

A KÁRPÁTI OBSZIDIÁNOK OSZTÁLYOZÁSA PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS SEGÍTSÉGÉVEL: GEOLÓGIAI ÉS RÉGÉSZETI MINTÁKRA VONATKOZÓ ELSŐ EREDMÉNYEK

KASZTOVSZKY ZSOLT¹ & T. BIRÓ KATALIN²

¹MTA Kémiai Kutatóközpont Izotópkutató Intézete

1121 Budapest, Konkoly Thege út 29-33., E-mail: kzsolt@alpha0.iki.kfki.hu

²Magyar Nemzeti Múzeum

1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16., E-mail: fbk@ace.hu

Abstract

Obsidian is one of the classical subjects of archaeometrical analyses. Most analytical methods however will require destruction or preparation of the sample equal to destruction. Therefore most of the choice pieces are not to be analysed by these methods. PGAA is suitable for analysing the pieces without destruction and without any residual radioactivity. The pieces were placed into the analytical equipment without any special preparation, intact and naturally, without any destruction or sampling. $2 \times 2 \text{ cm}^2$ of the sample surface was irradiated by a cold neutron beam of $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ flux. Since neutrons penetrate the whole sample, the information we get reflects the bulk composition of the material, which is very advantageous for the glassy, homogeneous volcanic glass (obsidian).

The question is how distinctly we can separate different source regions according to the detected components, and how effectively we can allocate the archaeological pieces into the resulting data sets. Our results of two measurement series seem promising, however we are working on extending our database of PGAA measurements concerning archaeological, as well as geological obsidian samples.

Geological samples from all the important known obsidian sources of the Mediterranean region were measured with special regard to Central European (Carpathian I, II) sources, as well as archaeological sources mainly from Hungary. Elements detected in obsidian include main components (H, Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn and Fe) accessory- and trace elements (B, S, Cl, Cr, Sm and Gd). The distinction of the sources was made using series of bivariate plots and Principal Component Analysis. PGAA proved to be effective in separating Carpathian I, IIE, IIT groups the in accordance with NAA and supported by other analytical techniques (EDS-XRF, PIGE-PIXE) as well.

Bevezetés

Az obszidián az archaeometriai vizsgálatok egyik klasszikus tárgya. A fő- és nyomelem összetevő adatok alapvető információt nyújthatnak a régészeti obszidián leletek és műtárgyak eredetére vonatkozóan. A legtöbb hagyományos anyagvizsgálat azonban a minta roncsolásával, vagy azzal sokszor egyenértékű roncsolásos előkészítésével jár. Így a legtöbb értékes, egyedi darab nem vizsgálható a szokásos geokémiai és kőzettani módszerekkel. A Prompt Gamma Aktivációs Analízis (PGAA) elvben alkalmas tetszőleges méretű és anyagú minta roncsolásmentes vizsgálatára, a minta számottevő felaktiválódása nélkül (Anderson-Kasztovszky in press). A módszer a neutronok sugárzásos befogását, az (n,γ) reakciók követően kibocsátott γ-fotonok detektálásán alapul.

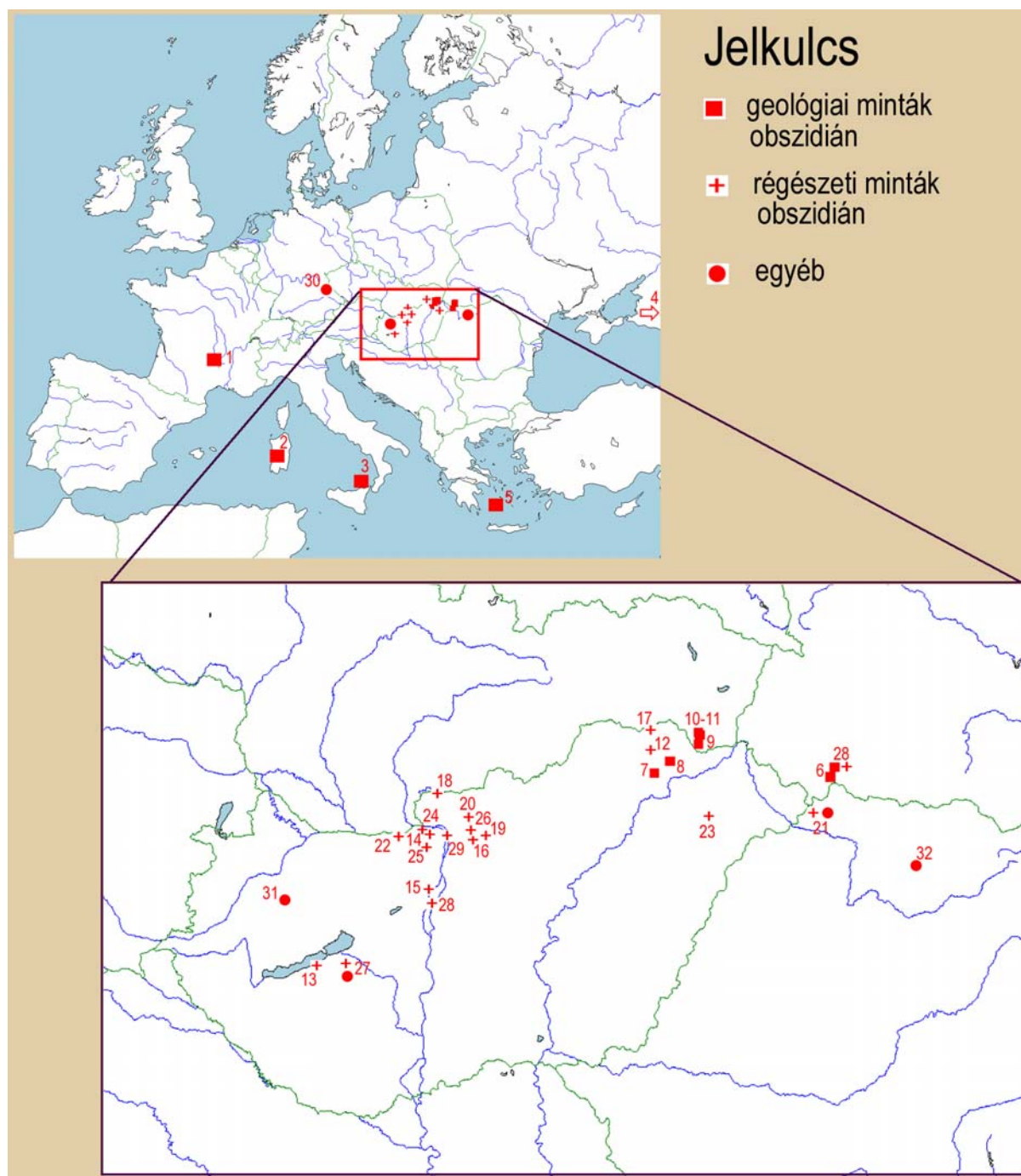
Kérdés, hogy mennyire hatékonyan tudjuk a mért kémiai összetevők alapján elkülöníteni a különböző nyersanyagforrás területeket, és ezekhez hozzárendelni a régészeti leleteket. Korábban

hasonló eredetvizsgálatokat végeztünk különböző pattintott kőszközökön, mint pld. a Szeletai kvarcporfir, és különböző szürke kovaféleségek (radiolarit, tűzkő, szarukő). A kvarcporfirok esetében a PGAA megfelelőnek bizonyult (Markó et al. 2003) míg a különféle kovaközetek esetében még finomítani kell a módszert (Kasztovszky et al. in press).

Kísérleti rész

A méréseket az MTA Kémiai Kutatóközpont Izotópkutató Intézetében, a Budapesti Kutatóreaktor hidegneutron nyalábjára telepített PGAA-berendezésen végeztük.

Az objektumokat eredeti állapotukban, előkészítés nélkül helyeztük az $5 \times 10^7 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ fluxusú vízszintes nyaládba, majd egy $2 \times 2 \text{ cm}^2$ -es felületen besugaraztuk. Mivel a neutronok áthatolnak a minta anyagán, a kapott eredmények a minta átlagos "tömbi" (bulk) összetételére jellemzőek. Ez előnyös a homogén vulkáni üveg (obszidián) esetében.



1. ábra: A vizsgált minták lelőhelyeinek térképe

A besugárzási időt 1000 és 50000 s között változtattuk, annak érdekében, hogy a detektált jelek statisztikailag elfogadhatók legyenek. A spektrumok kiértékelésére a 'Hypermet PC' programot használtuk.

A fenti mérési körülmények között meg tudtuk határozni a minták fő összetevőit (H, Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe), valamint néhány kísérő- és nyomelemet (B, S, Cl, Cr, Sm, Gd).

A nyersanyagforrások elkülönítése céljából az összetevőkből származtatott kétváltozós grafikonokat készítettünk, ill. főkomponens analízist (PCA) végeztünk. A geokémiában megszokott módon, a fő összetevőket oxidos formában adtuk meg. Az eddigi két mérési sorozat eredményei biztatóak, azonban adatbázisunk bővítése szükséges mind a régészeti- mind a geológiai obszidiánok terén.

1. táblázat

PGAA módszerrel vizsgált régészeti és geológiai minták. A **Lelőhely** rovatban levő zárójeles számok az *I. képen* levő pontokat azonosítják.

	Lelőhely	Leltári szám	Régészeti kor	Laborszám	típus-csoport
Geológiai obszidián	Auvergne, Franciaország (1)	L 89/150	-	AUVERGNE?	
	Szardínia, Olaszország (2)	L 86/244	-	SARD (1)	
	Szardínia, Olaszország (2)	L 86/244	-	SARD (2)	
	Lipari, Olaszország (3)	L 86/240	-	LIPARI (1)	
	Lipari, Olaszország (3)	L 89/152	-	LIPARI (2)	
	Szevan-tó, Örményország (4)	L 86/268	-	SEVAN (1)	
	Szevan-tó, Örményország (4)	L 89/153.	-	SEVAN (2)	
	Melosz, Görögország (5)	L 87/51	-	MELOS (1)	
	Melosz, Görögország (5)	L 89/151	-	MELOS (2)	
	Rokosovi, Ukrajna (6)	L 92/129	-	ROKOSOVI	
	Mád-Kakashegy, Magyarország (7)	L 86/124	-	MÁD	C2E
	Tolcsva-Rányi dűlő, Magyarország (8)	L 86/170	-	TOLCSVA	C2T
	Viničky, Szlovákia (9)	L 86/191	-	VINICKY (1)	C1
	Viničky, Szlovákia (9)	L 86/152	-	VINICKY (2)	C1
	Cejkov, Szlovákia (10)	L 86/186	felsőpaleolit műhelytelep	CEJKOV	C1
Kašov, Szlovákia (11)	L 86/188	felsőpaleolit műhelytelep	KASOV	C1	
Régészeti obszidián	Arka - Herzsá-rét (12)	MNM-Pb. 63/949	felsőpaleolit (Gravetti)	ARKA	C2Tr
	Balatonszemes-Bagódomb (13)	17/21, leltározatlan	újkőkor, legkorábbi DVK	BSZEMES	C1
	Dömös (14)	MNM-Pb. 73/111	felsőpaleolit (Gravetti)	DÖMÖS	C1
	Érd-Érdliget (15)	MNM-Ő.1960.40.4.	rézkor	ÉRD	C2E?
	Galgagyörk - Csonkás-hegy (16)	MNM, leltározatlan	paleolit	GALGAGY	C2T
	Hidasnémeti-Köteles (17)	HOM, Miskolc leltározatlan	újkőkor, bükki kultúra	HIDAS	C1
	Hont - Molnár-hegy (18)	MNM-Pb. 99/234	felsőpaleolit	HONT	C2E?
	Kálló-Pusztas-hegy 4. (19)	MNM, leltározatlan	felsőpaleolit (Gravetti)	KALLO	C2Tr
	Legénd-Káldy tanya (20)	MNM, leltározatlan	paleolit	LEGÉND1	C1
	Legénd-Káldy tanya (20)	MNM, leltározatlan	paleolit	LEGÉND2	C2T
	Legénd-Káldy tanya (20)	MNM, leltározatlan	paleolit	LEGÉND3	C2E?

1. táblázat, folyt.

Régészeti obszidián (folyt.)	Lelőhely	Leltári szám	Régészeti kor	Laborszám	típus-csoport
	Mikola (Mikula), Románia (21)	magángyűjtemény, leltározatlan	őskor	MIKO1	C1
	Mogyorósbánya - Újfalusi-dombok (22)	MNM-Pb. 2000/735	felsőpaleolit (Gravetti)	MOGYOR	C1
	Nagykálló (23)	MNM-Ő. 1961.3.204	bronzkor	NAGYK	C1
	Pilismarót - Bitóc (24)	MNM-Pb. 91/129	felsőpaleolit (Gravetti)	PILISM	C1
	Pilisszántó II kőfülke (25)	MNM-Pb. 51/110	paleolit	PILISSZ	C1
	Püspökhatvan - Viszoki-hegy (26)	MNM, leltározatlan	paleolit	PÜSPÖK	C2T?
	Ságvár - Lyukas-domb (27)	MNM-Pb 51/159.12	felsőpaleolit (Gravetti)	SAGVAR	C1
	Szigetcsép-Tangazdaság (28)	MNM-Ő. 1977.7.408.	rézkor, badeni kultúra	SZIGET	C2T
	Tahitótfalu- Szülő-domb (29)	MNM-Ő. 1965.15.8.	rézkor, Boleráz kultúra	TAHI	C1
Egyéb	Zeitlarn, Németország (30)	Naturkunde Museum, Regensburg	-	ZEITLARN	salak?
	Kup (31)		-	KUP	salak
	Oláhlápos, Románia (32)		-	OLÁH1	salak?
	Oláhlápos, Románia (32)		-	OLÁH2	salak?
	Mikola (Mikula), Románia (21)	magángyűjtemény, leltározatlan	őskor	MIKO2	tűzkő
	Mikola (Mikula), Románia (21)	magángyűjtemény, leltározatlan	őskor	MIKO3	limno-kvarcit
	Ságvár - Lyukas-domb (27)	61/1950/29	felsőpaleolit (Gravetti)	SÁGVÁR	radiolarit
	Zeitlarn, Németország (30)	Naturkunde Museum, Regensburg		ZEIT1	kova
	Korolevo (28)	Kiev Kor 75.4286	paleolit	Korolevo	andezit

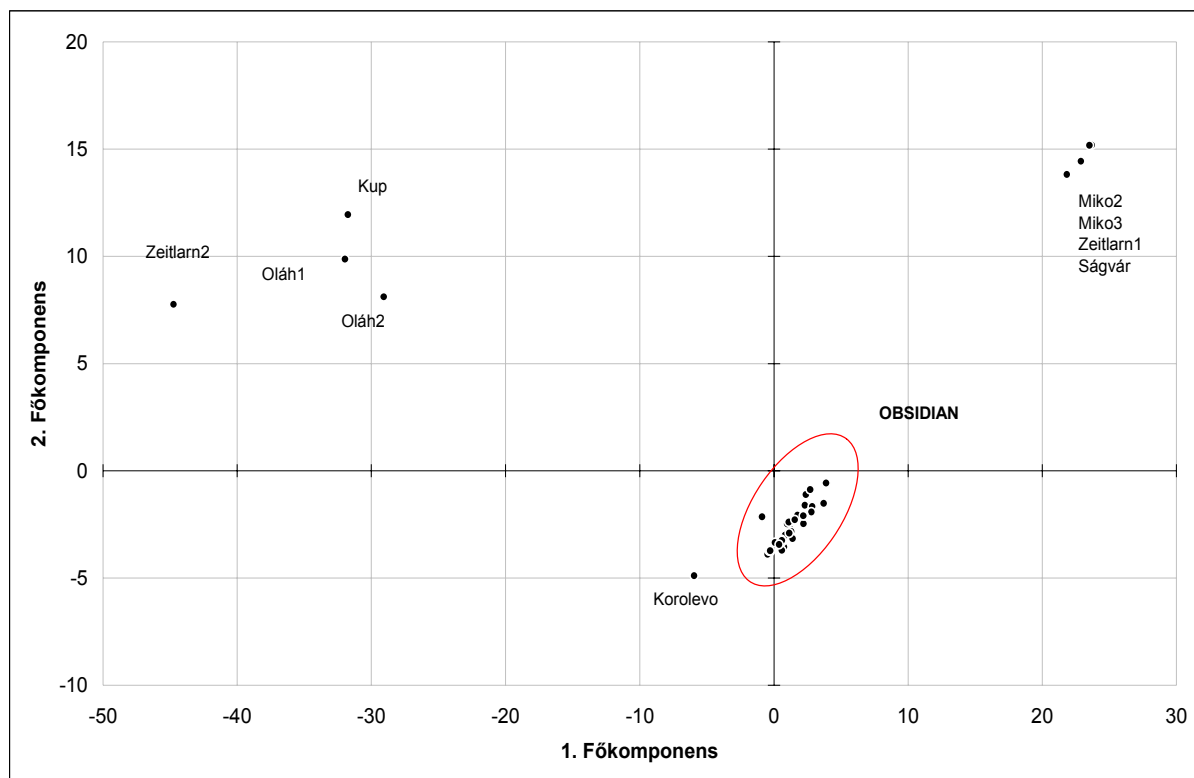
A vizsgált minták

Geológiai mintákat vizsgáltunk az összes fontos ismert közép-európai és mediterrán lelőhelyről, különös tekintettel a Kárpáti I, II nyersanyagforrásokra. Régészeti minták tekintetében főként Magyarországról származó leleteket vizsgáltunk (1. ábra). A két mérési sorozat 45 darabot foglalt magába (20 régészeti leletet, 16 ismert nyersanyaglelőhelyről származó összehasonlító mintát, 1 modern üveges salakot, továbbá 8 egyéb obszidiánnak vélt mintát (lásd az 1. táblázatot).

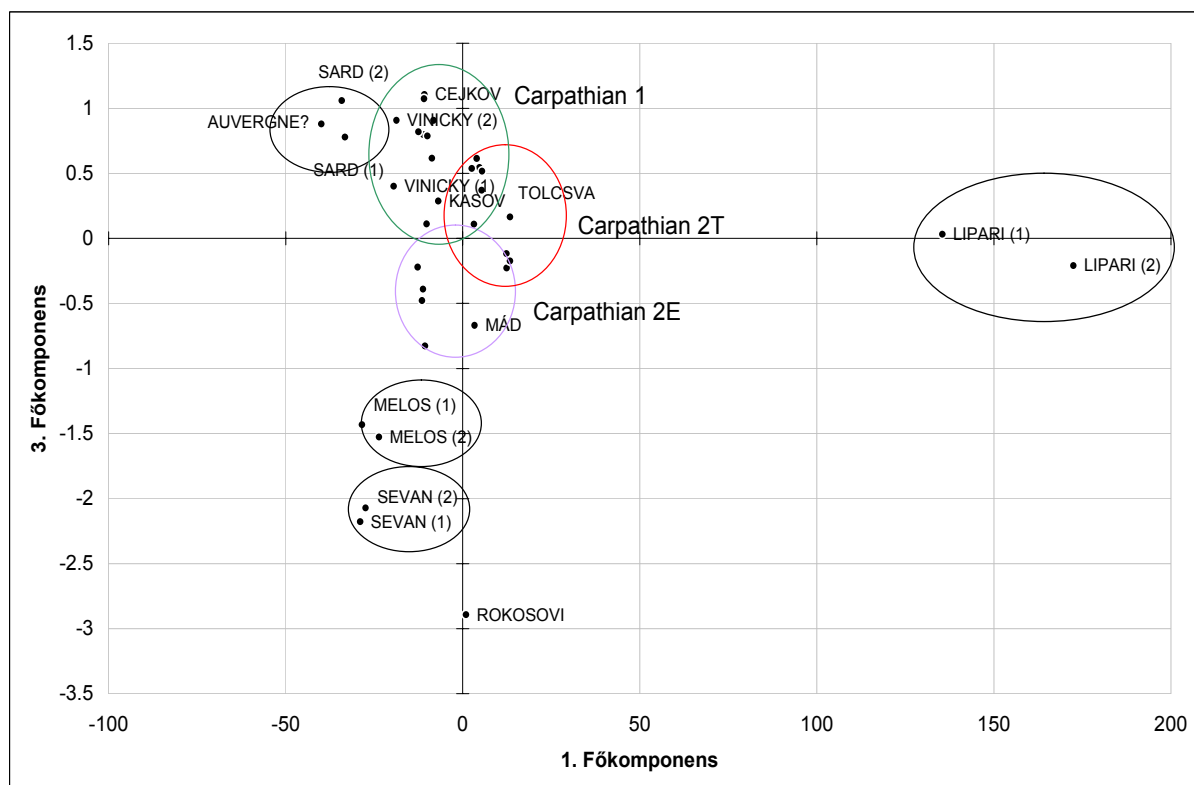
Eredmények és értékelés

A PGAA-mérések adataira alkalmazva a főkomponens analízist, elkülönítettük az obszidiánokat (riolitos összetételű természetes üveg) a többi mintától (2. ábra). Egyfelől a kova (radiolarit, szarukő) a PGAA alapján jól elkülöníthető; ennek alapján egy, a korábbi irodalomban (Gábori 1964, Biró 1984) tévesen obszidiánként azonosított ságvári minta besorolását módosítottuk. Másrészt elkülönültek az alacsony szilíciumtartalmú (feltehetőleg mesterséges eredetű) obszidiánnak vélt oláhláposi

2. ábra: Az obszidián minták elkülönítése az egyéb mintáktól, PCA segítségével



3. ábra: Különböző eredetű régészeti és geológiai obszidiánok csoportosítása PCA segítségével



(Románia) és zeitlarni (Németország) minták. Utóbbiakat leginkább a kupi vaskohászatból származó salakhoz hasonlónak találtuk. Bár az alacsony Si-tartalmú olvadékok összetétele egyértelműen különbözik az obszidiánokétól, mesterséges eredetük bizonyításához további vizsgálatok szükségesek.

A Korolevoból (Ukrajna) származó üveges andezitet (az ismert paleolit lelőhely nyersanyagát) szintén az obszidiánoktól szignifikánsan különböznek, bár a riolitos kőzetüvegekhez hasonlóbbnak találtuk. Egy, a Kárpátokon túli Rokosovoból (Ukrajna) származó riolitos kőzetüveg minta szerepelt a mérései sorozatunkban. Összetétele alapján ezt is obszidiánként azonosítjuk, bár különbözik a kárpáti obszidiántól. Ezidáig hasonló összetételű régészeti leletet nem találtunk.

A többi vizsgált mintát valódi obszidiánként azonosítottuk, és további összehasonlításokat végeztünk közöttük PCA- ill. kétváltozós grafikonok segítségével (3. és 4. ábrák). Az európai obszidián nyersanyagforrások bizonyos összetevők, ill. ezek kombinációi által elég jól elkülönülnek: a melosi mintákra alacsony káliumtartalom, a Lipariból származókra magas bór- és klórtartalom jellemző.

A neutron aktivációs (NAA) mérésekkel (Williams et al. 1984), valamint az EDS ill. EDS-XRF módszerekkel a fő összetevőkben megfigyelt

különbségek (Biró et al. 1986, 1988) megerősíthetők a PGAA módszerrel. A Kárpáti obszidiánok két fő csoportot alkotnak: a Kárpáti I (szlovákiai) és a Kárpáti II (magyarországi) obszidiánokat. A második csoporton belül további felosztás lehetséges (C2T és C2E), és feltehetően a CI csoporton belül is elkülönül két alcsoport (Bassiaskos et al. 1998).

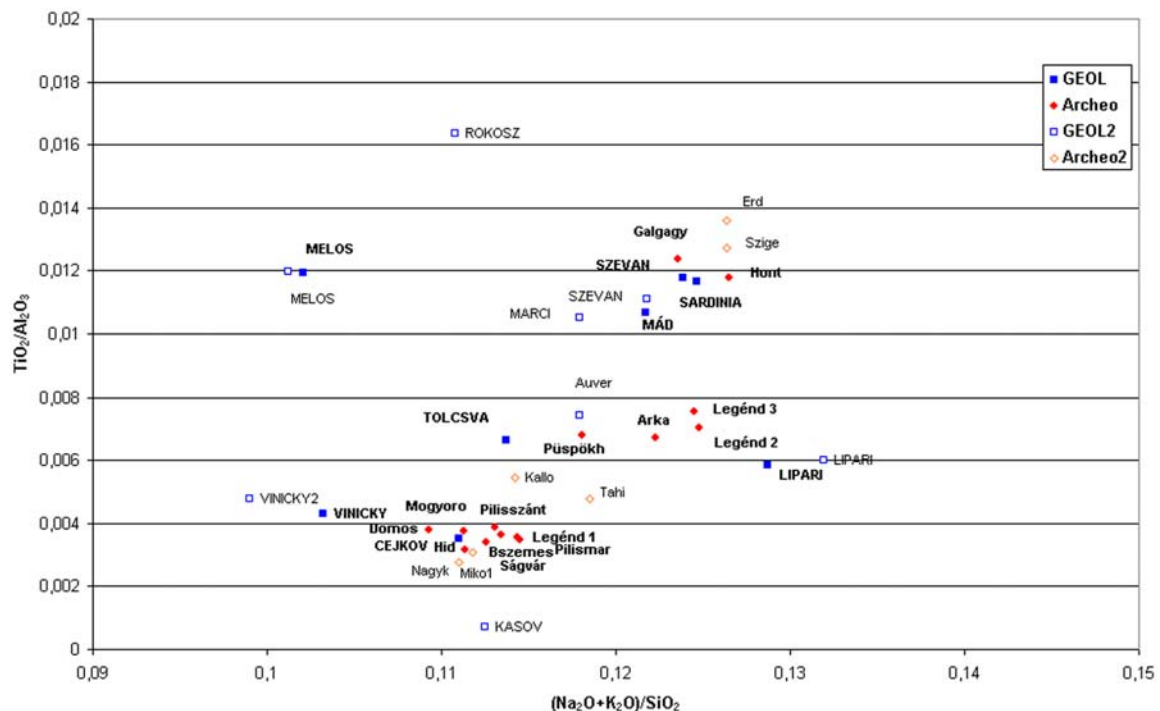
A 'vörös' (mahagóni) obszidián (C2Tr) igen ritkán fordul elő Magyarországon akár régészeti- akár geológiai leletként. Mérései sorozatunkban több példány is szerepelt, amelyek kémiai összetételük és terepi tapasztalatok alapján a tolcsvai nyersanyagforráshoz köthetők.

Következtetések

Vizsgálataink alapján a Prompt Gamma Aktivációs Analízis gyorsnak, roncsolásmentesnek és eredményesnek bizonyult obszidiánok elemzésére. Eddigi eredményeink összhangban állnak a korábbi ismeretekkel (referencia minták összetétele) és a régészeti leletek makroszöveges leírásával. Ezen túlmenően a PGAA eredmények jó egyezést mutatnak az NAA, EDS-XRF, valamint a PIGE-PIXE eredményekkel is (Elekes et al. 2000a, b).

A jövőben bővíteni szeretnénk a vizsgálandó ismeretlen- és referencia minták számát, szem előtt tartva az egykori hosszú távú 'kereskedelmi' kapcsolatok vizsgálatát és esetleges új nyersanyaglelőhelyek feltérképezését.

4. ábra: Különböző obszidián minták elkülönülése a TiO_2/Al_2O_3 és $(Na_2O+K_2O)/SiO_2$ összetevők alapján



Irodalom

- ANDERSON, D. L. & KASZTOVSZKY, Zs. (2004): Applications of PGAA with beams. In: MOLNÁR, G.L. ed., *Handbook of PGAA with Neutron Beams*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht / Boston / London, in press
- BASSIAKOS, Y., BIRÓ, K. & KILIKOGLU, V. (1998): Obsidian trade - the South-Eastern connection. Poster presented at 31st ISA Symposium, Budapest. In: BIRÓ K.-HORVÁTH T. eds., *31st International Symposium on Archaeometry, Program and Abstracts*. Budapest p. 22.
- BIRÓ K. T. (1984): Distribution of obsidian from the Carpathian Sources on Central European Palaeolithic and Mesolithic sites. *Acta Archaeologica Carpathica (Kraków)* **23**:5-42.
- BIRÓ, K.T., POZSGAI, I. & VLADÁR, A. (1986): Electron beam microanalyses of obsidian samples from geological and archaeological sites. *Acta Archaeologica Hungarica (Budapest)* **38**:257-278.
- BIRÓ, K.T., POZSGAI, I. & VLADÁR, A. (1988): Central European obsidian studies. State of affairs in 1987. In: JÁRÓ, M. & KÖLTŐ L. eds., *Archaeometrical Studies in Hungary* Budapest, KMI **1**:119-130.
- ELEKES, Z., BIRÓ, K.T., RAJTA, I., UZONYI, I., GRATUZE, B. & KISS, Á. Z. (2000a): Analyses of Obsidian and Radiolarite Samples by Ion Beam Techniques. *Paper presented at 32th ISA Conference, Mexico City*.
- ELEKES, Z., UZONYI, I., GRATUZE, B., RÓZSA, P., KISS Á. Z. & SZŐÖR, Gy. (2000b): Contribution of PIGE technique to the study of obsidian glasses. *NIM/B SCI Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **161**:836.-841
- GÁBORI, M. (1964): A késői paleolitikum Magyarországon [The Late Palaeolithic period in Hungary] *Régészeti Tanulmányok*. Budapest **3**:1-83.
- KASZTOVSZKY, Zs., BIRÓ K. T. & DOBOSI V. in press: Investigation of gray flint samples with Prompt Gamma Activation Analysis. *In press for the Proceedings of the 33rd ISA Symposium, Amsterdam*.
- MARKÓ, A., BIRÓ, K. T. & KASZTOVSZKY, Zs. (2003): Szeletian Felsitic Porphyry: Non-Destructive Analysis of a Classical Palaeolithic Raw Material. *Acta Archaeologica Hungarica, (Budapest)* **54**:297-314
- 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