

ÚJABB EREDMÉNYEK AZ ÜVEGEK ARCHEOMETRIAI VIZSGÁLATÁBAN PROMPT GAMMA AKTIVÁCIÓS ANALÍZIS SEGÍTSÉGÉVEL

KASZTOVSZKY ZSOLT¹, JERZY KUNICKI-GOLDFINGER²

¹MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Konkoly Thege út 29-33, Budapest, kzsolt@iki.kfki.hu

²Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Dorodna 16, 03-195 Warsaw, Poland

[jelenleg: Cardiff School of History and Archaeology, Cardiff University, Cardiff CF10 3EU, Wales, UK]

Abstract

Chemical (elemental and isotopic) analysis is a basic tool in provenance as well as conservation studies of historical glass. Besides the widely applied Electron Probe Microanalysis (EPMA), X-ray Fluorescence Analysis (XRF) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), less known Prompt Gamma Activation Analysis (PGAA) is a powerful method to investigate whole glass objects or fragments. In 2004, we initiated a research project to investigate elemental composition of historical glass objects, unearthed in Poland with PGAA and EPMA. PGAA was applied for quantification of major components, as well as of some minor elements of glass. The non-destructive feature of PGAA, as well as its very low (0.3 µg/g) detection limit for boron is highly capitalized on, as we discussed in Kasztovszky et al. (2005a). Boron concentration can provide important technological information in glass archaeometry. However, it is very difficult to analyze it by the use of traditional non-destructive methods. In this respect, PGAA seems to be a complementary tool for other analytical methods already well known and used in glass archaeometry.

Kivonat

A kémiai (elemi- és izotóp-) összetétel meghatározása a történelmi üvegek eredet-meghatározásának fontos eszköze. A prompt gamma aktivációs analízis [PGAA] – a széles körben elterjedt módszerek (az elektronmikroszkopos elemzés [EPMA], a röntgenfluoreszcencia elemzés [XRF] vagy az induktívan csatolt plazmagerjesztéses tömegspektrometria [ICP-MS]) mellett – igen hatékonyan bizonyult ép vagy töredékes üveg leletek roncsolásmentes vizsgálatában. 2004-ben egy kutatási programot indítottunk, melynek fő feladata a lengyelországi Elbląg és Poznań területén előkerült középkori és barokk üvegek összetételvizsgálata EPMA és PGAA segítségével. PGAA-val mintavételezés nélkül meghatározható a tárgyak főösszetevőinek és néhány nyomelemének koncentrációja. A PGAA bórra vonatkozó kiemelkedően nagy érzékenységet (0,3 µg/g kimutatási határ) nagy előnyt jelent, mivel a bórtartalom értékes információt adhat az üvegek gyártási technológiájára vonatkozóan. Ugyanakkor a bór nyomnyi mennyisége más roncsolásmentes módszerekkel rosszul mérhető, így a PGAA jó kiegészítője lehet a korábban említett technikáknak (pld. az EPMA-nak).

KEYWORDS: PGAA, EPMA, GLASS ARCHAOMETRY, FAÇON-DE-VENISE

KULCSSZAVAK: PGAA, EPMA, ÜVEGVIZSGÁLATOK, FAÇON-DE-VENISE

Bevezetés és célkitűzések

A történelmi üvegek eredetvizsgálata és konzerválása során a kémiai elemzés (izotóp- ill. elemösszetétel meghatározás) alapvető vizsgálati módszer. A széles körben alkalmazott elektron-mikroszkopos elemzés (EPMA), röntgenfluoreszcencia analízis (XRF) és induktívan csatolt plazma tömegspektrometria (ICP-MS) mellett a kevésbé elterjedt prompt gamma aktivációs analízis (PGAA) is jól alkalmazható ép vagy töredékes üvegtárgyak összetételének vizsgálatára. Egy 2004-ben indult együttműködés keretében Lengyelország területén előkerült történelmi (középkori és barokk) üvegleletek PGAA és EPMA vizsgálatát kezdtük el. A tárgyak fő kémiai összetevőinek és néhány nyomelemének koncentrációját határoztuk meg PGAA módszerrel. Az első

mérési sorozat eredményeit korábban már közöltük (Kasztovszky et al. 2005a, Kasztovszky et al. 2005b). Az üvegek fő- és nyomelem összetétele lehetőséget nyújt a tárgyak osztályozására, tágabb értelemben műhely azonosítására is. A vizsgálatok során nagy mértékben kihasználtuk a PGAA bórra vonatkozó extrém nagy érzékenységet (0,3 µg/g kimutatási határ). Az üvegek bórtartalma értékes információt adhat a készítési technikára vonatkozóan; ugyanakkor kis mennyiségű bór kimutatása roncsolásmentes módon problematikus. Az irodalomban kevés eredményt közöltek a bór kimutatásáról üvegek archeometriai vizsgálataiban (Brill 1999; Wagner et al. 2008). Így a PGAA hasznos kiegészítője lehet az üvegek archeometriájában már hagyományosan alkalmazott módszereknek (Kasztovszky et al. 2005a, Kasztovszky et al. 2005b).

1. táblázat (a): A PGAA-val vizsgált üvegminták leírása

Nr	Tulajdonos	Inv. No.	Műtárgy	Kor	Szín
159	Poznańi Nemzeti Múzeum	n.a.	serleg	XVIII. sz.	színtelen
174	Elblági Múzeum	EM/XXXI/3661	serleg fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
176	Elblági Múzeum	EM/XXXI/1900	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
179	Elblági Múzeum	IIIG 6894	kehely	XVIII. sz.	színtelen
181	Elblági Múzeum	EM/XXII/10377	kehely	XVIII. sz.	színtelen
182	Elblági Múzeum	EM/XXV/1730	kehely	XVIII. sz.	színtelen
183	Elblági Múzeum	EM/XXV/2432	serleg	XVIII. sz.	színtelen
184	Elblági Múzeum	EM/XXV/2758	kehely	XVIII. sz.	színtelen
186	Elblági Múzeum	EM/XXV/2017	kehely	XVIII. sz.	színtelen
187	Elblági Múzeum	EM/XXIV/359	Roemer	XVII. sz.	halványzöld
189	Elblági Múzeum	EM/XXV/2866	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
190	Elblági Múzeum	EM/XXIII/5176	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
191	Elblági Múzeum	EM/XXII/476	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
196	Elblági Múzeum	EM/5301	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
197	Elblági Múzeum	EM/XV/4833	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
198	Elblági Múzeum	EM/XXII/590	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
199	Elblági Múzeum	EM/XXV/1813	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
200	Elblági Múzeum	EM/XXII/250	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
201	Elblági Múzeum	EM/XXII/9986	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
208	Poznańi Nemzeti Múzeum	n.a.	tál fdV	XVI-XVII. sz.	kék
215	Magántulajdon	n.a.	festett üveg	Középkor	zöld
216	Magántulajdon	n.a.	festett üveg	XIX. sz.	borostyán?
218	Magántulajdon	n.a.	üveglap	XVIII. sz.	színtelen
451	Gdański Tengerészeti Múz.	n.a.	palack	XVI-XVII. sz.	zöld
516	Elblági Múzeum	EM/XXII/957	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
517	Elblági Múzeum	EM/XXII/9052	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halvány barna
518	Elblági Múzeum	EM/XXII/8654	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halvány zöldeskék
519	Elblági Múzeum	EM/XXII/10016	serleg fdV	XVI-XVII. sz.	kék
520	Elblági Múzeum	EM/XXII/6088	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	kék
521	Elblági Múzeum	EM/XXII/11228	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
522	Elblági Múzeum	EM/XXII/10900	kancsó fdV	XVI-XVII. sz.	kék
523	Elblági Múzeum	EM/XXII/10448	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
524	Elblági Múzeum	EM/XXX/14681	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	kék
525	Elblági Múzeum	EM/XXII/8646	serleg fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
526	Elblági Múzeum	EM/XXII/5432	serleg fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
527	Elblági Múzeum	EM/XXII/7181	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
528	Elblági Múzeum	EM/XXII/6085	serleg fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
529	Elblági Múzeum	EM/XXII/6071	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
530	Elblági Múzeum	EM/XXII/8788	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	zöld
531	Elblági Múzeum	EM/XXII/10053	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
532	Elblági Múzeum	EM/XXII/10839	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
533	Elblági Múzeum	EM/XXII/10268	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen
534	Elblági Múzeum	EM/XXII/5384	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	halványzöld
535	Elblági Múzeum	EM/XXII/591	kehely fdV	XVI-XVII. sz.	színtelen

Jelen cikk főként módszertani megállapításokat tartalmaz, a részletesebb régészeti/archeometriai következtetések levonását további mérések után tervezzük.

A vizsgált minták

Két mérési sorozatban összesen 44 középkori és barokk üvegtárgy töredékét vizsgáltuk PGAA-val (**1. táblázat**). Többségük a XVI. és XVII. századból származik, az 1., 4-9. és 23. számú objektum XVIII. századi, egy (a 21. számú) középkori, egy (a 22. számú) pedig XIX. századi.

1. táblázat (b): A PGAA-val vizsgált üvegminták összetétele (wt%).

Nr	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
<i>D.L.</i>	2,1	0,56	0,03	0,19	1,36	1,6	1,6	0,027	0,046	0,08	0,02
159	78,5	< D.L.	1,19	13,50	6,40	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
174	63,7	1,60	14,22	5,32	8,90	3,8	< D.L.	0,127	0,840	0,66	0,13
176	69,3	< D.L.	5,06	19,54	3,10	< D.L.	< D.L.	0,059	0,843	0,27	0,70
179	78,1	< D.L.	< D.L.	13,60	7,10	< D.L.	< D.L.	0,005	0,267	0,13	0,05
181	77,5	< D.L.	14,09	0,34	6,80	< D.L.	< D.L.	0,041	0,124	0,05	0,03
182	69,2	< D.L.	0,79	18,97	10,70	< D.L.	< D.L.	0,035	0,144	< D.L.	0,06
183	75,7	< D.L.	< D.L.	13,75	9,90	< D.L.	< D.L.	0,019	0,117	0,12	0,10
184	76,5	< D.L.	< D.L.	14,12	8,20	< D.L.	< D.L.	0,030	0,194	0,00	0,10
186	71,4	< D.L.	< D.L.	18,48	9,30	< D.L.	< D.L.	0,014	0,431	0,22	0,11
187	65,5	< D.L.	2,15	5,71	22,20	3,0	< D.L.	0,105	0,367	0,43	0,05
189	62,4	< D.L.	< D.L.	20,25	13,30	3,0	< D.L.	0,054	0,779	< D.L.	0,07
190	61,8	< D.L.	4,77	23,92	8,30	< D.L.	< D.L.	0,159	0,386	0,20	0,13
191	61,3	< D.L.	< D.L.	11,36	16,70	2,7	2,6	0,082	1,015	0,28	0,02
196	64,9	< D.L.	1,97	17,12	14,00	< D.L.	< D.L.	0,060	0,594	< D.L.	< D.L.
197	63,8	< D.L.	1,77	15,08	15,10	3,0	< D.L.	0,073	0,725	< D.L.	< D.L.
198	64,5	< D.L.	1,35	17,49	12,50	3,0	< D.L.	0,055	0,534	0,16	0,09
199	66,9	1,80	2,53	8,80	16,50	3,3	< D.L.	0,101	0,870	0,31	0,06
200	74,4	< D.L.	< D.L.	16,51	8,40	< D.L.	< D.L.	0,022	0,278	0,11	0,11
201	61,4	< D.L.	3,50	19,92	13,20	< D.L.	< D.L.	0,181	0,352	0,35	0,18
208	65,5	< D.L.	18,26	3,43	4,00	1,6	< D.L.	0,046	0,253	1,19	0,17
215	50,7	< D.L.	< D.L.	19,66	26,20	< D.L.	< D.L.	0,141	1,320	0,55	0,42
216	65,8	< D.L.	7,99	19,00	5,00	< D.L.	< D.L.	0,040	0,013	0,08	1,67
218	68,6	< D.L.	5,19	15,45	10,10	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,024	0,05	0,11
451	59,1	4,82	2,14	1,03	25,19	2,8	< D.L.	0,344	0,067	2,33	0,07
516	59,6	1,08	0,05	19,12	14,38	2,9	< D.L.	0,053	1,099	0,22	0,12
517	60,0	1,02	< D.L.	17,72	16,72	2,5	< D.L.	0,052	1,042	0,20	0,09
518	63,1	2,29	2,26	8,84	17,01	2,7	< D.L.	0,117	0,987	0,38	0,08
519	57,8	1,33	< D.L.	12,60	17,86	2,9	< D.L.	0,061	0,949	0,28	0,10
520	63,7	2,10	1,81	10,10	15,88	3,0	< D.L.	0,106	0,910	0,71	0,07
521	56,6	1,88	0,09	10,58	18,60	2,9	1,8	0,075	0,909	0,28	0,08
522	58,5	1,28	0,27	12,85	17,97	< D.L.	< D.L.	0,065	0,990	0,33	0,45
523	59,2	2,29	0,34	5,87	25,33	2,6	3,0	0,090	0,438	0,47	0,08
524	64,3	< D.L.	1,75	10,00	16,80	2,7	1,6	0,112	0,928	0,46	0,08
525	56,7	1,57	< D.L.	17,54	16,33	2,6	< D.L.	0,063	0,600	0,18	0,13
526	64,4	2,30	0,65	7,07	19,76	2,4	1,6	0,092	0,814	0,44	0,11
527	58,7	1,92	0,29	10,78	16,79	2,8	1,7	0,081	0,806	0,27	0,10
528	56,2	1,39	0,23	11,67	20,66	3,5	3,3	0,073	1,035	0,33	0,07
529	56,3	1,64	0,11	16,73	16,03	2,7	2,9	0,079	1,319	0,41	0,15
530	52,2	2,82	0,50	7,57	26,41	3,9	2,6	0,180	1,705	0,65	0,09
531	59,6	0,93	0,07	16,99	16,12	2,9	< D.L.	0,069	0,904	0,21	0,06
532	63,9	2,06	2,40	9,86	17,10	2,6	< D.L.	0,107	0,856	0,31	0,18
533	60,3	1,50	0,08	10,76	19,07	3,0	2,1	0,090	1,301	0,31	0,06
534	59,0	1,77	0,39	11,28	18,86	3,3	2,6	0,124	1,124	0,48	0,09
535	57,4	0,97	0,26	22,68	12,51	2,5	< D.L.	0,037	0,689	0,12	0,07

A tárgyak nagy része Elblag (Lengyelország) óvárosában egy emésztőgödör ásatásán került elő, kisebb részét Poznań (Lengyelország) óvárosának ásatásán találták.

Néhány darab magányűjtemények része, egy pedig egy balti-tengeri víz alatti ásatási lelet. A tárgyak túlnyomó része „façon-de-Venise” vagy barokk stílusú edény, de néhány üvegtál töredéket és egy „Roemer” serleget is vizsgáltunk. A tárgyak

legtöbbje szintelen vagy halványan színezett. A fentiekén kívül néhány standard referencia mintát – SU 4001, 4002, 4003; Corning B, C, D és NIST 610, 612, 614 – is vizsgáltunk.

Kísérleti leírás

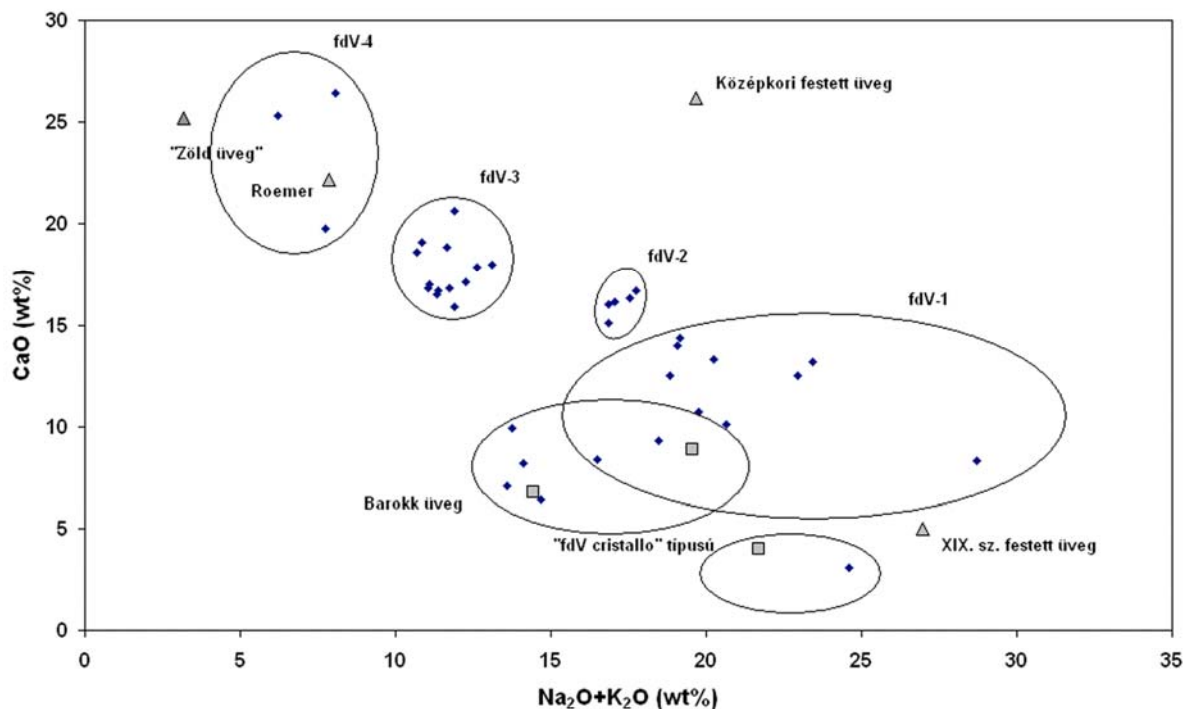
A PGAA mérések technikai körülményeit korábban már részletesen ismertettük (Révay et al. 2004). Itt röviden összefoglaljuk a főbb jellemzőket.

1. táblázat (c): A PGAA-val vizsgált üvegminék összetétele (wt%).

Nr	Cl	B ₂ O ₃	CoO	CuO	As ₂ O ₃	BaO	PbO	SnO ₂	SO ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃
<i>D.L.</i>	<i>0,007</i>	<i>0,0001</i>	<i>0,005</i>		<i>0,1</i>	<i>0,5</i>	<i>0,3</i>		<i>0,25</i>	<i>0,00005</i>	<i>0,00002</i>
159	0,16	0,0000	< D.L.	< D.L.	0,2	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
174	0,80	0,0196	0,010	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
176	0,27	0,0601	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
179	0,09	0,0160	< D.L.	< D.L.	0,8	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
181	0,14	0,0000	< D.L.	< D.L.	0,2	< D.L.	0,7	< D.L.	< D.L.		
182	0,10	0,0453	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
183	0,22	0,0197	< D.L.	< D.L.	0,2	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
184	0,11	0,0223	< D.L.	< D.L.	0,8	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
186	0,07	0,0318	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
187	0,33	0,0465	0,006	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
189	0,15	0,0465	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
190	0,23	0,0598	0,005	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
191	0,04	0,0437	0,009	0,02	< D.L.	3,8	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
196	0,30	0,0432	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
197	0,28	0,0459	0,013	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
198	0,23	0,0334	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
199	0,55	0,0520	0,012	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
200	0,09	0,0440	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
201	0,07	0,0481	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
208	0,73	0,0240	0,262	0,36	< D.L.	< D.L.	1,7	2,6	< D.L.		
215	0,04	0,0689	0,019	0,03	< D.L.	0,9	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
216	0,32	0,0140	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
218	0,45	0,0209	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.		
451	0,45	0,0283	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,28	0,00025	0,00028
516	0,05	0,0428	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00005
517	0,06	0,0456	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,5	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00010	0,00010
518	0,48	0,0458	0,017	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00006	0,00007
519	0,01	0,0450	0,039	< D.L.	< D.L.	5,6	< D.L.	< D.L.	0,32	0,00005	0,00007
520	0,42	0,0498	0,091	< D.L.	0,2	0,6	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00007	0,00010
521	0,01	0,0481	0,012	< D.L.	< D.L.	5,5	0,3	< D.L.	0,38	0,00008	0,00009
522	0,01	0,0463	0,035	< D.L.	< D.L.	5,7	< D.L.	< D.L.	0,36	0,00005	0,00007
523	0,01	0,0578	0,006	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,28	0,00007	0,00009
524	0,33	0,0545	0,140	< D.L.	< D.L.	0,6	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00010	0,00010
525	0,01	0,0419	0,005	< D.L.	< D.L.	3,9	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00006	0,00008
526	0,10	0,0457	0,009	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,25	0,00006	0,00007
527	0,01	0,0406	0,010	< D.L.	< D.L.	4,8	0,6	< D.L.	0,30	< D.L.	< D.L.
528	0,05	0,0504	< D.L.	< D.L.	< D.L.	1,1	< D.L.	< D.L.	0,38	0,00007	0,00008
529	0,04	0,0397	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,9	0,5	< D.L.	< D.L.	0,00012	0,00012
530	0,01	0,0717	0,023	< D.L.	0,1	0,8	< D.L.	< D.L.	0,34	0,00008	0,00011
531	0,04	0,0530	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,6	< D.L.	< D.L.	0,30	0,00005	0,00007
532	0,43	0,0417	0,011	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00006	0,00008
533	0,02	0,0439	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,8	0,3	< D.L.	< D.L.	0,00008	0,00012
534	0,09	0,0458	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,6	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,00009	0,00010
535	0,05	0,0406	< D.L.	< D.L.	< D.L.	0,6	< D.L.	< D.L.	0,30	< D.L.	0,00006

A minták besugárzása a Budapesti Kutatóreaktor $5 \cdot 10^7 \text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ intenzitású vízszintes hidegneutronnyalábjában történik, melynek hőmérséklete (20 K). A vizsgált mintát egy vákuumozható mintatartóba helyezük, rögzített pozícióba. A besugárzásra egy maximum $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ keresztmetszetű nyalábot használunk, amely szükség esetén ⁶Li-tartalmú neutronelnyelő anyagból készült résekkel akár 5

mm²-re szűkíthető. Mivel a neutronok behatolnak a minta mélyebb rétegeibe, eredményül a „bevilágított” térfogat átlagos elemi összetételét kapjuk. A módszer nagy előnye, hogy nem szükséges mintát venni a vizsgálandó tárgyból, szinte bármilyen alakú, méretű és fizikai állapotú (úm. szilárd, folyékony, gáz) vizsgálható.



1. ábra: A vizsgált üvegek csoportosítása kalcium- és alkálitartalom alapján

A neutronbefogást követően keletkező radioaktív termékek a legtöbb gyakorlati esetben néhány napon belül lebomlanak. Mindent összevetve a PGAA módszer roncsolás mentesnek tekinthető.

A mérés a neutronbefogás, azaz az (n,γ) reakció során keletkező prompt- és „késő”-gamma fotonok detektálásán alapul. A kémiai elemeket a kibocsátott gamma fotonok energiája alapján azonosítjuk, a fotonok száma, azaz a csúcsok intenzitása az adott kémiai elem mennyiségével arányos. A gamma spektrumokat egy HPGe-BGO detektorrendszerrel gyűjtjük, a spektrum csúcsait a „HYPERMET PC” programmal illesztjük. A standardizálás az ún. „prompt k_0 -módszerrel” történt, saját „ k_0 -könyvtár” alapján (Révay et al. 2001).

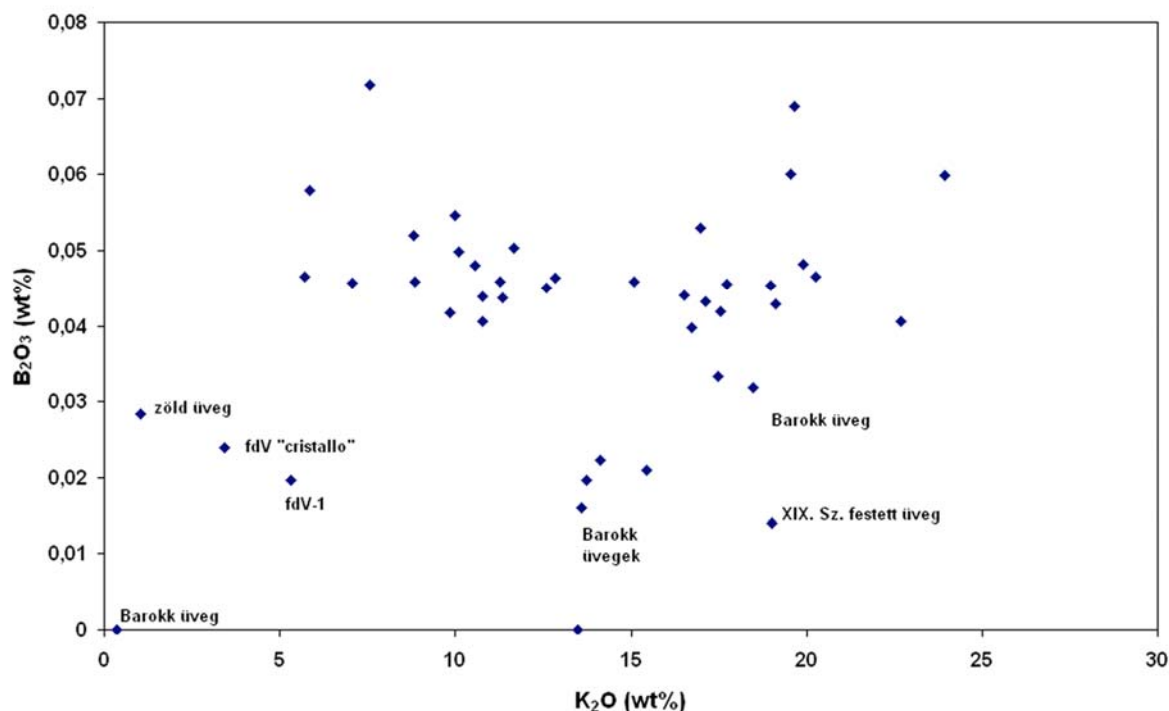
A PGAA-val elvileg minden kémiai elem kimutatható, bár az egyes elemekre vonatkozó érzékenységek több nagyságrendet fednek le. A legjobban mérhető elemek a B, Cd, Sm és a Gd, a legkevésbé mérhetőek a C, N, O, F, Sn és Pb. A kimutatási határok a mérési idő növelésével csökkenthetők. Az üvegekben mennyiségileg meg tudjuk határozni a fő összetevőket és néhány nyomelemet.

Eredmények

A PGAA-val legtöbb üveg mintában mennyiségileg meghatároztuk a fő összetevőket (Si, Na, K, Ca, H) és a B, Cl, Co, Ti, Fe, Mn, Sm, Gd nyomelemeket.

Néhány mintán (régészeti ill. standard referencia mintákon) ellenőriztük a PGAA megbízhatóságát, összehasonlítva az eredményeket az elektronmikroszondás (EPMA) mérések eredményeivel. Amint azt már korábban (Kasztovszky et al. 2005a, Kasztovszky et al. 2005b) megmutattuk, a PGAA és EPMA eredmények jó egyezést mutattak. Az összehasonlításból kiderül, hogy a legtöbb minta esetében a PGAA érzékenysége nem volt elegendő az Al, Mg, P, S, Cu, As, Ba, Sn és Pb mennyiségi meghatározására, viszont kifejezetten jobb módszer a H, B, Cl, Sm és Gd mérésére, mint az EPMA. A PGAA mérési eredmények a *Táblázatban* találhatóak. Az összetevők koncentrációit oxidokként, súly% egységekben adtuk meg. A numerikus értékek annyi tizedesjegy pontossággal szerepelnek, amennyit a mérés bizonytalansága megenged.

Az analitikai eredmények alapján – a CaO ill. alkálitartalom alapján – a façon-de-Venice (fdV) edények öt csoportba sorolhatók: „fdV cristallo”-szerű és fdV 1-4 (**1. ábra**). Többségük káliumüveg, bár van közöttük két nátriumüveg is. A fenti csoportoktól elkülönült továbbá a barokk üvegek egy csoportja, valamint a következő egyedi darabok: egy késő középkori zöld üveg, egy XIX. századi és egy középkori festett üveg. Egy vizsgált „Roemer” üveg az fdV-4 csoportba esik. Az **1. ábrán** bemutatott csoportosításnál figyelembe vettük a vizsgált időszak európai üvegeinek már ismert jellemző összetételeit.



2. ábra: A vizsgált üvegek csoportosítása bór- és kálium tartalom alapján

Ezek az első eredményként kapott csoportok azonban nem feltétlenül feleltethetők meg konkrét műhelyeknek. Részletesebb archeometriai (geokémiai ill. régészeti) következtetések levonásához további mérésekre és az eredmények többféle matematikai módszer szerinti kiértékelésére van szükség, összevetve a tipológiai elemzésekkel. Ígéretes lehet néhány nyomelem, pl. a Ba kiugróan magas (néhány súly%) mennyisége, mely műhely ill. nyersanyag azonosítására alkalmas lehet.

A kutatás jelenlegi fázisában néhány további partikuláris megállapítást tehetünk: A vizsgált üvegek nagy része magas kálium tartalmú, csupán egy magas nátrium tartalmú, néhány kevert alkáli típusú. A káliumüvegek egy csoportjánál korrelációt találtunk a nátrium- és a klórkoncentráció között. Ezen túlmenően a magas klórtartalom a magas szilíciumtartalmú üvegek között volt megfigyelhető.

A barokk és a XIX. századi üvegek bórtartalma sokkal kisebb – jellemzően < 0,04% - volt, mint a fdV üvegek többségénél. Az fdV üvegek között csupán két nátriumüveg bórtartalma volt hasonlóan alacsony, mint a barokk üvegeké (**2. ábra**). Ez a tény egyértelműen mutatja, hogy az említett két fdV üveg különböző eredetű.

Következtetések

Korábban megmutattuk, hogy a prompt gamma aktivációs analízis az üvegek archeometriájában jól használható roncsolásmentes „tömbi” (bulk) analitikai módszer. A fő összetevők és néhány nyomelem mennyiségileg meghatározhatók. A PGAA ugyanakkor egyedül a kis mennyiségű bór és hidrogén kimutatásában, az EPMA jó kiegészítője lehet. Jelen cikkben újabb középkori ill. barokk üvegek kémiai összetételét közöltük, PGAA mérések alapján. Egyes kémiai összetevők szerint megadtuk a vizsgált üvegminták egy lehetséges csoportosítását, melyet a későbbiekben műhely ill. nyersanyag azonosítására szeretnénk felhasználni.

Köszönetnyilvánítás

A PGAA mérések a Budapesti Kutatóreaktornál készültek, az EU 6. Keretprogram RII3-CT-2003-505925 sz. szerződése támogatásával. A szerzők köszönetet mondanak Grażyna Nawrołskának és Piotr Wawrzyniaknak a minták összegyűjtésében nyújtott segítségért. Köszönjük az Elblągi Régészeti-Történelmi Múzeumnak, a Poznańi Nemzeti Múzeumnak, a Gdański Tengerészeti Múzeumnak, hogy a mintákat rendelkezésünkre bocsátották.

Irodalom

BRILL, R.H. (1999): Chemical Analyses of Early Glasses. The Corning Museum of Glass, Corning, New York 1999. Vol. 1 - *Catalogue of Samples*, vol. 2 - Tables of Analyses.

KASZTOVSZKY, ZS., KUNICKI-GOLDFINGER, J. J., DZIERŻANOWSKI, P., NAWROLSKA, G., WAWRZYNIAK, P. (2005): PGAA and EPMA as complementary non-destructive methods for analysis of boron content in historical glass, 8th *International Conference on „Non-Destructive Investigations and Microanalysis for the Diagnostics and Conservation of the Cultural and Environmental Heritage*, Lecce, Italy, 15-19 May 2005. Proceedings published on CD-ROM.

Kasztovszky Zs., Kunicki-Goldfinger, J. J., Dzierzanowski, P., Nawrońska, G., Wawrzyniak P. (2005): Történelmi üvegek roncsolásmentes vizsgálata prompt gamma aktivációs analízissel és elektron-mikroszondával (in Hungarian), *Archeometriai Műhely* **II/1** 48-56.

RÉVAY, ZS., MOLNÁR, G. L., BELGYA, T., KASZTOVSZKY, ZS., FIRESTONE, R. B. (2001): A new gamma-ray spectrum catalog and library for PGAA, *J. Radioanal and Nucl Chem* **248/2** 395-399.

RÉVAY, ZS., BELGYA, T., KASZTOVSZKY, ZS., WEIL, J. L., MOLNÁR, G. L. (2004): Cold neutron PGAA facility at Budapest, *Nucl. Instr. and Methods in Physics Research* **B 213** 385-388.

WAGNER, B., NOWAK, A., BULSKA, E., KUNICKI-GOLDFINGER, J., SCHALM, O., JANSSENS, K. (2008): 'Complementary analysis of historical glass by scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry', *Microchimica Acta* **162/3-4** 415-424.

