

RONCSOLÁSMENTES ANALITIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSA LÁPISZ LAZULIBÓL KÉSZÜLT RÉGÉSZETI LELETEK EREDETVIZSGÁLATÁRA

TUDOMÁNYOS DIÁKKÖRI DOLGOZAT

Írta: **Sándor Szende**

Témavezető: Kasztovszky Zsolt

2023.01.09



Energiatudományi
Kutatóközpont

Kivonat

A Budapesti Kutatóreaktornál a Szépművészeti Múzeum 20 feltételezeten lápisz lazuli anyagú egyiptomi amulettjét vizsgáltuk. Elsődleges célunk annak eldöntése volt, hogy a tárgyak valóban lápisz lazuliból készültek-e. Ezen túlmenően, a tárgyak nyersanyageredetének azonosítására, a mért összetétel adatokat összehasonlítottuk a különböző nyersanyaglelőhelyekről származó geológiai referenciaanyagok összetételével. A legtöbb hagyományos analitikai vizsgálat óhatatlanul a régészeti leletek sérülésével jár, illetve mintavételt igényel. Az általunk alkalmazott módszerek – prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA), Raman- és közeli infravörös (NIR)-spektroszkópia – vitathatatlan előnye a roncsolásmentes vizsgálat. Már az első NIR-, és Raman-spektroszkópiai mérések azt mutatták, hogy nem mindegyik lelet készült valóban lápisz lazuliból, amit a PGAA mérések megerősítettek. A nyersanyagok eredete a jelenleg rendelkezésre álló adatok alapján nem minden esetben határozható meg egyértelműen.

Abstract

Twenty amulets from the Egyptian Antiquities Collection of the Museum of Fine Arts, Budapest have been studied at the Budapest Research Reactor. The objects were supposed to be made of lapis lazuli. Our primary goal was to perform composition analysis, to check if the amulets are really made from lapis lazuli. Beside this, we tried to identify the potential raw material sources of the amulets. Unfortunately, most of the conventional analytical methods are destructive. Thus, the greatest benefits of the applied prompt-gamma activation analysis (PGAA), near-infrared (NIR) spectroscopy, Raman-spectroscopy is the non-destructivity. The first NIR - and Raman-spectroscopic results already revealed that not all the amulets are made from lapis lazuli, which was also confirmed by PGAA. Based on the available data, the origin of the objects' raw materials was not possible to identify without doubt yet.

Köszönetnyilvánítás

A vizsgált egyiptomi amuletteket a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteménye bocsátotta rendelkezésünkre. Az amulettek PGAA mérését az IPERION HS európai uniós projekt keretében, a Budapesti Neutron Centrumban végeztük.

Köszönet illeti témavezetőmet, Kasztovszky Zsoltot az iránymutatásért, Zöldföldi Juditot (Stuttgarter Egyetem Anyagkutató Intézete) a hordozható műszerek rendelkezésünkre bocsátásáért, a mérésekben való közreműködéséért és a hordozható eszközök eredményeinek értelmezésében nyújtott segítségéért. Emellett szeretném megköszönni a Szépművészeti Múzeum munkatársainak, Liptay Évának[†] és Kevély Flórának, hogy vizsgálat céljából rendelkezésre bocsátották a műtárgyakat, és segítettek az eredmények értelmezésében.

Tartalomjegyzék

1.	BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK	5
1.1.	Mi az örökségtudomány?	5
1.2.	Szépművészeti Múzeum vizsgált egyiptomi leletei	6
1.3.	Célkitűzések	8
2.	VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS KÍSÉRLETI MÓDSZEREK	9
2.1.	Az előforduló nyersanyagok	9
2.1.1.	Lápisz lazuli	9
2.1.2.	Azurit	10
2.1.3.	Egyiptomi kék	10
2.1.4.	Szerpentinit	11
2.2.	Alkalmazott vizsgálati módszerek	12
2.2.1.	A prompt-gamma aktivációs analízis	12
2.2.2.	Közeli infravörös spektroszkópia	18
2.2.3.	Raman-spektroszkópia	19
2.2.4.	Röntgen fluoreszcencia spektroszkópia	20
3.	KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK	21
3.1.	Általános megfigyelések	21
3.2.	Különleges esetek	24
3.2.1.	Toll amulett (ltsz. 51.1598)	24
3.2.2.	Udzsat - szem (ltsz. 84.19-E)	26
3.2.3.	Szív amulett (ltsz. 51.2191)	28
3.2.4.	Amon-fej (2019.15-E)	29
3.3.	Főkomponens analízis	30
4.	ÖSSZEFOGLALÁS	32

1. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉSEK

1.1. Mi az örökségtudomány?

Az örökségtudomány (angolul Heritage Science, korábbi elnevezése: archeometria / archaeometry) egy új, dinamikusan fejlődő interdiszciplináris tudományterület, amelynek célja a kulturális örökségünk megőrzése és tanulmányozása. Az örökségtudomány határterülete a humán tudományoknak (régészet, restaurátori, konzervátori szakma), egyéb társadalomtudományoknak (művészettörténet, műemlékvédelem, történettudomány) és a természettudományoknak (fizika, kémia, geológia, biológia). A kutatások során régészeti, műemlékvédelmi kérdések megválaszolására természettudományos vizsgálati módszereket alkalmaznak. [1]

Az örökségtudomány egyik fő tudományterülete a proveniencia analízis, azaz a leletek nyersanyagai földrajzi eredetének azonosítása. Ideális esetben a régészeti leletek kémiai összetétele ujjlenyomat-szerűen jellemző a nyersanyagok eredetére, ami elvi lehetőséget nyújt a nyersanyaglelőhelyek azonosítására.

Az összetétel meghatározására alkalmazható analitikai módszerek két nagy csoportra oszthatók, az eljárás jellege szerint: roncsolásos és roncsolásmentes módszerekre. A roncsolásos eljárások közé tartozik pl. a neutronaktivációs analízis (Neutron Activation Analysis - NAA), a laboratóriumi röntgen fluoreszcencia spektroszkópia (X-Ray Fluorescence - XRF), a pásztázó elektronmikroszkópia energia-diszperzív röntgen-analizátorral (Energy Dispersive Spectroscopy - SEM EDX) és az induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometria (Inductively Coupled Plasma Atomic/Optical Emission Spectrometry, ICP-AES vagy ICP-OES). A hagyományos roncsolásos eljárások során mintát vesznek a műtárgyakból, amelyet aztán laboratóriumi körülmények között további vizsgálatnak vetnek alá. Ezek az eljárások azonban csak bizonyos esetekben alkalmazhatóak, régészeti leletek, műtárgyak esetén külön engedély szükséges a mintavételhez.

A roncsolásmentes vagy kvázi-roncsolásmentes eljárások közé tartozik a **prompt-gamma aktivációs analízis** (PGAA), a részecske indukált röntgen emissziós spektroszkópia (Particle Induced X-Ray Emission - PIXE), a hordozható röntgen fluoreszcencia spektroszkópia (XRF), a lézerablációs induktív csatolású plazma tömegspektrométer (Laser

Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - LA-ICP-MS), a hordozható közeli infravörös spektroszkópia (Near-Infrared Spectroscopy - NIR) és a hordozható Raman spektroszkópia (Raman spectroscopy). A roncsolásmentes eljárások alkalmazása során elkerülhető a mintavétel, így sérülés veszélye nélkül vizsgálhatóak az értékes műalkotások. Ezáltal olyan műtárgyak is tanulmányozhatók válnak, amelyeket korábban nem vizsgálhattak. Ezen szempontok adják a roncsolásmentes módszerek behozhatatlan előnyét a hagyományos eljárásokkal szemben.

A régészeti leletek tanulmányozását nemcsak a mintavétel esetleges szükségessége nehezíti, hanem gyakran az értékes leletek biztonságos szállításának megszervezése is, ami legtöbbször rengeteg adminisztrációt és különleges engedélyek beszerzését igényli. Bizonyos, főként nagyberendezésekhez kötött vizsgálati eljárások csak néhány országban érhetőek el, így az adott leletet még országhatárokon túlra is szükségessé válhat szállítani, ami további nehezítő tényező. Ennek elkerülésére érdekében sokszor előnyösebb a hordozható mérőeszközök használata, amelyek terepi vagy múzeumi használata során már a helyszíni mérés alkalmával kaphatunk értékelhető előzetes eredményeket. A hordozható műszerek kisebb mérési pontosságából eredő hátrányt a gyakorlatban legtöbbször felülmúlja a mobilitásból származó előny.

Jelen kutatómunka során roncsolásmentes eljárásokat (PGAA, XRF, NIR- és Raman spektroszkópia) alkalmazunk a régészeti leletek nyersanyagainak vizsgálatára.

1.2. Szépművészeti Múzeum vizsgált egyiptomi leletei

A múzeum Egyiptomi Gyűjteményének legelső műtárgyai a 19. század folyamán kerültek Magyarországra, főleg utazók, műkereskedők és műgyűjtők révén. A 20. században merült fel először a különböző helyen őrzött leletek egy helyen történő elhelyezése, ennek jegyében született meg 1934-ben a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteménye. A második világháború után a gyűjtemény ajándékozások, vásárlások által, valamint ásatások révén gyarapodott [4]. Jelen kutatásban a Szépművészeti Múzeum Egyiptomi Gyűjteményéből származó 20 amulettet vizsgáltunk. A feltételezeten Kr. e 2-1. évezred folyamán készült amulettek anyagát korábban lápisz lazulinak írták le. A teljes mintalista az 1. számú mellékletben található.

Az ókori egyiptomiak számos különböző célra használtak amuletteket: úgy gondolták, hogy amulettjeik mágikus védelmet nyújtanak számukra minden rossz és gonosz dologgal

szemben a mindennapjaikban és a túlvilágon is. Általában a testükön viselték őket, nyakukba akasztva vagy az elhunytak vásznai közé rejtve. Az amulettek formája, anyaga, mintája és színe is fontos szerepet játszott a nekik tulajdonított varázserőben. Az ókori Egyiptomban már a Predinasztikus korban (Kr.e. 5300-3000 k.) nemcsak amulettek, hanem gyöngyök, szkarabeuszok stb. is készültek lápisz lazuliból. A kőzet megjelenése, a sötétkék háttér arany foltokkal tarkítva, a csillagos éjszakai égboltot szimbolizálta [2, 3].

Az ókori egyiptomi amulettek állatokat, isteneket, isteni jelképeket vagy miniatűr tárgyakat is formázhattak. Az 1. ábrán látható néhány jellegzetes amulett típus, leltári számmal ellátva. Az amulettek tipikusan 2–3 cm nagyságúak, és 1–4 g tömegűek. Méretüket tekintve optimálisak pld. a tömbi („bulk”) PGAA mérésre. Néhány típus esetén több is rendelkezésünkre állt (pl. szív amulett [1d. ábra], Dzsed-oszlop [1e. ábra]). A toll amulett (1a. ábra) Maat jelképe volt, aki a világrend, az igazságosság, a törvényszerűség megtestesítője volt, mind a földön, mind a túlvilágon [5]. A gyűrű amulettet (1b. ábra) főként ékszerként használhatták [6].

A szív amulett (1d. ábra) az egyik legelterjedtebb amulett típus volt az Újbirodalom korában az ókori Egyiptomban. A szív amulettet az elhunyt szíve fölé helyezték, rajta gyakran a Halottak Könyve egyik fejezetével. A szív amuleten lévő felirat akadályozta meg hitük szerint, hogy az elhunyt szíve bevallja az elkövetett bűnöket [7].

Az udzsat-szem (1c. ábra), más néven Hórusz szeme az egyiptomiak számára a regenerációt, a tökéletességet jelentette, amulettje bajelhárító és gyógyító erővel bírt. Hórusz égisten az egyik legjelentősebb isten volt, az utolsó isten, aki Egyiptom trónján ült. A fáraók tőle örökölték a hivatalukat. A mitológia szerint a Széth istennel folytatott párban megsebesült az egyik szeme, amit Thot isten meggyógyított. Mivel megsebesült, majd éppé vált újra, ezért önmaga is képessé vált a gyógyításra. Hóruszt gyakran ábrázolták sólyomként is (1j. ábra) [8].

A Dzsed-oszlop (1e. ábra) az egyik legősibb egyiptomi jelkép, melynek eredete és pontos jelentése vitatott. Ozirisz szimbóluma és megjelenési formája, olykor a hátgerincének tekintik [9]. Thot az írás, bölcsesség, orvoslás istene volt, az írnokok pártfogója. Íbiszformájú amulettjét (1f. ábra) gyakran használták a temetkezések során, a túlvilági újjászületésüket segítette [10]. Nephthüsz (1h. ábra) ókori egyiptomi istennő a nővérel, Ízisszel együtt a temetési rituálékban kapott fontos szerepet, az elhunyt testét védelmező istennőként [11]. Nővére, Ízisz (1g. ábra) a varázslás, a hitvesi hűség és az anyaság jelképe [12].

Ezen amuletteken kívül még egy Amon-fejet (1f. ábra) is megvizsgáltunk, aminek az anyaga ismeretlen volt korábban, bár szabad szemmel is megállapítható volt, hogy nem lápisz lazuliból készült. Amon egyike volt Egyiptom legfőbb isteneinek, nevének jelentése: “aki rejtve van”. Jellegzetes ábrázolásán fején kettős tollkorona van, illetve kos alakjában is gyakran jelenítették meg [13].



1. ábra: Néhány jellegzetes amulett típus: az amulettek közül néhány típusból több is rendelkezésünkre állt, a teljes mintalista, a leletek leltári számával és méreteikkel együtt az 1. számú mellékletben található [4].

1.3. Célkitűzések

Vizsgálataink elsődleges célja annak igazolása volt, hogy az amulettek valóban lápisz lazuliból készültek. További célunk volt, hogy korábban, főleg nyersanyagmintákon és néhány más régészeti leleten mért összetétel adatok alapján azonosítsuk a nyersanyagok lelőhelyeit. Régészeti háttérismeretek alapján az a hipotézisünk, hogy a nyersanyagok az ókori Közel-Keleten legnépszerűbb és legismertebb afganisztáni bányákból származtak [14]. Emellett a fenti esettanulmánnyal demonstrálni szerettük volna a roncsolásmentes, főként nukleáris analitikai módszerek alkalmazhatóságát kulturális örökségünk tárgyi emlékeinek vizsgálatában.

A kutatás egy több évtizedes nemzetközi együttműködés része. Saját kutatásaim során az alkalmazott analitikai módszerek eredményeit részletesen összehasonlítottam, majd a nyersanyaglelőhelyek azonosítása céljából a mérési adatokat a meglévő adatbázisokkal összevetve statisztikai elemzéseket végeztem.

2. VIZSGÁLT ANYAGOK ÉS KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

2.1. Az előforduló nyersanyagok

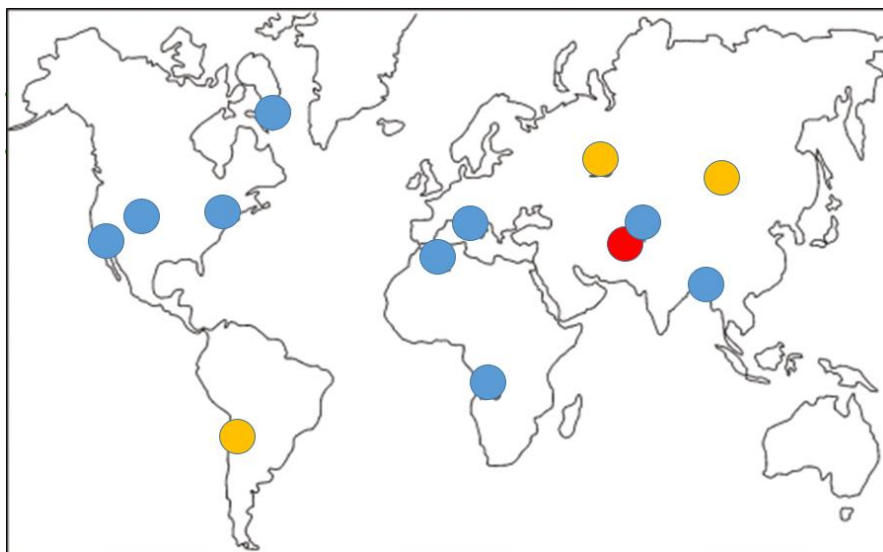
A féldrágakövek és drágakövek ritkább és ezért értékesebbnek tartott ásványok és kőzetek, amelyeket főként díszítőanyagként, ékszerként vagy festék alapanyagnak is használtak. A legjelentősebbek az ametiszt, hegyikristály, karneol, lápisz lazuli, ónix, achát, opál, turmalin, malachit, variszcit, türkiz, gránát, hematit [15]. Jelen kutatásban a lápisz lazulit és azok esetleges helyettesítőit vizsgáljuk a korábban felsorolt analitikai módszerekkel.

2.1.1. Lápisz lazuli

A lápisz lazuli (3a. ábra) az egyik legrégebben, már 6000 éve ismert és bányászott féldrágakő. Elnevezése a perzsa lazavard szóból ered, a lapis lazuli elnevezés a latin lapis (=kő) és az arab **é**g szavak kombinációja. Gyönyörű mélykék színe miatt kedvelt ékszer és festék alapanyag. Már az ókori Egyiptomban amuletteket faragtak belőle, Kleopátra lápisz lazuliból készült szemfestéket használt [16, 17]. Az ókortól kezdve a festők kedvelt festék alapanyaga volt a lápisz lazuliból előállított ultramarin (3d. ábra). A fő összetevője a lazurit ásvány $[(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{SO}_4,\text{Cl},\text{S},\text{OH})_2(\text{AlSiO}_4)_6]$, de emellett található benne haüyn $[(\text{Na},\text{K})_3(\text{Ca},\text{Na})(\text{Si}_3\text{Al}_3)\text{O}_{12}(\text{SO}_4,\text{S},\text{Cl})]$, szodalit $[\text{Na}_4(\text{Al}_3\text{Si}_3)\text{O}_{12}\text{Cl}]$, kalcit $[\text{CaCO}_3]$ és pirit $[\text{FeS}_2]$ is.

Mindössze 13 lápisz lazuli lelőhely ismert a világon (2. ábra): Badakhshan (Afganisztán), Pamír hegység, Bajkál-tó és környéke, Burma, Baffin sziget (Kanada), Edwards (NY állam, USA), Wyoming-Colorado-Utah (USA), California (USA), Chile, Angola, Atlasz-hegység, Latium (Olaszország), Urál-hegység (Oroszország) [18]. Ezek közül az afganisztáni lelőhely a legnagyobb jelentőségű Európa és a Közel-Kelet régészete szempontjából. Elsődleges feltevés, hogy a vizsgált minták nyersanyaga ebből a régióból származik.

Lehetséges nyersanyaglelőhelyek még: a Bajkál-tó környéke, a Pamír hegység, esetleg az Atlasz-hegység. A különböző lelőhelyről származó minták kémiai összetételük alapján kisebb-nagyobb megbízhatósággal elkülöníthetők egymástól [18].



2. ábra Ismert lápisz lazuli nyersanyag lelőhelyek: kiemelt jelentőségű az egyiptomi leletek szempontjából az afganisztáni lelőhely (amely pirossal van jelölve). Az adatbázisunkban ezen felül uráli, bajkáli és chilei nyersanyagok is találhatóak (a képen narancssárgával jelölve) [18].

2.1.2. Azurit

A lápisz lazuli már az ókorban is nehezen beszerezhető és drága alapanyagának számított, ezért gyakran helyettesítették más ásványokkal. Ezek közül kiemelkedik az azurit $[\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]$, amely a 3b. ábrán látható. Bár festékanyagként is gyakran alkalmazták, hátránya, hogy az azurit idővel malachittá $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ alakul és kékről zöld színűvé változik [19]. Analitikai módszerekkel, pl. PGAA-val (4. ábra) elkülöníthető a lápisz lazulitól, ugyanis az azurit réz tartalmú vegyület [18].

2.1.3. Egyiptomi kék

A lápisz lazuliból készült ultramarin helyettesítésére alkották meg az ókori egyiptomiak az egyik első mesterséges pigmentet, az egyiptomi kéket $[\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}]$. Réztartalmú, tartós festékanyag (3e. ábra), melyet először a IV. dinasztia idején alkalmaztak, de más mediterrán civilizációk is kedvelték [20].

2.1.4. Szerpentinit

Az Amon-fej esetén (1. ábra) már szabad szemmel megállapítható, hogy nem lápisz lazuliból, hanem valamilyen sötétzöld színű kőzetből készült. A PGAA mérésekből meghatározott kvantitatív összetétel adatok alapján bebizonyosodott, hogy az Amon-fej szerpentinitből készült (3c. ábra). A szerpentinit tömött, homogén, igen finomszemcsés, zsíros tapintású, puha metamorf kőzet [21].



a) Afganisztáni lápisz lazuli
(Fotó: Zöldföldi Judit)



b) Azurit ásvány [22]



c) Szerpentinit [21]



d) Ultramarin [23]

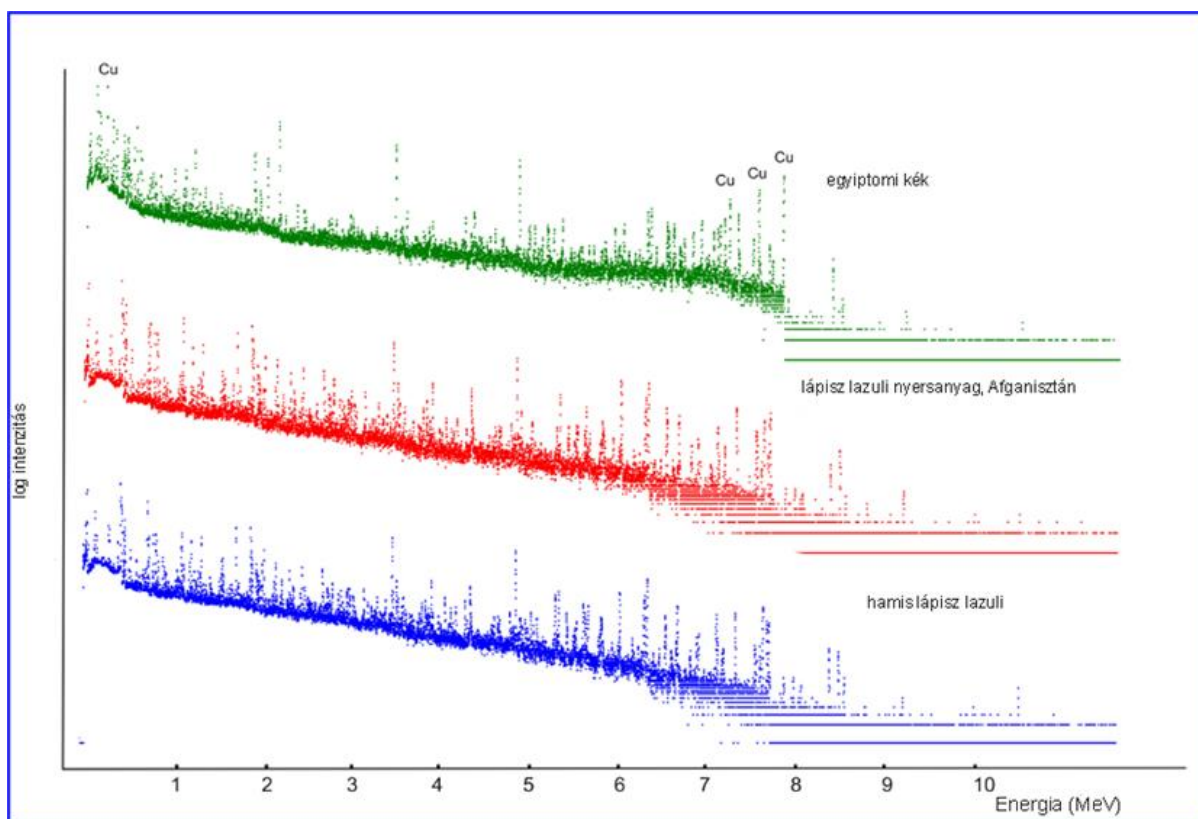


e) Egyiptomi kék [24]

3.ábra: Kőzetek és festékanyagok: a lápisz lazuliból (3.a) készítették az ultramarin festékanyagot (3.d). Mivel a lápisz lazuli értékes, nehezen hozzáférhető anyag volt, ezért gyakran helyettesítették más ásványokkal, pl azurittal (3.b), vagy festék esetén az egyiptomi késsel (3.e). Az Amon-fej esetén a szerpentinit merült fel, mint nyersanyag, a helyszíni mérések alapján.

Az általunk alkalmazott mérési eljárásokkal kvalitatíven is megkülönböztethető egymástól a lazurit és azurit, illetve a lazurit és az egyiptomi kék a kémiai összetételük alapján. Az azurit és egyiptomi kék magas réztartalma miatt a prompt-gamma spektruma megkülönböztethető a rézet nem tartalmazó lápisz lazuli spektrumától. A 4. ábrán látható, hogy az egyiptomi kék spektrumában látszanak a Cu- vonalak, míg az afganisztáni lápisz lazuliban

nem [18]. A hordozható eszközökkel végzett méréseink esetén a kémiai összetétel csak egy referencia mintához hasonlítva adható meg.



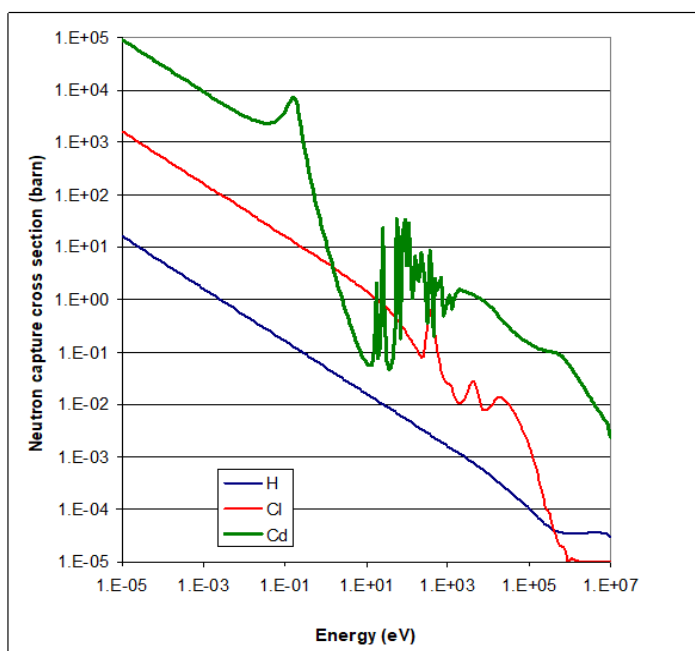
4. ábra: PGAA spektrumok: a pirossal jelzett lázuliszuli PGAA spektrumában nem találhatóak réz vonalak, mint az egyiptomi kék (zölddel jelzett) és a hamis lázuliszuli (késsel jelzett) spektrumában. Ezáltal megkülönböztethető egymástól az eredeti lázuliszuli a hamisítványoktól [18].

2.2. Alkalmazott vizsgálati módszerek

2.2.1. A prompt-gamma aktivációs analízis

Az alkalmazott roncsolásmentes módszerek közül elsődleges a prompt-gamma aktivációs analízis [25], amely a neutronok sugárzásos befogását követő karakterisztikus gamma-sugárzás, azaz az (n,γ) reakció detektálásán alapul. A PGAA analízis eredménye mátrixfüggetlen, azaz a kibocsátott fotonok energiája és intenzitása független a kémiai környezettől. A hagyományos neutronaktivációs analízissel (NAA) szemben a besugárzás és a detektálás egy időben zajlik. Mivel a neutronok és a kibocsátott karakterisztikus gamma-sugárzás is képes néhány cm vastag anyagrégeken áthaladni, ezért a PGAA alkalmas a fő geokémiai összetevők tömbi (“bulk”) kvalitatív és kvantitatív meghatározására [14, 26].

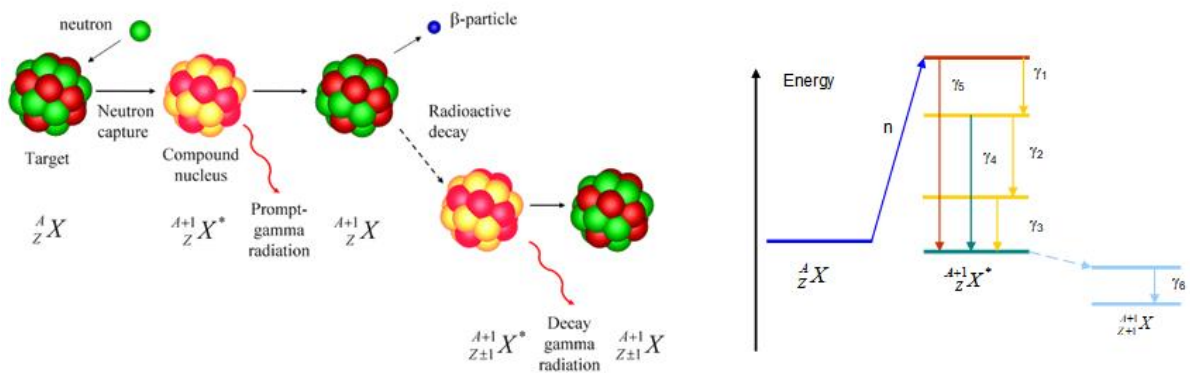
A ^4He izotóp kivételével valamennyi atommag képes lassú neutronok befogására, mely befogást követően gerjesztett állapotba kerül. A neutronbefogás valószínűségét a befogási hatáskeresztmetszettel jellemezzük, amely az adott atommagra jellemző és a befogódó neutron energiájára is jellemző mennyiség. A lassú neutronok esetén a befogási hatáskeresztmetszet az ún. “ $1/v$ ” - törvény szerint változik, amely alapján az elemvizelésre kedvezőbbek a minél kisebb energiájú, ún. “hideg” neutronok (5. ábra)



5. ábra: Neutronbefogási hatáskeresztmetszet az energia függvényében: ez magyarázza az eltérő érzékenységet az általunk vizsgált elemek esetén, minél nagyobb az adott elem neutronbefogási hatáskeresztmetszete, annál nagyobb érzékenységgel tudjuk kimutatni a jelenlétét a vizsgált mintában [27].

Az atommag a gerjesztett állapotból több lépésben, gamma-sugárzás kibocsátásával kerül vissza alapállapotba. A kisugárzott gamma fotonok energiája jellemző a kibocsátó atommagra (lásd 6. ábra).

Ezzel a módszerrel az összes kémiai elem mérhető, azonban az érzékenység nagyban függ az anyag neutronbefogási hatáskeresztmetszetétől. A 7. ábrán látható a különböző elemek közelítő kimutatási határa a budapesti PGAA berendezéssel mérve. Egyes elemeket, mint a bór, szamárium, eurórium (pirossal jelezve a periódusos rendszeren) már igen kis koncentrációban (0,5-1 ppm), nyomelemként is képesek vagyunk mennyiségileg mérni, míg például a C, N, O, Pb elemeket (szürkével jelölve) néhány tömegszázalékban kell tartalmaznia a mintának, ahhoz, hogy detektálható legyen.



6. ábra: Neutronbefogás sematikus ábrája [27]

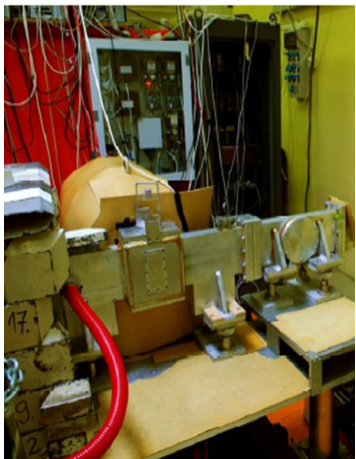
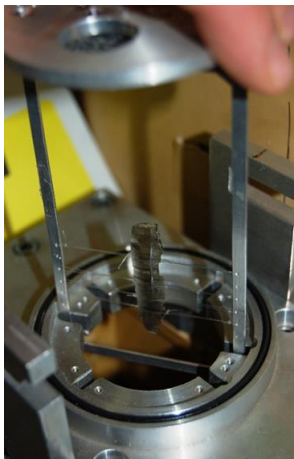
Element		Detection Limit [ppm]	
stable isotope		0.3-1	1-10
atomic weight		10-100	100-1000
σ - capture		>1000	no data
σ - scattering			
H	1	1.00794	0.3329 b
Li	7	6.941	0.0007 b
Be	9	9.0122	0.0007 b
Na	23	22.98977	0.0007 b
Mg	24	24.305	0.0007 b
K	39	39.0983	0.0007 b
Ca	40	40.078	0.0007 b
Sc	45	44.9559	0.0007 b
Ti	48	47.88	0.0007 b
V	51	50.9415	0.0007 b
Cr	52	51.9961	0.0007 b
Mn	55	54.9380	0.0007 b
Fe	56	55.945	0.0007 b
Co	59	58.9332	0.0007 b
Ni	58	58.6934	0.0007 b
Cu	63	63.546	0.0007 b
Zn	65	65.38	0.0007 b
Ga	69	68.9256	0.0007 b
Ge	72	72.63	0.0007 b
As	75	74.9216	0.0007 b
Se	78	77.956	0.0007 b
Br	80	79.904	0.0007 b
Kr	84	83.8	0.0007 b
Rb	85	85.4678	0.0007 b
Sr	88	87.62	0.0007 b
Y	89	88.90585	0.0007 b
Zr	90	90.905	0.0007 b
Nb	93	92.90638	0.0007 b
Mo	95	95.94	0.0007 b
(Tc)	(98)	98.90625	0.0007 b
Ru	101	101.07	0.0007 b
Rh	103	102.9055	0.0007 b
Pd	106	105.9264	0.0007 b
Ag	108	107.8682	0.0007 b
Cd	112	112.411	0.0007 b
In	115	114.818	0.0007 b
Sn	119	118.710	0.0007 b
Sb	121	121.757	0.0007 b
Te	127	127.603	0.0007 b
I	127	126.90447	0.0007 b
Xe	131	131.29	0.0007 b
Cs	133	132.90545	0.0007 b
Ba	137	136.90582	0.0007 b
La	139	138.90471	0.0007 b
Hf	178	178.49063	0.0007 b
Ta	181	180.94788	0.0007 b
W	184	183.84847	0.0007 b
Re	187	186.90553	0.0007 b
Os	190	190.2339	0.0007 b
Ir	192	192.22543	0.0007 b
Pt	195	195.08329	0.0007 b
Au	197	196.966569	0.0007 b
Hg	201	200.59	0.0007 b
Tl	203	202.97288	0.0007 b
Pb	207	207.976652	0.0007 b
Bi	209	208.980399	0.0007 b
(Po)	(209)	209	0.0007 b
(At)	(210)	210	0.0007 b
(Rn)	(222)	222	0.0007 b
Ce	140	140.907683	0.0007 b
Pr	141	140.907683	0.0007 b
Nd	144	143.910087	0.0007 b
(Pm)	(145)	144.912748	0.0007 b
Sm	152	151.964667	0.0007 b
Eu	151	150.919619	0.0007 b
Gd	157	156.923119	0.0007 b
Tb	159	158.925106	0.0007 b
Dy	163	162.929149	0.0007 b
Ho	165	164.930322	0.0007 b
Er	167	167.259305	0.0007 b
Tm	169	168.932729	0.0007 b
Yb	173	172.937152	0.0007 b
Lu	175	174.967069	0.0007 b
Th	232	232.0371	0.0007 b
(Pa)	(231)	231.036277	0.0007 b
U	238	238.02891	0.0007 b
(Np)	(237)	237.048173	0.0007 b
(Pu)	(244)	244.064224	0.0007 b
(Am)	(243)	243.061381	0.0007 b
(Cm)	(247)	247.070353	0.0007 b
(Bk)	(247)	247.071323	0.0007 b
(Cf)	(251)	251.079588	0.0007 b
(Es)	(252)	252.083858	0.0007 b
(Fm)	(257)	257.095033	0.0007 b
(Md)	(258)	258.105287	0.0007 b
(No)	(259)	259.105583	0.0007 b
(Lr)	(261)	261.105768	0.0007 b

7. ábra: Elemek kimutatási határa budapesti PGAA berendezéssel: pirossal

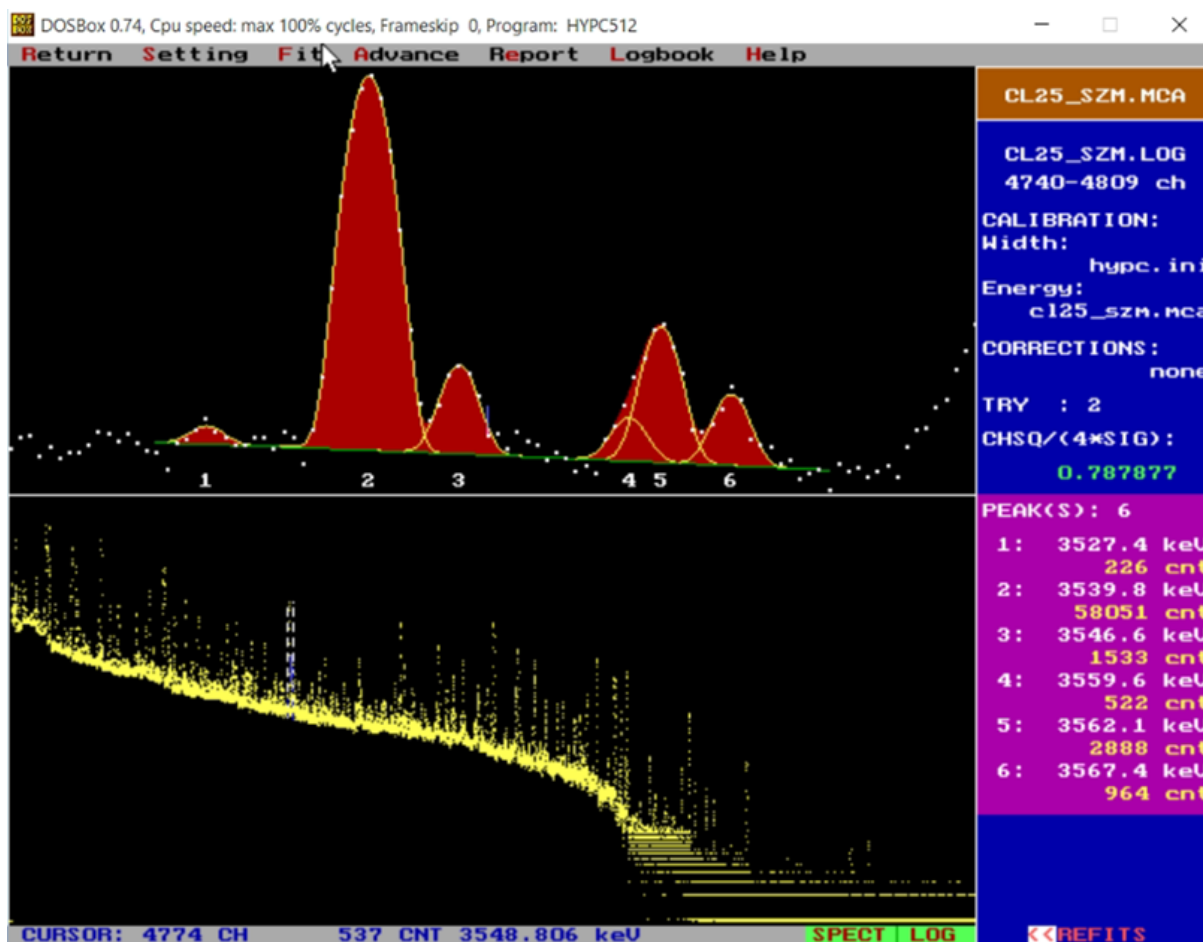
jelölve a legnagyobb érzékenységet, pl. a bórt már nyomelem szintjén is ki tudjuk mutatni, míg a szürkével jelzett ólmot csak akkor, ha a vizsgált minta nagy mennyiségben tartalmazza [27].

A PGAA méréseket a Budapesti Kutatóreaktornál, a Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium által üzemeltetett mérőhelyeken végeztük [25]. A mintákat egy, a reaktorból kivezetett vízszintes hideg- vagy termikus neutronnalábbal sugároztuk be [28]. A

kisebb (néhány cm) mintákat a PGAA mérőhely mintatartó kamrájában, mintatartó keretbe helyeztük. A nagyobb mintákat a NIPS-NORMA mérőhely mintatartó kamrájában mértük (8a-c. ábra). A por- vagy folyadékminták csomagolására, ill. a minták rögzítésére teflont [C_nF_{2n+2}] használunk, ugyanis a C és F alacsony neutronbefogási hatáskeresztmetszetű elem, így nem befolyásolja számottevően a mintákról készült gamma spektrumot.

		
8.a ábra: A budapesti PGAA mérőhely (Fotó: EK NAL)	8.b ábra: A PGAA mérőhely mintatartója (Fotó: EK NAL)	8.c ábra: A NIPS-NORMA mérőhely mintatartója (Fotó: EK NAL)

A prompt-gamma spektrumok kiértékelését – azaz a spektrumban szereplő csúcsok alakjának pontos illesztését, területének és pozíciójának (azaz energiájának) meghatározását – a HYPERMET PC programmal végezzük [29]. A 9. ábra alsó részén látható egy teljes lápisz lazuli spektrum, míg a felső panelen látható a csúcsillesztés egy kiválasztott energiatartományban. A HYPERMET PC által meghatározott csúcsadatokat (a csúcsok energiája és intenzitása, valamint ezek hibái) egy saját PGAA könyvtár adataival hasonlítjuk össze, a Prospero5 program segítségével. Így végeredményül mennyiségi elemzést hajtunk végre [30].



9. ábra: HYPERMET PC program: az alsó panelen látszik a teljes lápisz lazuli spektrum, és fehér négyzettel van jelölve, hogy melyik része van éppen kinagyítva a felső panelen. A csúcsillesztést automatikusan elkészíti a program, de kézzel ellenőrizni kell, hogy az illesztések valóban helyesek-e. A zölddel jelzett CHSQ/(4*SIG) érték jelzi, hogy ez az illesztés helyes volt [29].

A mennyiségi analízis alapja a

$$A_E = m \frac{N_A}{M} \theta \sigma_0 I_\gamma \Phi_0 \varepsilon(E_\gamma) t$$

egyenlet, ahol A_E egy adott elemhez tartozó, a spektrumban azonosított csúcs területe, m az adott elem tömege, N_A az Avogadro-szám, M az adott elem móltömege. θ az adott elem adott izotópjának izotópgyakorisága, σ_0 a neutronbefogási hatáskeresztmetszet, I_γ egy adott magreakció gammahozama. Ez utóbbi három paraméter magfizikai állandó. Φ_0 a neutronnyaláb termikus ekvivalens fluxusa, $\varepsilon(E_\gamma)$ a HPGe detektor hatásfoka E_γ energián – amelyek az adott mérőrendszerre jellemző paraméterek.

Az ún. k_0 -módszert alkalmazva azonban minden prompt-gamma vonalra kiszámítható a

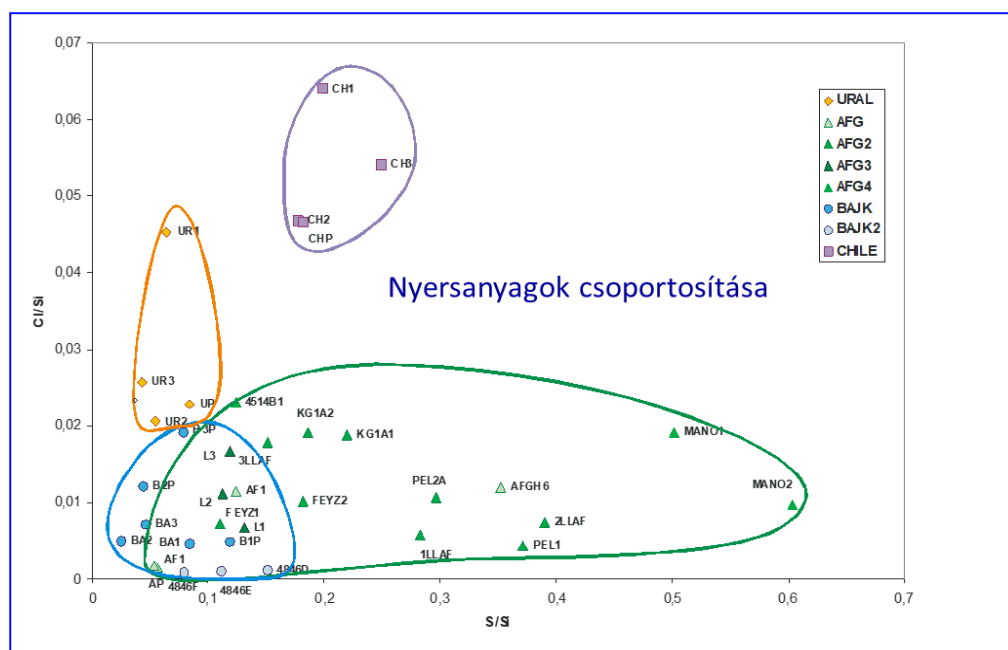
$$k_{0,c}(X) = \frac{(\theta \sigma_0 I_Y / M) X}{(\theta \sigma_0 I_Y / M) C}$$

állandó, amely állandókat felhasználva, két tetszőleges összetevő kémiai elem tömegének aránya:

$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{A_X S_{Y,Y}}{A_Y S_{Y,X}} = \frac{A_X k_{0,c}(Y) \varepsilon_{Y,Y}}{A_Y k_{0,c}(X) \varepsilon_{Y,X}}$$

ahol X és Y két tetszőleges elemet, C az ún. komparátor elemet jelöli. A komparátor módszer előnye, hogy az elemarányok függetlenek az neutronfluxus pillanatnyi értékétől, így nagyobb pontossággal meghatározhatók. Feltéve, hogy valamennyi összetevőt tudjuk detektálni, az egyes kémiai elemek mennyisége százalékosan (atom% vagy tömeg%) megadható [26].

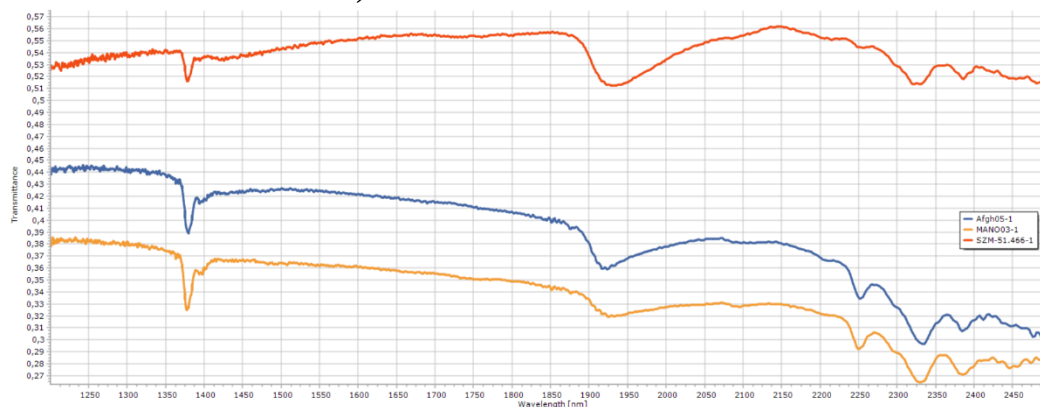
A proveniencia elemzés során a mért összetétel adatokat összehasonlítjuk a referencia geológiai minták értékeivel, és így megállapíthatjuk meg a leletek nyersanyagának eredetét. A jelenleg rendelkezésre álló, PGAA mérési eredményeket tartalmazó lápisz lazuli adatbázis egy részének ábrázolása a 10. ábrán látható. Az adatbázis négy fontos nyersanyag lelőhelyről mintegy 70 geológiai referencia minta és 40 régészeti minta PGAA-val mért összetétel adatait tartalmazza [18].



10. ábra: Lápisz lazuli adatbázis: négy különböző lelőhelyről (Afganisztán, Bajkál, Urál, Chile) származó saját nyersanyag adatbázis, ezzel hasonlítjuk össze a leletek kémiai összetételét [18].

2.2.2. Közeli infravörös spektroszkópia

A közeli infravörös (NIR) spektroszkópiai mérések során a mintáról a visszavert elektromágneses sugárzás ad molekuláris összetételi, ill. szerkezeti információt. A közeli infravörös tartományban a molekularezgések felhangjai és kombinációi jelennek meg. Ezek a kombinációs és felhang sávok jellemzően szélesek, így a létrejövő spektrum összetett, így az egyes elemeknek nehéz elkülöníteni a spektrális jellemzőit. Ezt figyelembevéve, a méréseink során referencia spektrumokhoz hasonlítottuk az általunk kapott spektrumot. Emiatt csak azt tudjuk megállítani, hogy mennyire azonos a referencia spektrummal, a pontos elemösszetétel meghatározásához az előző alfejezetben tárgyalt PGAA-t használtuk (a 11. ábrán látható egy példa az összehasonlítás menetére).



11. ábra: NIR spektroszkópiai eredmények tanulmányozása: A narancssárgával jelzett lelet (ltsz. 51.466) közeli infravörös spektrumát hasonlítjuk az afganisztáni lápisz lazuli (sötétkéssel jelölve) spektrumával. A pirossal jelzett másik lelőhelyről származó spektrum szintén referencia adat, ezekkel vetjük össze a saját eredményeinket.

Az általunk alkalmazott NIR-spektroszkóp (ArcOptics Rocket típusú hordozható készülék) behatolási mélysége néhány mm, hordozható változata nem igényel más kiegészítő felszerelést, és a minták előkészítés nélküli vizsgálatára is alkalmas. A színekép hullámhossztartománya 900-2600 nm közötti, és nagy felbontással rendelkezik (4 cm^{-1}). A nagyobb méretű minták esetén gyakran több oldalukat is megvizsgáltuk, ahogy a 12a. ábrán látható. Az eredmények néhány percen belül kiolvashatók a műszerről, így ez, és a Raman-spektroszkóp nyújtottak leghamarabb információt a leletek felszíni elemösszetételéről [31].



12a. NIR-spektroszkóp



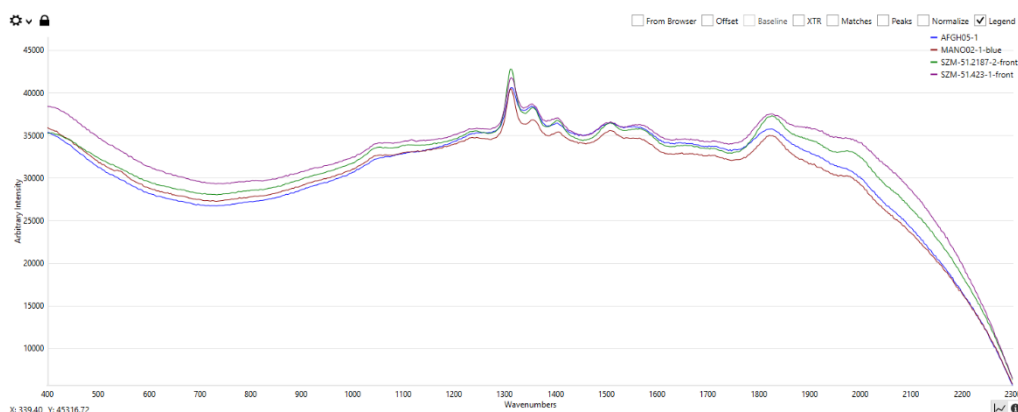
12.b ábra: Raman-spektroszkóp

2.2.3. Raman-spektroszkópia

A Raman-spektroszkópia a minta molekuláinak rezgési és forgási állapotairól nyújt információt. Emellett a Raman-spektroszkópia által a kristályszerkezet és a molekuláris szerkezet is tanulmányozható. A működési elve nagyban hasonlít az infravörös spektroszkópiához, az analitikai jel keletkezésében különbözik a két módszer. A közeli infravörös spektroszkópia esetén az abszorpció jelenségét használjuk ki, míg a Raman-spektroszkópia a fényszórás elvén alapul. Az anyagra beeső fotonok döntő többsége rugalmasan (Rayleigh-szórás) szóródik, azonban egy kis százalékuk rugalmatlanul, ezt nevezzük Raman-szórásnak. A beeső foton energiája és a szétszórt foton energiája közötti különbséget Raman-eltolódásnak hívják.

A mérésekhez MIRA DS XTR (Metrohm) típusú hordozható készüléket használtunk, 785 nm-es gerjesztő lézerrel (12b. ábra).

A közeli infravörös spektroszkópiához hasonlóan a Raman-spektroszkópiai eredményeket is referencia spektrumokhoz hasonlítottuk, ennek egy példája a 13. ábrán látható. A Raman-spektrum hullámszám-tartománya 400 és 2300 nm között van.



13. ábra: Raman-spektrumok: A késsel jelölt afganisztáni Raman-spektrummal jól egyeznek a leletek spektrumai (ltsz. 51.2187, 51.423), amelyek zölddel és lilával vannak jelölve az ábrán. Az is megfigyelhető, hogy ellentétben a NIR-spektrummal, nincs akkora különbség az afganisztáni (AFGH05) és a nem afganisztáni (MANO02) Raman-spektrum között.

2.2.4. Röntgen fluoreszcencia spektroszkópia

A minták elemösszetételét a PGAA-n kívül Innov-X Delta Premium típusú hordozható XRF készülékkel mértük (14.a-b ábra). Mint ismert, az XRF - a PGAA-val ellentétben - csupán a felszín közeli néhányszor 10 μm mélységről szolgáltat analitikai jelet. Néhány tárgy esetében, ahol valamilyen felületi átalakulást feltételeztünk, hordozható mikroszkóppal készítettünk felvételt [32].

Mivel a korábbi nyersanyag referenciamintákon nem végeztünk XRF méréseket, a mostani XRF adatokat nem tudjuk felhasználni a provenienciát érintő következtetésekre. Azonban, a jelenlegi mintáknál az XRF mérések megerősíthetik a lápisz lazuli és a nem lápisz lazuli anyagú minták elkülönítését.



**Innov-X Delta
Premium**

14.a Kézi XRF



14.b XRF működés közben

3. KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK

3.1. Általános megfigyelések

A PGAA elemzés az elsődleges vizsgálati módszerünk, amely során közreműködtem a minták mérésében, fő feladatomból volt a PGAA-spektrumok kiértékelése, az összetétel adatok meghatározása és elemzése. A mérési kampány során 20 régészeti tárgy PGAA mérését végeztük el, és a következő kémiai elemek mennyiségét határoztuk meg: H, B, Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Sm. A fő összetevőket a geokémiában szokásos módon oxid formában, a mellék- és nyomelemeket elemi formában adjuk meg. Az 1. táblázatban láthatóak a különböző oxidok, illetve elemek esetén a kimutatási határok. A kimutatási határ (mennyiségi kimutatási határ – quantification limit) az a koncentráció, amely fölött az adott elem első három legintenzívebb vonala szignifikánsan kimutatható a spektrum alapvonal felett, és az adott elem mennyisége elfogadható megbízhatósággal kimutatható.

Az ún. Curie-féle kimutatási határ [26]:

$$C_L = \frac{2 \cdot \sigma_B \cdot FWHM}{S \cdot t}$$

Ahol C_L a kimutatási határ, σ_B a háttér vonal beütéseinek a szórása (standard deviációja), $FWHM$ a spektrum adott tartományára jellemző félértékszélesség, S a spektroszkópiai érzékenység, t a mérési idő.

Jól látható, hogy a nyomelemként is azonosítható bór és szamárium esetén a kimutatási határ jóval alacsonyabb, mint a többi elem esetén.

Mérhető összetevők	H ₂ O	B	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃
Kimutatási határok (m/m%)	0,03	0,00005	0,7	1,50	1,50	0,9	0,07
Mérhető összetevők	Cl	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	Sm
Kimutatási határok (m/m%)	0,002	0,9	0,4	0,03	0,01	0,130	0,00003

1. táblázat: Kimutatási határok: a budapesti PGAA berendezés esetén a B, SM elemekre a legérzékenyebb a berendezés

Az 2. táblázatban látható 16 lelet átlagos összetétele, a fejlécekben az amulettek leltári száma látható, míg az első oszlopban az elemek oxidos és elemi formája. A táblázat alapján a legnagyobb tömegszázalékban a mintákban a szilícium, magnézium, alumínium van jelen, míg a bór és a szamárium nyomelemként szerepel. Az oszlopokban a különböző oxidok és elemek koncentráció adatai mellett azok abszolút hibája szerepel. A koncentráció adatokat az első szignifikáns hiba jegyéig írtuk ki.

Azokat az elemeket, amelyeket nem sikerült megbízhatóan azonosítani, „<k.h.” rövidítéssel jelöltem. A lelőhelyek azonosításakor a mérhető elemek közül kerestünk olyan ún. ujjlenyomat-szerű összetevőket, amelyek a legjobban megmutatják az egyes leletcsoportok közötti hasonlóságokat és különbségeket.

Ltsz.	51.466	51.2191	51.469	51.2191	51.259	51.1702
H ₂ O (m/m%)	1,43 ± 0,03	0,6 ± 0,03	1,2 ± 0,02	0,59 ± 0,02	0,54 ± 0,01	1,29 ± 0,02
B (m/m%)	0,150 ± 0,002	0,154 ± 0,003	<k.h.	<k.h.	0,209 ± 0,003	<k.h.
Na ₂ O (m/m%)	4,4 ± 0,09	4,0 ± 0,1	4,30 ± 0,08	4,40 ± 0,07	3,60 ± 0,06	2,80 ± 0,06
MgO (m/m%)	13,0 ± 0,7	12,0 ± 0,6	11,0 ± 0,4	12,0 ± 0,6	11,0 ± 0,6	13,0 ± 0,52
Al ₂ O ₃ (m/m%)	10,3 ± 0,2	9,1 ± 0,3	9,5 ± 0,2	9,3 ± 0,2	8,2 ± 0,2	6,3 ± 0,13
SiO ₂ (m/m%)	44,0 ± 0,7	44,0 ± 0,8	41,0 ± 0,6	44,0 ± 0,7	43,0 ± 0,7	43,0 ± 0,65
SO ₃ (m/m%)	6,3 ± 0,1	8,5 ± 0,3	11,0 ± 0,2	8,6 ± 0,2	11,1 ± 0,2	11,2 ± 0,24
Cl (m/m%)	0,169 ± 0,003	0,89 ± 0,02	0,57 ± 0,01	0,91 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,143 ± 0,002
K ₂ O (m/m%)	1,59 ± 0,04	1,00 ± 0,04	1,24 ± 0,02	1,09 ± 0,03	1,20 ± 0,03	0,37 ± 0,01
CaO (m/m%)	16,0 ± 0,4	16,0 ± 0,5	15,0 ± 0,4	15,0 ± 0,4	15,0 ± 0,4	16,0 ± 0,4
TiO ₂ (m/m%)	0,36 ± 0,01	0,44 ± 0,02	0,34 ± 0,01	0,45 ± 0,01	0,51 ± 0,01	0,65 ± 0,01
MnO (m/m%)	0,128 ± 0,003	0,11 ± 0,01	0,119 ± 0,003	0,100 ± 0,003	0,086 ± 0,003	0,16 ± 0,01
Fe ₂ O ₃ (m/m%)	1,6 ± 0,04	3,4 ± 0,1	4,20 ± 0,09	3,40 ± 0,07	4,8 ± 0,1	4,5 ± 0,1
Sm (m/m%)	0,0044 ± 0,0001	<k.h.	0,0048 ± 0,0001	0,0066 ± 0,0002	0,0087 ± 0,0002	0,0062 ± 0,0001
Ltsz.	51.491	51.1598	56.72-E	51.504	51.2637	51.1716
H ₂ O (m/m%)	0,69 ± 0,02	0,2 ± 0,01	1,16 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,91 ± 0,02	0,98 ± 0,02
B (m/m%)	0,104 ± 0,001	<k.h.	<k.h.	<k.h.	0,040 ± 0,003	<k.h.
Na ₂ O (m/m%)	4,20 ± 0,08	14,0 ± 0,2	4,80 ± 0,08	3,60 ± 0,07	3,80 ± 0,09	3,20 ± 0,07
MgO (m/m%)	10,0 ± 0,5	<k.h.	12,0 ± 0,6	12,0 ± 0,6	15,0 ± 0,6	14,0 ± 0,6
Al ₂ O ₃ (m/m%)	7,6 ± 0,2	1,80 ± 0,09	10,6 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,4 ± 0,2	8,1 ± 0,2
SiO ₂ (m/m%)	40,0 ± 0,6	58 ± 0,9	43,0 ± 0,7	48,0 ± 0,6	48,0 ± 0,7	46,0 ± 0,6
SO ₃ (m/m%)	14,90 ± 0,28	0,50 ± 0,05	8,0 ± 0,2	5,6 ± 0,1	2,20 ± 0,06	5,6 ± 0,1
Cl (m/m%)	0,3 ± 0,0	0,68 ± 0,02	1,04 ± 0,02	0,50 ± 0,01	0,41 ± 0,01	0,63 ± 0,01
K ₂ O (m/m%)	0,92 ± 0,02	0,62 ± 0,02	1,95 ± 0,04	0,80 ± 0,02	0,81 ± 0,02	1,00 ± 0,02
CaO (m/m%)	14,0 ± 0,3	3,8 ± 0,1	15,0 ± 0,4	19,0 ± 0,5	20,0 ± 0,5	18,0 ± 0,4
TiO ₂ (m/m%)	0,39 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,430 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,370 ± 0,01	0,51 ± 0,01
MnO (m/m%)	0,47 ± 0,02	0,37 ± 0,01	0,100 ± 0,003	0,149 ± 0,003	0,132 ± 0,004	0,130 ± 0,004
Fe ₂ O ₃ (m/m%)	6,6 ± 0,2	1,70 ± 0,06	2,30 ± 0,06	1,80 ± 0,07	0,18 ± 0,03	1,50 ± 0,05
Sm (m/m%)	0,0740 ± 0,0002	0,0028 ± 0,0002	0,0036 ± 0,0001	0,0081 ± 0,0002	0,0100 ± 0,0002	0,0065 ± 0,0002
Ltsz.	51.481	51.2495	51.464	84.19-E		
H ₂ O (m/m%)	0,77 ± 0,01	0,9 ± 0,03	0,70 ± 0,02	2,40 ± 0,05		
B (m/m%)	0,018 ± 0,001	<k.h.	<k.h.	0,00006 ± 0,00001		
Na ₂ O (m/m%)	3,30 ± 0,06	4,60 ± 0,08	6,1 ± 0,1	25,0 ± 0,5		
MgO (m/m%)	11,0 ± 0,4	12,0 ± 0,5	11,0 ± 0,4	4,2 ± 0,3		
Al ₂ O ₃ (m/m%)	6,5 ± 0,1	8,3 ± 0,2	12,9 ± 0,3	4,5 ± 0,2		
SiO ₂ (m/m%)	39,0 ± 0,6	45,0 ± 0,6	50,0 ± 0,6	53,0 ± 0,6		
SO ₃ (m/m%)	16,4 ± 0,3	7,1 ± 0,2	2,50 ± 0,06	0,50 ± 0,05		
Cl (m/m%)	0,114 ± 0,002	0,50 ± 0,01	0,234 ± 0,004	1,37 ± 0,03		
K ₂ O (m/m%)	0,51 ± 0,01	0,38 ± 0,01	2,90 ± 0,06	1,10 ± 0,08		
CaO (m/m%)	14,0 ± 0,3	17,0 ± 0,4	12,6 ± 0,3	7,0 ± 0,2		
TiO ₂ (m/m%)	0,35 ± 0,01	0,37 ± 0,01	0,43 ± 0,01	0,18 ± 0,01		
MnO (m/m%)	0,130 ± 0,004	0,117 ± 0,003	0,071 ± 0,002	0,41 ± 0,01		
Fe ₂ O ₃ (m/m%)	7,5 ± 0,1	2,70 ± 0,08	0,86 ± 0,03	0,70 ± 0,04		
Sm (m/m%)	0,0028 ± 0,0001	0,0073 ± 0,0002	<k.h.	0,0055 ± 0,0002		

2. táblázat: Amulettek összetétele PGAA-val mérve: a leletek leltári

számukkal vannak azonosítva, a megfelelő sorban pedig az adott elem tömegszázaléka látható az első szignifikáns hiba jegyéig kiírva.

helye, az afganisztáni eredeten kívül a bajkáli vagy az uráli eredetet is számításba kell venni. A különböző lelőhelyek elkülönítése érdekében többváltozós statisztikai elemzést végeztem, amely eredménye a 3.3. fejezetben található.

A leletek utolsó csoportját képezik a kilógó adatpontok, ezek esetén merül fel, hogy nem lápisz lazuliból készültek. Ezek közül az 51.2191-es leltári számmal rendelkező mintát kétszer is mértük a PGAA berendezéssel, eltérő mérési időt alkalmazva. A 15. ábrán látható, hogy a két mérés eredménye majdnem teljesen ugyanoda esik, így bizonyítottam, hogy az általunk alkalmazott PGAA módszer megismételhető, és ugyanarra az eredményre vezet mindkét esetben, amennyiben a mérési időt is ugyanakkorára választjuk meg. Az 56.72-E leltári számú minta esetén a NIR- és Raman-spektroszkópia nem mutatott eltérést, míg a PGAA elemzés szerint valószínűsíthető, hogy nem lápisz lazuli a nyersanyaga. Így további vizsgálatokat fogunk végezni rajta a kérdés tisztázása érdekében.

Az 51.1598-as, a 51.2191-es és a 84.19-E leltári számú minták valószínűsíthetően nem lápisz lazuliból készültek, ezen minták részletes elemzése a következő alfejezetben található.

3.2. Különleges esetek

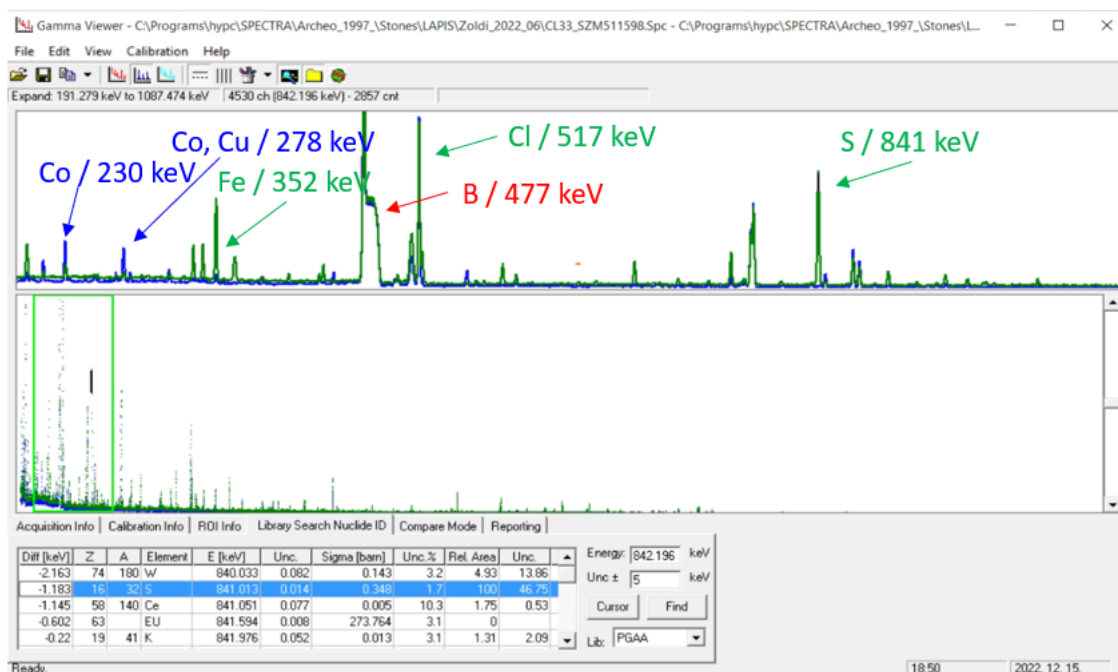
3.2.1. Toll amulett (ltsz. 51.1598)



A PGAA elemzések alapján a toll amulett alacsony kéntartalommal és magas klórtartalommal jellemezhető, ezen kívül pedig olyan elemeket is tartalmaz, amit a tipikus lápisz geológiai és régészeti minták nem: található benne kobalt, réz és ólom is nagy mennyiségben, ahogy a 3. táblázatban látható.

A Gamma Viewer programmal grafikusan is összehasonlítottuk a toll amulett PGAA spektrumát (zölddel jelölve) egy bizonyosan lápisz lazuli anyagú minta spektrumával (kékkkel jelölve) (16. ábra). A két minta közötti különbséget jól mutatják pld. a réz, kobalt (278 keV), ill. az ábrán nem látható ólom (7368 keV) vonalai a toll amulett spektrumában. Ezen túlmenően a toll amulett spektrumában nem találhatók magnézium vonalak, ami a lápisz lazuli egyik fő alkotóeleme. Mindezek arra utalnak, a fő elemek koncentráció értékeivel együtt, hogy ez a műtárgy feltehetően üvegből készült.

Ezen következtetésemet megerősítette az is, hogy a Raman-spektruma is eltér a várt lágysz spektrumtól, ahogy az a 17. ábrán látható, ahol a toll amulett spektruma lilával van jelölve. Az eltérést a fluoreszcencia okozhatja, amely elnyomja a Raman-szórás jelenségét. Emiatt ezt a mérést újra elvégezzük, a minta másik oldalán, annak reményében, hogy ez nem a minta teljes felületén fordul elő.



16. ábra: A toll amulett (Iatsz. 51.1598) és egy lágysz lazuli (Iatsz. 51.491) spektrumának összehasonlítása: jól láthatóak a toll amulett (zölddel jelölve) réz és kobalt vonalai, amelyek nem találhatók meg a kékkel jelölt lágysz lazuli PGAA spektrumában.

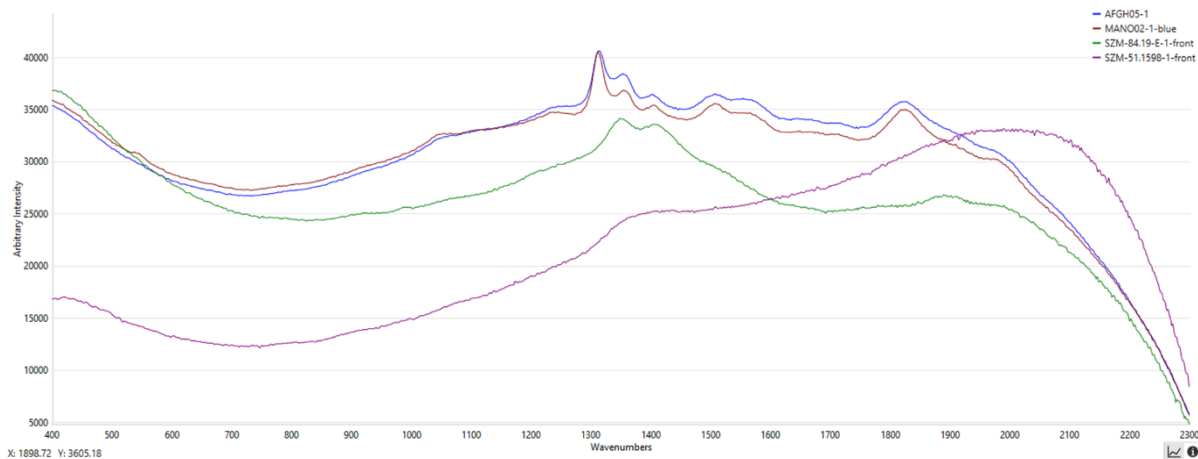
Ltsz.	51.1598		Ltsz.	51.491	
H ₂ O (m/m%)	0,2	± 0,01	H ₂ O (m/m%)	0,69	± 0,02
B (m/m%)	<k.h.		B (m/m%)	0,104	± 0,001
Na ₂ O (m/m%)	14,0	± 0,2	Na ₂ O (m/m%)	4,20	± 0,08
MgO (m/m%)	<k.h.		MgO (m/m%)	10,0	± 0,5
Al ₂ O ₃ (m/m%)	1,80	± 0,09	Al ₂ O ₃ (m/m%)	7,6	± 0,2
SiO ₂ (m/m%)	58	± 0,9	SiO ₂ (m/m%)	40,0	± 0,6
SO ₃ (m/m%)	0,50	± 0,05	SO ₃ (m/m%)	14,9	± 0,3
Cl (m/m%)	0,68	± 0,02	Cl (m/m%)	0,27	± 0,01
K ₂ O (m/m%)	0,62	± 0,02	K ₂ O (m/m%)	0,92	± 0,02
CaO (m/m%)	3,8	± 0,1	CaO (m/m%)	14,0	± 0,3
TiO ₂ (m/m%)	0,13	± 0,01	TiO ₂ (m/m%)	0,39	± 0,01
MnO (m/m%)	0,37	± 0,01	MnO (m/m%)	0,47	± 0,02
Fe ₂ O ₃ (m/m%)	1,70	± 0,06	Fe ₂ O ₃ (m/m%)	6,6	± 0,2
Co (m/m%)	0,2	± 0,01	Sm (m/m%)	0,0740	± 0,0002
Cu (m/m%)	0,36	± 0,01			
Sb (m/m%)	2,60	± 0,09			
Sm (m/m%)	0,0028	± 0,0002			
Gd (m/m%)	0,0011	± 0,0001			
PbO (m/m%)	14,0	± 0,8			

3. táblázat: Toll amulett (bal oldali) részletes összetétele egy tipikus lápisz lazulihoz (jobb oldali) viszonyítva: az eltérő elemek pirossal vannak jelölve. A minta tartalmaz rezet és kobaltot, ami lápisz lazuliban nem található. Emiatt, és a fő összetevők aránya miatt kijelenthetjük, hogy valószínűleg üvegpasztából készült.

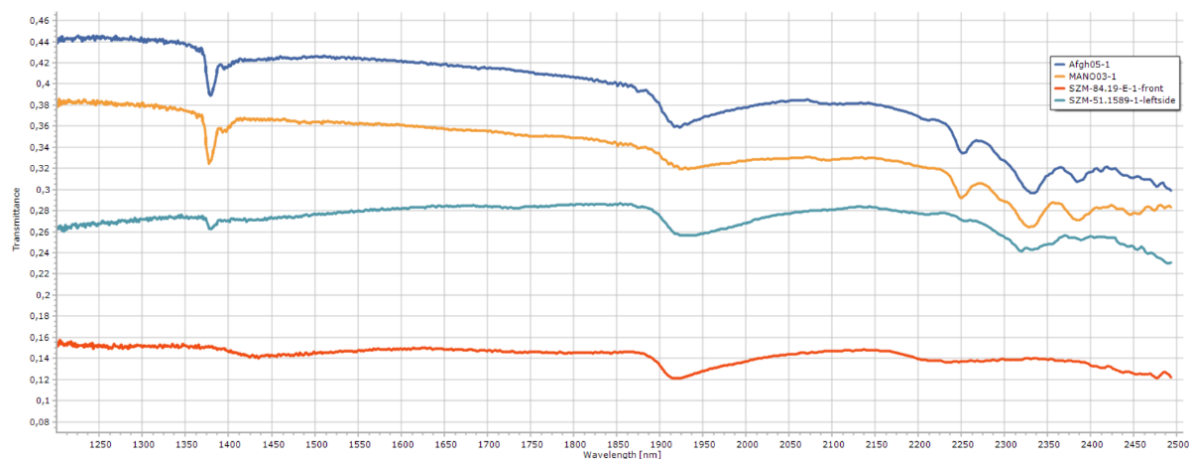
3.2.2. Udzsat - szem (ltsz. 84.19-E)

A PGAA mérések alapján a legmagasabb klórtartalommal rendelkező minta volt az Udzsat-szem. A tipikus lápisz lazulit alkotó elemeken kívül mértünk még benne kobaltot értékelhető mennyiségben: $0,20 \pm 0,01$ m/m% mennyiségben. A 17. ábrán látható a Raman-spektruma zölddel jelölve. Az Udzsat - szem kvalitatívan hasonlít a lápisz lazuli a spektrumára, ami azzal magyarázható, hogy bár nem tiszta lápisz lazuliból készült, a készítése közben feltehetően lápisz port keverhettek az amulett anyagához.





17. ábra: Két afganisztáni lápisz lazuli és két eltérő anyagú lelet Raman-spektruma: Udzsat-szem (84.19-E) zölddel jelölve, az előző fejezetben említett toll amulett (ltsz. 51.1598) lilával jelölve. A toll amulett szokatlan alakú spektruma a fluoreszcenciának köszönhető, ami elnyomja a Raman-szórást.



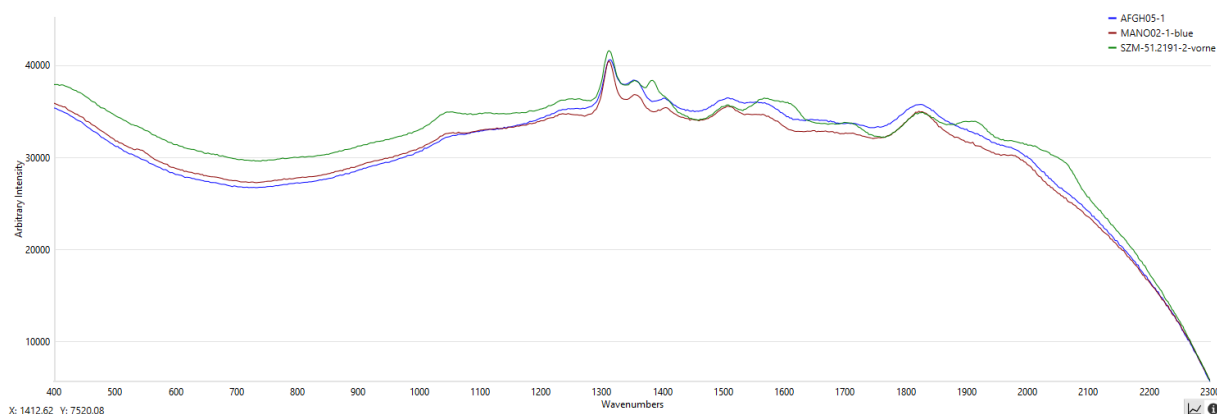
18. ábra: Afganisztáni lápisz lazuli (AFGH05) és két eltérő anyagú lelet NIR-spektruma: toll amulett (ltsz. 51.1598) pirossal jelölve, Udzsat-szem (ltsz. 84.19-E) világos kékkel jelölve. Egyik lelet sem mutatja a lápisz lazuli csúcsait, így megerősítik a PGAA eredményt, miszerint nem lápisz lazuliból készültek az amulettek.

A 18. ábrán látható közeli-infravörös spektruma az Udzsat-szem amulettnek (pirossal jelölve) összehasonlítva afganisztáni lápisz lazuli spektrummal (sötétkékkel jelölve). A spektruma nem mutatja a jellegzetes lápisz csúcsokat, így ez is alátámasztja a PGAA és a Raman-spektroszkópiai eredményeket. Az ábrán emellett látható a világos kékkel jelölt 51.1589-es leltári számú lelet is, amely a NIR- eredmények alapján nem lápisz lazuliból készült, azonban ezt a leletet nem tudtam lemérni PGAA-val, így ez egy későbbi reaktorciklusban lesz megvizsgálva.

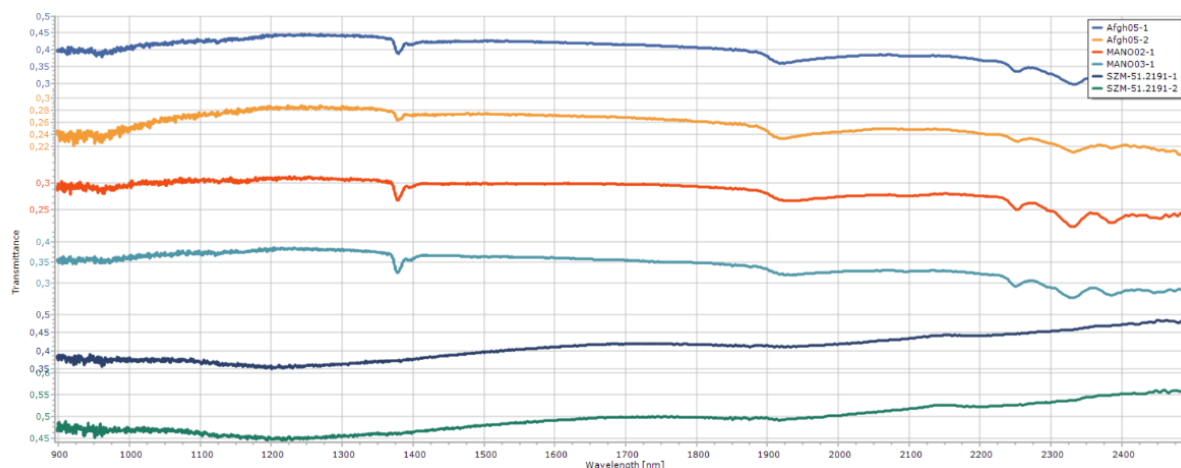
3.2.3. Szív amulett (ltsz. 51.2191)



A szív amulett esetén nem találtam olyan elemet, ami nem lenne indokolt a lápisz lazuliban, viszont viszonylag kevés kén és relatíve több klórt mértünk benne. Ahogy a képén is látható, sok benne a kalcit (fehér elegyrészek), ezért is lehet alacsonyabb a kén és klór tartalma. Ezen kívül akár az is magyarázhatja ezt az összetételt, hogy sós környezetbe került, például valaki izzadt kézzel hozzáért. A nátrium tartalma közepesnek mondható, így az újramérése mellett döntöttünk, a felületének alaposabb vizsgálata mellett.



19. ábra: Szív amulett (51.2191) és a kéikkel afganisztáni minta Raman-spektruma: az amulett nem mutatja az afganisztáni nyersanyag jellegzetességeit.



20. ábra: Referencia NIR-spektrumok és a szív amulett (ltsz. 51.2191) két oldali NIR-spektruma: nem mutatja a referencia spektrumok jellegzetességeit, így kijelenthető, hogy nem lápisz lazuliból készült.

A Raman-spektruma a 19. ábrán (zölddel jelölve) kvalitatívan hasonlít a másik két referencia afganisztáni lápisz nyersanyag spektrumra. A szív amulett NIR-spektruma, a 20. ábrán (alsó két spektrum, sötétkéssel és zölddel jelölve) látható, két különböző oldalról felvéve. Jól látható, hogy nem mutatja a referencia minták jellegzetességeit.

3.2.4. Amon-fej (ltsz. 2019.15-E)

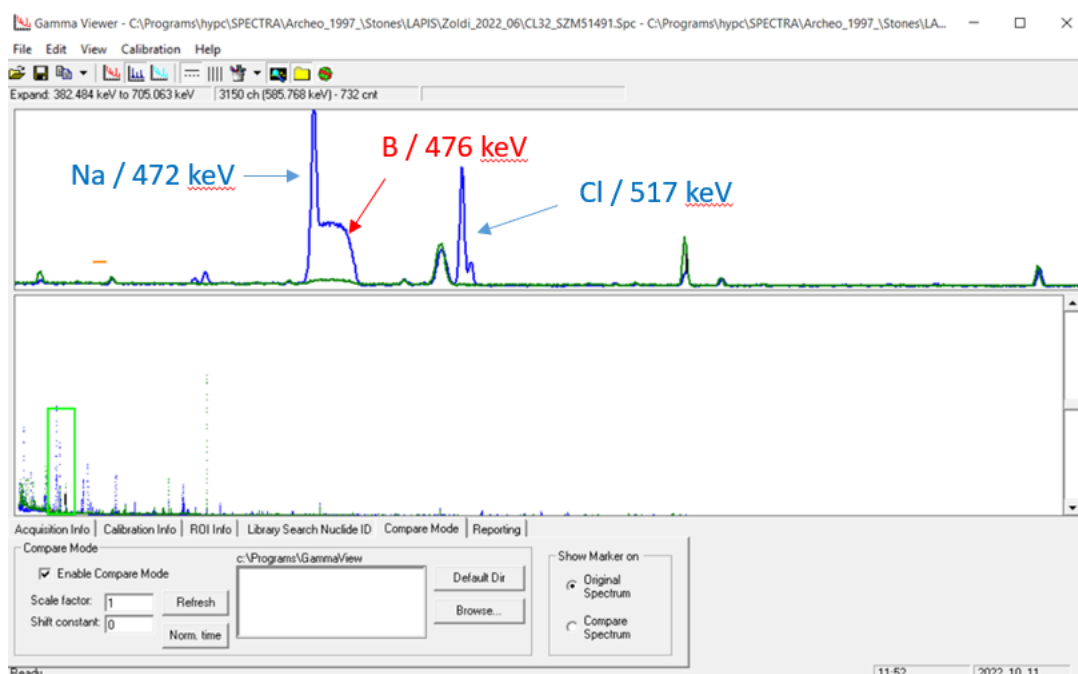
Az Amon-fej PGAA mérését a NIPS-NORMA mérőhelyen végeztük, ugyanis ez a lelet nagyobb méretű az amuletteknél. Ennél a leletnél optikai vizsgálat (szemrevételezés), valamint az előzetes Raman-spektroszkópiai mérések alapján azt vártuk, hogy valamilyen egyéb kőzetből készült. A PGAA elemzés alapján a kőzetet serpentiniként azonosítottuk (4. táblázat).



Ltsz.	2019.15-E	
H ₂ O (m/m%)	12,0	± 0,2
B (m/m%)	0,00060	± 0,00001
MgO (m/m%)	27	± 1,0
Al ₂ O ₃ (m/m%)	20,0	± 0,4
SiO ₂ (m/m%)	29,0	± 0,6
TiO ₂ (m/m%)	0,011	± 0,002
MnO (m/m%)	0,092	± 0,003
Fe ₂ O ₃ (m/m%)	5,6	± 0,1
Ni (m/m%)	0,13	± 0,01
Ge (m/m%)	0,33	± 0,01

4. táblázat: Amon-fej összetétele: az elemösszetétele bizonyította azt a feltevésünket, hogy a minta serpentiniből készült.

A lelet PGAA spektrumát grafikusán is összehasonlítottam egy lápisz lazuli spektrummal (21. ábra). A zölddel jelölt Amon-fej spektrumon nem található nátrium, illetve a háttérrel meghaladó bór és klór csúcs, mint a késsel jelölt lápisz lazuli esetén.

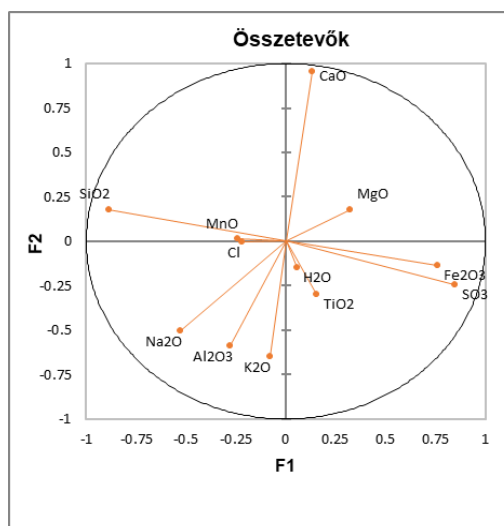


21. ábra: Amon-fej (zölddel jelölve) és tipikus lápisz lazuli (késsel jelölve) spektrum összehasonlítása: az Amon-fej spektrumában 476 keV-nél nem látható a kiszélesedő bór csúcs, a bór csúcson 472 keV-nél lévő nátrium csúcs, valamint az 517 keV-es klór csúcs sem.

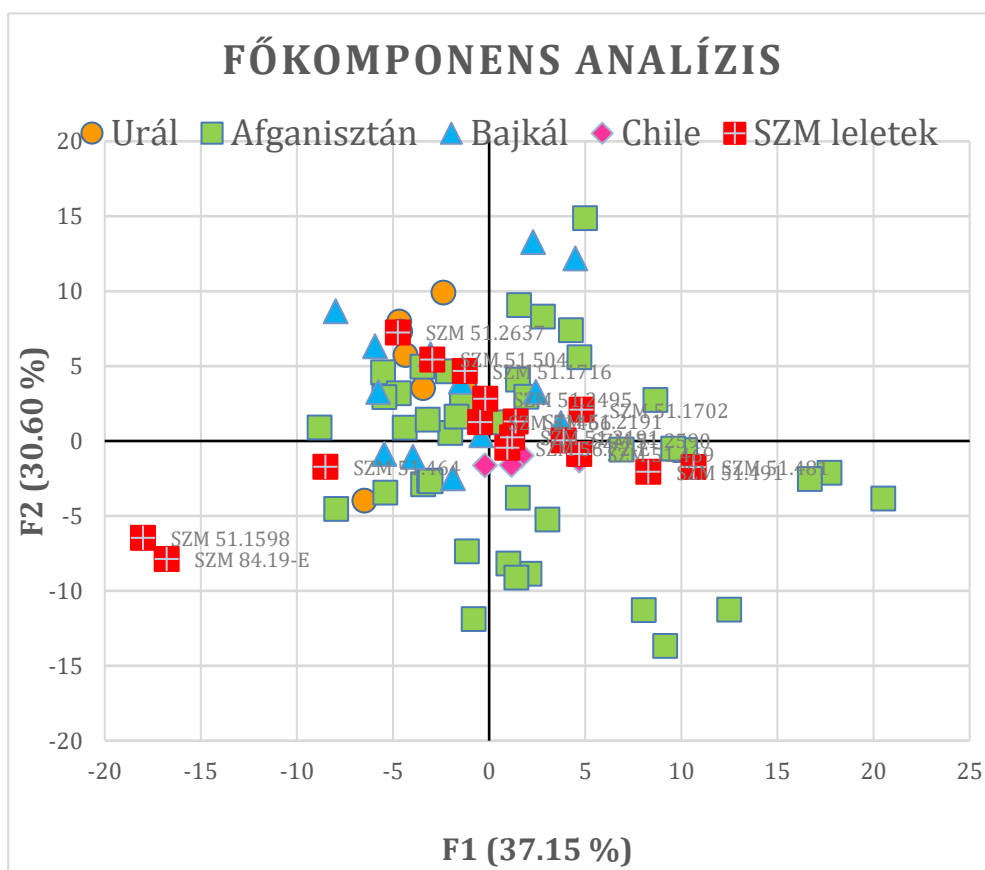
3.3. Főkomponens analízis

A lelőhelyek jobb elkülönítése reményében főkomponens analízist végeztem a mintákon. A főkomponens analízis (principal component analysis – PCA) az egyik leggyakrabban alkalmazott többváltozós statisztikai eljárás, amely az adatredukációs módszerek közé sorolható. Lényege, hogy egy sokdimenziós adathalmaz (esetünkben 14 oxid vagy nyomelem koncentráció) dimenzióit úgy csökkentse, hogy annak varianciája a lehető legjobban megmaradjon [33].

Ebben az esetben a főkomponensekben legnagyobb súllyal szereplő összetevők a 22. ábrán láthatóak. Minél közelebb van egy elem az 1-hez, annál nagyobb a varianciája, így a CaO, a SO₃, SiO₂ adatok mutatják a legnagyobb szignifikanciát a minták esetén. A főkomponens analízis eredménye a 23. ábrán látható. Sajnos ezzel a módszerrel sem sikerült lényegesen jobb eredményt elérni a különböző lelőhelyek elkülönítésében. A nem lápisz lazuli minták jól láthatóan különböznek a többitől, de a többi minta esetén nem figyelhető meg a minták nyersanyag lelőhelyek szerinti szignifikáns elkülönülése.



22. ábra: Szignifikáns összetevők a PCA esetén



23. ábra: Főkomponens analízis: a nyersanyag lelőhelyek szignifikánsabb elkülönítése sajnos nem járt sikerrel.

4. ÖSSZEFOGLALÁS

A roncsolásmentes módszerek közül a PGAA alkalmas különböző ásvány, kőzet – esetünkben főként lápisz lazuli anyagú régészeti és geológiai minták fő geokémiai összetevőinek mennyiségi meghatározására. A NIR-, a Raman-, és a PGAA-spektroszkópiai adatok is megbízhatóan mutatják a szabad szemmel lápisz lazulinak vélt, valójában más anyagból készült tárgyak különbözőségét.

A lehetséges nyersanyaglelőhelyek azonosítása a rendelkezésre álló adatok alapján sok esetben nem egyértelmű, mivel a régészetileg feltételezett afganisztáni és bajkái nyersanyagforrások a mért összetevők alapján nem különülnek el egymástól szignifikánsan.

A nyersanyaglelőhelyek azonosítását (proveniencia analízist) a jövőben az elmaradt régészeti tárgyak, ill. további referencia minták mérésével, ill. a meglévő adatbázis további statisztikai elemzésével kívánjuk pontosítani. Emellett tervezzük újabb nyomelemek mérését más módszerek alkalmazásával – a proveniencia eredmények pontosítása céljából.

Irodalomjegyzék

- [1] <https://hslab.atomki.hu/oroksegtudomany/>
- [2] Mark, J. (2017). Magic in Ancient Egypt, *World History Encyclopedia*
- [3] https://nammu.com/eng/egyptian-lapis-lazuli/#Egyptian_Lapis_Lazuli_Uses
- [4] <https://www.szepmuveszeti.hu/gyujtemenyek/egyiptomi-gyujtemeny/>
- [5] Wilkinson, R. H. (2017). *The complete gods and goddesses of Ancient Egypt*. National Geographic Books.
- [6] Sparavigna, A. C. (2016). Ancient Egyptian seals and scarabs. *Available at SSRN* 2823472.
- [7] Journal of the American Research Center in Egypt Vol. 43 (2007), pp. 59-70 (12 pages)
- [8] Murdock, D. M. (2008). *Christ in Egypt: The Horus-Jesus Connection*. Stellar House Publishing.
- [9] Lang, J. K., & Kolenda, H. (2002). First appearance and sense of the term “spinal column” in ancient Egypt: Historical vignette. *Journal of Neurosurgery: Spine*, 97(1), 152-155.
- [10] Stadler, Martin A. "Thoth." *UCLA Encyclopedia of Egyptology* 1.1 (2012).
- [11] Bleeker, C. J. (1958). Isis and Nephthys as Wailing Women. *Numen*, 5(1), 1-17.
- [12] LaFontaine, B. (2002). *Gods of Ancient Egypt*. Courier Corporation.
- [13] Obenga, T. (2004). Egypt: Ancient history of African philosophy. *A companion to African philosophy*, 28, 31-49.
- [14] Kasztovszky, Z., Maróti, B., Szentmiklósi, L., & Gméling, K. (2022). Applicability of prompt-gamma activation analysis to determine elemental compositions of silicate-based cultural heritage objects and their raw materials. *Journal of Cultural Heritage*, 55, 356-368.
- [15] Weinstein, M. (2013). *Precious and semi-precious stones*. Read Books Ltd.
- [16] G. W. Bowersox, B. E. Chamberlin: *Gemstones of Afganistan*, Geoscience Press, 1995
- [17] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Lazurit>
- [18] Kasztovszky Zsolt: A Budapesti Neutronközpont szerepe az európai kulturális örökség kutatásában – CHARISMA, Magyar Tudomány 2011 (10) p. 1238-1246.
- [19] Vink, B. W. (1986). Stability relations of malachite and azurite. *Mineralogical Magazine*, 50(355), 41-47.

- [20] Laurie, A. P., McIntock, W. F. P., & Miles, F. D. (1914). Egyptian blue. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 89(612), 418-429.
- [21] <https://hu.frwiki.wiki/wiki/Serpentine>
- [22] <https://hu.wikipedia.org/wiki/Azurit>
- [23] <https://en.wikipedia.org/wiki/Ultramarine>
- [24] https://static.hlt.bme.hu/semantics/external/pages/kék/hu.wikipedia.org/wiki/Egyiptomi_kék.html
- [25] Szentmiklósi, L., Belgya, T., Révay, Z., & Kis, Z. (2010). Upgrade of the prompt gamma activation analysis and the neutron-induced prompt gamma spectroscopy facilities at the Budapest research reactor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286(2), 501-505.
- [26] Révay, Z. (2009). Determining elemental composition using prompt γ activation analysis. *Analytical chemistry*, 81(16), 6851-6859.
- [27] Szentmiklósi László, Kasztovszky Zsolt: Prompt-gamma aktivációs analitikai gyakorlat az ELTE vegyész- és mérnök-fizikus szakos hallgatói számára, MTA Energiatudományi Kutatóközpont, 2012
- [28] Zs. Révay, T. Belgya: Principles of PGAA method, in: Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams, (G.L. Molnár ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 2004, pp.1–30.
- [29] Révay, Z., Belgya, T., & Molnár, G. L. (2005). Application of Hypermet-PC in PGAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 265(2), 261-265.
- [30] Révay, Z., Molnár, G., Belgya, T., Kasztovszky, Z., & Firestone, R. (2001). A new gamma-ray spectrum catalog and library for PGAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(2), 395-399.
- [31] <http://www.arcoptix.com>
- [32] <https://www.metrohm.com/en/products/raman-spectroscopy/mira-ds-mira-xtr-ds.html>
- [33] Bro, R., & Smilde, A. K. (2014). Principal component analysis. *Analytical methods*, 6(9), 2812-2831.

1. Melléklet

	Név	Ltsz.	Méret		Név	Ltsz.	Méret
	Thot amulett	51.466	2,5 x 0,6 cm		Napkorong amulett	51.536	1,6 x 1,5 cm
	Szív amulett	51.2191	1,8 cm		Dzsed-oszlop	56.72-E	2,9 x 0,9 cm
	Nephtüsz amulett	51.469	3,2 cm		Sólyom amulett	51.504	1,2 x 0,8 cm
	Thot amulett	51.2590	3,5 cm		Pecsétnyomó amulett	51.2637	1,2 x 0,9 cm
	Izisz amulett	51.1702	1,6 x 0,8 cm		Izisz amulett	51.1716	2,6 x 0,6 cm
	Thoerisz amulett	56.2-E	3,4 cm		Pecsételő gyűrű	51.464	1,2 x 1,1 cm
	Napkorong amulett	51.481	1,6 cm		Udzsat-szem	84.19-E	1,6 x 1 cm

	Napkorong amulett	51.2495	1 cm		Amon-fej koronával	2019.15-E	5 cm
	Keselyű amulett	51.491	1,2 cm		Udzsat- szem*	51.423	1,5 x 1,2 cm
	Toll amulett	51.1598	3,8 cm		Dzsed- oszlop*	51.531	2,2 x 0,8 cm

A *-al jelölt leletek esetén a PGAA mérés nem történt meg, csak a hordozható eszközökkel lettek megvizsgálva, így ezek eredményei nem szerepelnek a dolgozatban.