< k. h.	< k. h.	0,068	0,17	< k. h.	0,085	0,19	< k. h.
<b>CuO</b>	0,097	0,52	0,049	0,095	0,32	0,065	0,11	0,21	0,29
<b>SbO<sub>2</sub></b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>B</b>	0,00878	< k. h.	< k. h.	0,00955	< k. h.	< k. h.	0,00929	< k. h.	< k. h.
<b>F</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>P</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>S</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,21	< k. h.	0,22	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>Cl</b>	0,599	0,86	0,429	0,610	0,78	0,17	0,623	1,35	0,13
<b>Sm</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>Gd</b>	0,00015	< k. h.	< k. h.	0,00017	< k. h.	< k. h.	0,00019	< k. h.	< k. h.
<b>Zr</b>	< k. h.	< k. h.	0,0045	< k. h.	< k. h.	0,0069	< k. h.	< k. h.	0,0015
<b>Br</b>	< k. h.	< k. h.	0,0005	< k. h.	< k. h.	0,0004	< k. h.	< k. h.	0,0037
<b>Sr</b>	< k. h.	< k. h.	0,064	< k. h.	< k. h.	0,054	< k. h.	< k. h.	0,0395
<b>Y</b>	< k. h.	< k. h.	0,0013	< k. h.	< k. h.	0,0014	< k. h.	< k. h.	0,0006
<b>Rb</b>	< k. h.	< k. h.	0,0008	< k. h.	< k. h.	0,0008	< k. h.	< k. h.	0,0011
<b>SUM</b>	<b>99,98</b>			<b>99,66</b>			<b>99,98</b>		

**2. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták PGAA-, SEM-EDS és XRF mérési eredményei, folyt.

**Table 2. :** PGAA-, SEM-EDS and XRF results for the investigated samples., cont.

	<b>PE21</b>	<b>sötétkék plakett</b>		<b>PE22</b>	<b>sötétkék plakett</b>		<b>P1</b>	<b>sötétkék rozetta</b>	
	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	1,60	N. m.	N. m.	2,74	N. m.	N. m.	0,37	N. m.	N. m.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	17,2	18,3	24	16,8	17,3	23	18,2	17,0	17,0
<b>MgO</b>	3,14	3,84	3	2,79	3,78	3	4,07	3,00	3,00
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,12	2,31	2	1,58	1,78	1,0	1,28	1,67	2,00
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66,3	64,8	59	63,6	64,3	63,0	64,3	65,3	68,0
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,82	2,54	1,7	1,76	1,57	1,2	1,55	1,98	1,40
<b>CaO</b>	6,65	6,03	5,7	8,07	8,30	4,0	8,32	6,98	6,40
<b>SO<sub>4</sub></b>	< k. h.	0,68	0,66	< k. h.	0,60	< k. h.	< k. h.	0,64	0,62
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	< k. h.	0,14	< k. h.	< k. h.	0,21	0,4	< k. h.	0,17	< k. h.
<b>ZnO</b>	< k. h.	0,19	0,0362	< k. h.	< k. h.	0,1	< k. h.	0,16	0,08
<b>PbO</b>	< k. h.	< k. h.	0,0049	< k. h.	< k. h.	0,04	< k. h.	< k. h.	0,002
<b>SnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,01	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	< k. h.	0,22	0,1	0,123	0,29	0,1	0,089	0,29	0,12
<b>MnO</b>	0,121	0,17	0,1	0,189	0,26	0,1	0,122	0,21	0,14
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,452	0,71	0,47	0,632	0,613	0,6	0,334	0,74	0,49
<b>CoO</b>	0,0537	0,203	0,0373	0,0902	0,210	0,1	0,044	0,20	0,04
<b>NiO</b>	< k. h.	0,20	< k. h.	< k. h.	0,21	< k. h.	< k. h.	0,18	0,04
<b>CuO</b>	0,218	0,48	0,17	0,26	0,17	0,2	< k. h.	0,28	< k. h.
<b>SbO<sub>2</sub></b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,00001	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>B</b>	0,0104	< k. h.	< k. h.	0,0349	< k. h.	< k. h.	0,0117	< k. h.	< k. h.
<b>F</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>P</b>	< k. h.	0,12	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,20	< k. h.
<b>S</b>	0,20	< k. h.	< k. h.	0,21	< k. h.	< k. h.	0,14	< k. h.	< k. h.
<b>Cl</b>	0,795	< k. h.	0,47	0,700	1,07	0,2	0,922	1,08	0,55
<b>Sm</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>Gd</b>	0,000081	< k. h.	< k. h.	0,00016	< k. h.	< k. h.	0,000076	< k. h.	< k. h.
<b>Zr</b>	< k. h.	< k. h.	0,0042	< k. h.	< k. h.	0,0049	< k. h.	< k. h.	0,0039
<b>Br</b>	< k. h.	< k. h.	0,001	< k. h.	< k. h.	0,001	< k. h.	< k. h.	0,0008
<b>Sr</b>	< k. h.	< k. h.	0,071	< k. h.	< k. h.	0,05	< k. h.	< k. h.	0,096
<b>Y</b>	< k. h.	< k. h.	0,0005	< k. h.	< k. h.	0,001	< k. h.	< k. h.	0,0005
<b>Rb</b>	< k. h.	< k. h.	0,0008	< k. h.	< k. h.	0,001	< k. h.	< k. h.	0,0008
<b>SUM</b>	<b>99,68</b>			<b>99,60</b>			<b>99,76</b>		

**2. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták PGAA-, SEM-EDS és XRF mérési eredményei, folyt.

**Table 2. :** PGAA-, SEM-EDS and XRF results for the investigated samples., cont.

	PE24	sötétkék levél alakú plakett		AA1	világoskék gyöngy (fajansz)		PE26	sötétkék levél alakú plakett	
	PGAA	SEM	XRF	PGAA	SEM	XRF	PGAA	SEM	XRF
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,08	N. m.	N. m.	11,8	N. m.	N. m.	3,35	N. m.	N. m.
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	16,0	15,9	N. a.	0,133	0,51	< k. h.	15,7	18,9	25
<b>MgO</b>	3,52	3,51	N. a.	2,58	0,63	< k. h.	4,07	3,43	3
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,92	2,33	N. a.	1,51	2,21	< k. h.	2,28	2,29	2,3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	64,0	65,0	N. a.	77,4	91,1		64,0	63,5	66
<b>K<sub>2</sub>O</b>	2,27	2,49	N. a.	0,052	< k. h.	0,078	2,13	1,98	0,08
<b>CaO</b>	6,47	6,19	N. a.	5,59	2,46	2,5	6,27	67,4	1,1
<b>SO<sub>4</sub></b>	< k. h.	0,62	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,50	< k. h.	0,60	0,25
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,014	< k. h.	< k. h.	0,015
<b>ZnO</b>	< k. h.	0,18	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,005	< k. h.	< k. h.	0,031
<b>PbO</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,054
<b>SnO</b>	< k. h.	0,18	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,094	0,31	N. a.	0,0711	0,0800	0,14	0,0882	< k. h.	0,22
<b>MnO</b>	0,119	0,24	N. a.	0,0517	< k. h.	0,012	0,131	< k. h.	0,094
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,613	0,725	N. a.	0,769	1,560	0,464	0,655	0,90	0,68
<b>CoO</b>	0,105	0,24	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,101	< k. h.	0,044
<b>NiO</b>	< k. h.	0,19	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,0025	< k. h.	< k. h.	0,17
<b>CuO</b>	0,465	0,54	N. a.	< k. h.	1,47	1,79	0,414	0,39	< k. h.
<b>SbO<sub>2</sub></b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,095
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>B</b>	0,0202	< k. h.	N. a.	0,0005612	< k. h.	< k. h.	0,0191	< k. h.	< k. h.
<b>F</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>P</b>	< k. h.	0,23	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,21	< k. h.
<b>S</b>	0,23	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>Cl</b>	0,758	1,135	N. a.	0,0466	< k. h.	0,284	0,732	0,87	0,039
<b>Sm</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.
<b>Gd</b>	0,00013	< k. h.	N. a.	0,000072	< k. h.	< k. h.	0,00017	< k. h.	< k. h.
<b>Zr</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,0039
<b>Br</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,0009	< k. h.	< k. h.	0,001
<b>Sr</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	0,0106	< k. h.	< k. h.	0,0278
<b>Y</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,0017
<b>Rb</b>	< k. h.	< k. h.	N. a.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,0013
<b>SUM</b>	<b>99,61</b>			<b>100,0</b>			<b>99,96</b>		



**2. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták PGAA-, SEM-EDS és XRF mérési eredményei, folyt.

**Table 2. :** PGAA-, SEM-EDS and XRF results for the investigated samples., cont.

	<b>PE15</b>	<b>opak, középkék, spirális</b>		<b>P27</b>	<b>opak, középkék, hosszúkás gyöngy</b>	
	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	3,35	Nem mérhető	Nem mérhető	0,68	Nem mérhető	Nem mérhető
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	16,6	12,8	< k. h.	12,9	17,7	Nincs adat
<b>MgO</b>	5,19	3,72	< k. h.	3,60	3,20	Nincs adat
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,35	2,29	< k. h.	0,52	0,40	Nincs adat
<b>SiO<sub>2</sub></b>	61,4	59,9	50	65,8	64,1	Nincs adat
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,25	5,12	3	2,57	1,56	Nincs adat
<b>CaO</b>	4,99	8,2	21	9,91	8,58	Nincs adat
<b>SO<sub>4</sub></b>	< k. h.	0,78	2,4	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	< k. h.	0,45	< k. h.	< k. h.	0,90	Nincs adat
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	0,0092	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>PbO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>SnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,0843	0,53	0,8	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>MnO</b>	0,0563	< k. h.	0,52	< k. h.	0,332	Nincs adat
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,654	1,92	6,6	0,306	< k. h.	Nincs adat
<b>CoO</b>	0,122	0,73	0,14	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>NiO</b>	< k. h.	0,61	< k. h.	< k. h.	1,04	Nincs adat
<b>CuO</b>	1,13	1,62	0,51	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>SbO<sub>2</sub></b>	< k. h.	< k. h.	0,069	2,51	< k. h.	Nincs adat
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>B</b>	0,0282	< k. h.	< k. h.	0,00977	< k. h.	Nincs adat
<b>F</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>P</b>	< k. h.	0,13	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>S</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,22	< k. h.	Nincs adat
<b>Cl</b>	0,746	1,29	1,4	0,645	< k. h.	Nincs adat
<b>Sm</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Gd</b>	0,000060	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Zr</b>	< k. h.	< k. h.	0,0058	< k. h.	0,0029	Nincs adat
<b>Br</b>	< k. h.	< k. h.	0,0102	< k. h.	0,0351	Nincs adat
<b>Sr</b>	< k. h.	< k. h.	0,067	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Y</b>	< k. h.	< k. h.	0,0011	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Rb</b>	< k. h.	< k. h.	0,003	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>SUM</b>	<b>99,94</b>			<b>99,65</b>		

**2. táblázat:** A PGAA-val vizsgált minták PGAA-, SEM-EDS és XRF mérési eredményei, folyt.

**Table 2. :** PGAA-, SEM-EDS and XRF results for the investigated samples., cont.

	<b>PE13</b>	<b>világoskék, bikonvex gyöngy</b>		<b>P28</b>	<b>opak, kék, "sokszemű" gyöngy</b>	
	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>	<b>PGAA</b>	<b>SEM</b>	<b>XRF</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	5,94	Nem mérhető	Nem mérhető	2,30	Nem mérhető	Nem mérhető
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	9,98	14,4	14,4	14,6	14,4	Nincs adat
<b>MgO</b>	3,86	4,84	4,84	3,43	3,28	Nincs adat
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1,65	1,48	1,48	1,51		Nincs adat
<b>SiO<sub>2</sub></b>	66,6	66,4	64	67,4	66,7	Nincs adat
<b>K<sub>2</sub>O</b>	1,73	2,67	0,41	2,56	0,51	Nincs adat
<b>CaO</b>	5,014	6,85	3,7	6,40	4,16	Nincs adat
<b>SO<sub>4</sub></b>	< k. h.	0,55	0,08	< k. h.	0,74	Nincs adat
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	< k. h.	0,10	0,0464	< k. h.	0,0287	Nincs adat
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>PbO</b>	< k. h.	< k. h.	0,0184	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>SnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,0771	0,22	0,11	0,0837	0,426	Nincs adat
<b>MnO</b>	0,0440	< k. h.	0,2	0,0344	< k. h.	Nincs adat
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,555	0,53	1,2	0,743	3	Nincs adat
<b>CoO</b>	< k. h.	< k. h.	0,0072	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>NiO</b>	< k. h.	< k. h.	0,88	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>CuO</b>	< k. h.	1,46	< k. h.	< k. h.	0,82	Nincs adat
<b>SbO<sub>2</sub></b>	3,26	< k. h.	2,8	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>ZnO</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,00377	Nincs adat
<b>B</b>	0,00885	< k. h.	< k. h.	0,0076304	< k. h.	Nincs adat
<b>F</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>P</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>S</b>	0,360	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Cl</b>	0,342	0,62	0,0452	0,981	< k. h.	Nincs adat
<b>Sm</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Gd</b>	< k. h.	< k. h.	< k. h.	0,000045	< k. h.	Nincs adat
<b>Zr</b>	< k. h.	< k. h.	0,003	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Br</b>	< k. h.	< k. h.	0,0015	< k. h.	0,00595	Nincs adat
<b>Sr</b>	< k. h.	< k. h.	0,0267	< k. h.	0,051	Nincs adat
<b>Y</b>	< k. h.	< k. h.	0,0009	< k. h.	< k. h.	Nincs adat
<b>Rb</b>	< k. h.	< k. h.	0,0006	< k. h.	0,00144	Nincs adat
<b>SUM</b>	<b>99,44</b>			<b>99,98</b>		

## PGAA

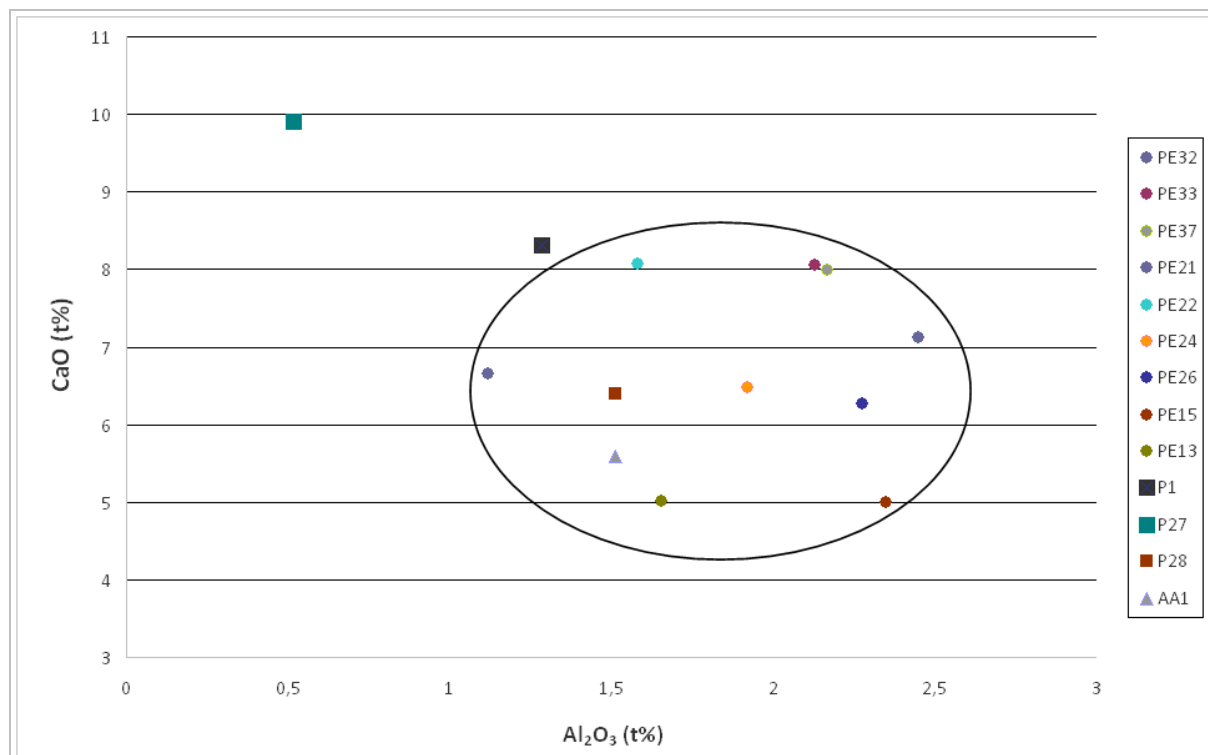
A vizsgált mükénéi üvegekben a  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , főelemeket,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , esetenként  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{SbO}_2$  mellék összetevőket, és B, Cl, Gd, esetenként S és Sm nyomelemeket mértünk PGAA-val (2. táblázat). További, az üvegek provenienciája vizsgálatánál fontos nyomelemek, ú.m. Zr, Br, Sr, Y, Rb, a PGAA kimutatási határánál kisebb mennyiségben fordultak elő. Ezeket a nyomelemeket XRF módszerrel mértük. Egy kivétellel valamennyi vizsgált üveg Na-üvegnek bizonyult, 9,98–18,3 t%  $\text{Na}_2\text{O}$ -tartalommal. A minták  $\text{K}_2\text{O}$ -tartalma 1,52–3,58 t% között változik. A többségtől eltérő összetételű az AA1 jelű világoskék üveggyöngy, amelynek  $\text{Na}_2\text{O}$ -tartalma 0,133 t%,  $\text{K}_2\text{O}$ -tartalma 0,052 t%, továbbá ebben a mintában mértük a legmagasabb  $\text{H}_2\text{O}$ -koncentrációt 11,8 t%. Egyidejűleg a B és Cl mért mennyisége is 1-2 nagyságrenddel kisebbnek adódott, mint a többi mintában. Mindezek a tulajdonságok az AA1 minta erősen mállott állapotát jelzik. A többi minta  $\text{H}_2\text{O}$ -tartalma 0,16 t% és 11,8 t% között változott, a mállottság mértékétől függően.

### Az eredmények értékelése

Az egyes összetevők koncentrációjában mutatkozó eltérések azzal magyarázhatók, hogy míg a PGAA a

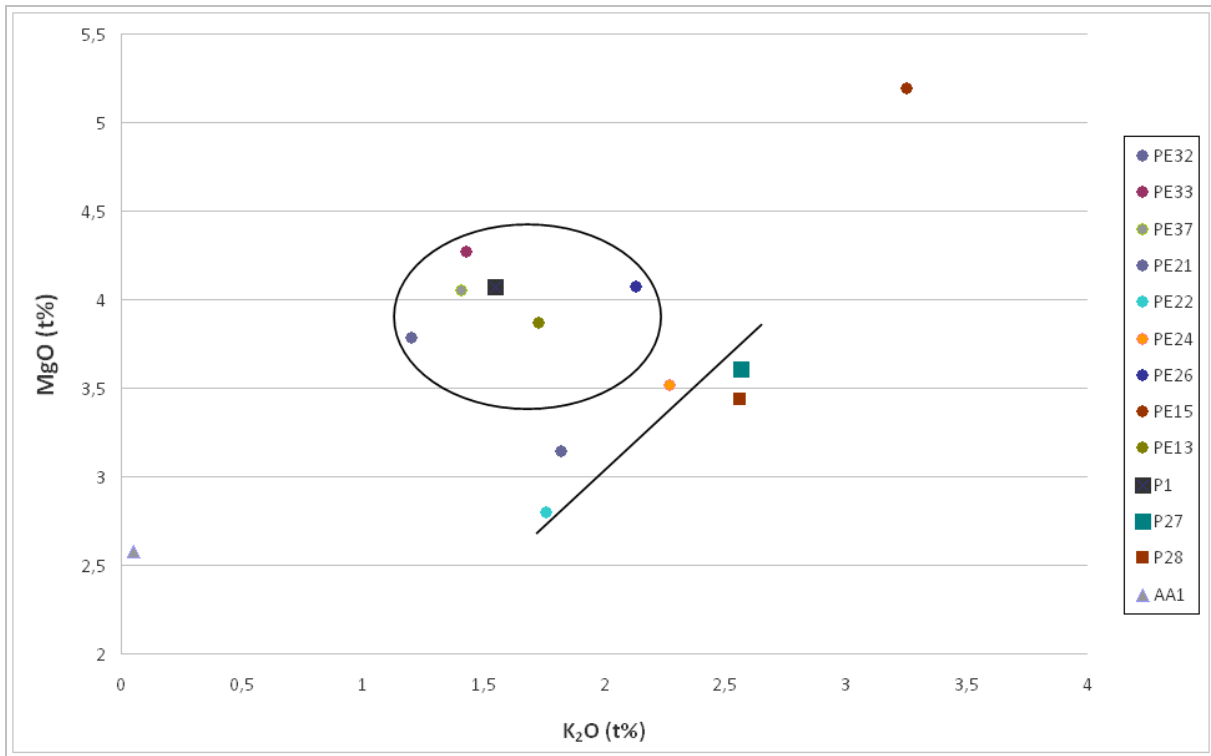
teljes minta átlagos összetételét méri, a SEM-EDS és az XRF mérések esetében nem kontrollálható, hogy a vizsgált mintarész milyen mértékben tartalmazta az eredeti üveg, ill. a mállástermék anyagát. A felszínen mállástermékek jelennek meg, ennek következménye pld. a PE32, PE33, PE21, PE22, PE24 és P1 mintáknál az  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , és bizonyos esetekben a  $\text{CaO}$  kissé magasabbnak mért koncentrációja. A SEM-EDS által szignifikánsan nagyobb mért rézkoncentrációt valamilyen réztartalmú közegből történt szennyeződésnek tulajdonítjuk. Bronzkori lelőhelyek esetében ugyanis gyakori az egyéb leletek érintkezése réztartalmú tárgyakkal. A PGAA eredmények, a kilügződés miatt, szintén eltérnek kissé a várt eredeti összetételtől. A fentiek figyelembe vételével, mivel a PGAA mérések „átlagolják” a mállásból eredő összetétel bizonytalanságot, proveniencia következtetések levonására inkább alkalmasak, mint a lokális SEM-EDS vagy XRF mérési eredmények. A teljes minta főösszetevőinek mennyiségi adatai alapján jó eséllyel megkülönböztethetjük az egyes felhasznált nyersanyagfajtákat, ill. eltérő üveggyártási „recepteket” azonosíthatunk.

A teljes minta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $\text{CaO}$ -tartalma az alap-üveg nyersanyagra – ezen belül a felhasznált homok eredetére – lehet jellemző.



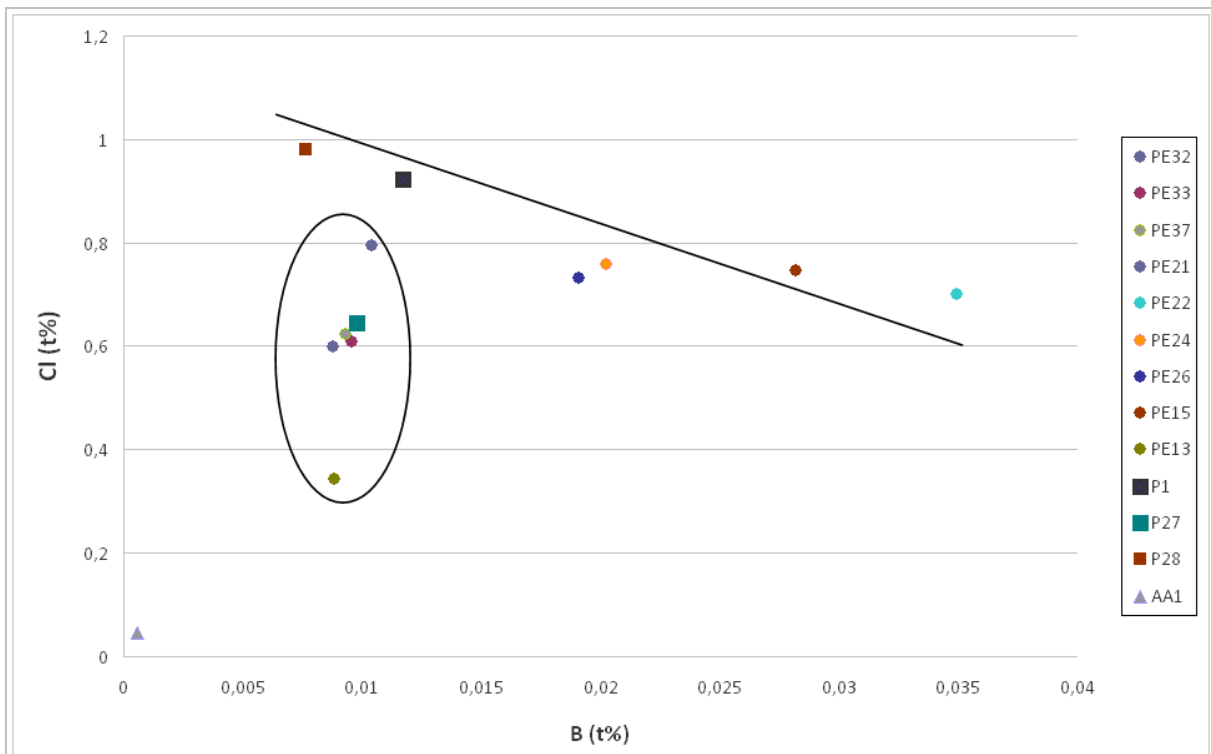
2. ábra: A PGAA-val vizsgált minták csoportosítása  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - és  $\text{CaO}$ -tartalom szerint.

Fig. 2.: Classification of the investigated samples according to their  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - and  $\text{CaO}$ -content, based on PGAA measurements



3. ábra: A PGAA-val vizsgált minták csoportosítása K<sub>2</sub>O- és MgO-tartalom szerint.

Fig. 3.: Classification of the investigated samples according to their K<sub>2</sub>O- and MgO-content, based on PGAA measurements



4. ábra: A PGAA-val vizsgált minták csoportosítása B- és Cl-tartalom szerint.

Fig. 4.: Classification of the investigated samples according to their B- and Cl-content, based on PGAA measurements

A **2. ábrán** látható, hogy Argoliszból (Palaia Epidavrosz és Assziné) származó minták viszonylag egységes csoportot alkotnak, míg a három püloszi minta közül kettő eltérő összetételű.

Az üvegek teljes K<sub>2</sub>O- és MgO-tartalmát ábrázoló grafikon szintén az alap-üvegre, pontosabban az alkáli összetevők eredetére jellemző. A **3. ábrán** a minták egy része viszonylag egységes csoportot alkot, míg további 6 minta (2 a messzéniai Püloszból, 4 Argoliszból) a csoporttól különálló; ezeknél a mintáknál a kálium- és a magnéziumtartalom között egyenes arányosságot tapasztaltunk, ami magyarázható különböző recept szerint készült nyersüveg adagok használatával.

Az üvegek klórtartalma a növényi nátriumforrással hozható kapcsolatba, a nyomnyi mennyiségű bór pedig feltehetően a homok szennyezőjeként került a mintába. A **4. ábrán** a minták ellipszissel jelölt része közel azonos bórtartalmú. Az ettől a csoporttól különálló minták esetében a bór- és klórtartalom között antikorrrelációt tapasztaltunk. A Palaia Epidavrosz-i mintákon kívül ide tartozik két püloszi minta is.

Az utolsó két ábrán az összes többi mintától különbözik az asszinéi minta, amelynek anyaga közelebb áll a fajanszhoz, mint a hagyományos értelemben vett üveghez.

A PGAA mérések alapján elmondhatjuk, hogy a messzéniai Püloszból származó minták készítéséhez nagy valószínűséggel más nyersanyagot használtak, mint Argoliszból származó minták készítéséhez. Ezen túlmenően, méréseink alapján feltételezzük, hogy az argoliszi mintákhoz többféle recept szerint készült nátront adagoltak.

### Következtetések

A több száz, vagy több ezer éves üvegleletek környezet okozta korróziója, mállása közismert folyamat, amely módosítja az üvegek eredeti mikromorfológiáját és kémiai összetételét. A morfológiai- és összetételbeli változások jól nyomon követhetők a modern, részben roncsolásmentes analitikai módszerekkel. A lehetséges vizsgálatok egy optimális kombinációja pld. a mikroszkopikus, ill. tömbi adatokat szolgáltatató SEM-EDS és PGAA együttes alkalmazása. Bár a PGAA egy nagyobb mintarész – esetünkben a teljes régészeti lelet – átlagos elemösszetételét adja meg, és nem alkalmas a mállási termék és az eredeti üveg elkülönítésére, a mért adatok felhasználhatók provenienciakövetkeztetések levonására. A PGAA mérések alapján lehetőségünk nyílt roncsolásmentesen elkülöníteni az Argoliszból és a Messzéniaiból származó üvegleletek gyártásához használt különböző nyersüveg alapanyagokat, valamint az előbbieket esetében a különböző receptek szerint készült adalék alkáli összetevőket.

### Köszönetnyilvánítás

A PGAA vizsgálatok a Budapesti Neutronközpontban készültek a CHARISMA 228330 sz. EU FP7 projekt támogatásával. A PGAA mérőrendszert az OMFB 00184/2006 sz. NAP VENEUS05 pályázat támogatásával végeztük.

### Irodalom

GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D. E., JOY, D. C., LYMAN, C. E., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L., MICHAEL, J. R. (2003): Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York Springer 3rd edition. 1-675.

HENCH, L., & CLARK, D. E., (1978): Physical chemistry of glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids* **48** 83–105.

HENDERSON, J., EVANS, J., NIKITA K. (2010): Isotopic evidence for the primary production, provenance and trade of late Bronze Age glass in the Mediterranean. *Mediterranean Archaeology and Archaeometry* **10/1** 1–24.

JACKSON C.M., GREENFIELD, D., HOWIE, L.A. (2012): An assessment of compositional and morphological changes in model archaeological glasses in an acid burial matrix. *Archaeometry* **54/3** 489–507.

KARYDAS, A.G. (2007): Application of a portable XRF spectrometer in the analysis of museum metal collections. *Annali di Chimica* **97/7** 419–432.

NEWTON, R. & DAVISON S. (1989): *Conservation of Glass*. Butterworths, London, pp. 154, 169.

POLIKRETI, K., MURPHY, J. M. A, KANTARELOU, V., KARYDAS, A. G. (2011): XRF analysis of glass beads from the Mycenaean palace of Nestor at Pylos, Peloponnesus, Greece: new insight into the LBA glass trade. *Journal of Archaeological Science* **38** 2889–2896.

RÉVAY, ZS. & BELGYA T. (2004): Principles of PGAA method. In: (In: *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Molnár G. L., ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 1–30.

SOKARAS, S., KARYDAS, A.G., OIKONOMOU, A., ZACHARIAS, N., BELTSIOS, K., KANTARELOU, V., (2009): Combined elemental analysis of ancient glass beads by means of ion beam, portable XRF, and EPMA techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **395** 2199–2209.

SZENTMIKLÓSI, L., BELGYA, T., RÉVAY, ZS., KIS Z. (2010): Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest Research Reactor. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **286** 501–505

WALTON, M. S., SHORTLAND, A., KIRK, S., DEGRYSE, P. (2009): Evidence for the trade of Mesopotamian and Egyptian glass to Mycenaean Greece. *Journal of Archaeological Science* **36** 1496–1503.

ZACHARIAS, N., OIKONOMOU, A. (2010): Glasses: Physico-chemistry and Pathology. In: LIRITZIS, I. ZACHARIAS, N. (eds.), *ArchaeoMaterials* Papazisis Publications, Athens, 123–143 (in Greek).