RÉGÉSZETI KŐESZKÖZÖK ÉS BRONZTÁRGYAK VIZSGÁLATA HORDOZHATÓ KÉSZÜLÉKEKKEL INVESTIGATION OF STONE ARTEFACTS AND BRONZE OBJECTS WITH PORTABLE DEVICES*

MARÓTI Boglárka¹, SZILÁGYI Veronika¹, HARSÁNYI Ildikó¹, KASZTOVSZKY Zsolt¹,

SZENTMIKLÓSI László¹

¹Energiatudományi Kutatóközpont, Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratórium 1121 Budapest, Konkoly-Thege Miklós út 29-33.

E-mail: maroti.boglarka@energia.mta.hu

Abstract

The main scope of our laboratory is the non-destructive composition determination of various objects with neutrons. In the last few years, a handheld XRF and a 3D LED scanner is used to improve the capability of the PGAA method. Our XRF spectrometer is primarily used for pre-screening samples preparatory to the PGAA or NAA measurement. It allows us to assess the risk of neutron activation, especially in the case of metal alloys, which is essential when examining artefacts from a museum collection. Samples that are difficult to measure with PGAA can be analyzed; measurements can be carried out in the field/on the site and the analysis of non-transportable objects is also possible. In recent years, our handheld XRF has been successfully used in combination with other methods in the provenance analysis of chipped stone tools and to determine the composition of Bronze Age metal objects. To design custom sample holders for fixing valuable, occasionally fragmented artefacts with specific shapes to the facilities' sample manipulator, another portable device, a structured-light 3D optical LED scanner is applied. It provides 0.5-1% accuracy in the imaging of the object surface, making accurate size comparison possible. We present in this paper the experiences of the past few years.

Kivonat

Laboratóriumunk fő tevékenysége a roncsolásmentes kémiai összetétel vizsgálat neutronokkal. Az utóbbi években egy kézi XRF készüléket és egy 3D LED szkennert alkalmazunk a PGAA módszer teljesítőképességének növelésére. Az XRF spektrométert elsősorban PGAA mérésre érkező minták előzetes szűrésére használjuk. Ezzel a neutronnyaláb hatékonyabb kihasználása mellett a tárgyak felaktiválódási kockázatát - főleg fémötvözetek esetén - is becsülni tudjuk, mely elengedhetetlen, ha múzeumi gyűjteményben található tárgyakat vizsgálunk. Ezen túlmenően a hordozható berendezés a PGAA-val nehezen mérhető minták, ill. terepi, vagy nem mozdítható tárgyak analízisét is lehetővé teszi. Az elmúlt évek során kézi XRF készülékünket más módszerekkel kombinálva sikeresen alkalmaztuk pattintott kőeszközök eredetmeghatározásában és bronzkori fémtárgyak összetételének vizsgálatában.

A sajátos alakú, vagy töredékes állapotban megmaradt, értékes minták biztonságos rögzítéséhez szükséges egyedi mintatartók elkészítésére szintén hordozható készüléket, egy 3D LED szkennert alkalmaztunk. Ezzel a módszerrel a tárgyak felszínének a méretéhez viszonyított 0,5-1%-os pontosságú leképezésére van lehetőség, ami az alakjuk kvantitatív összehasonlítását is lehetővé teszi. Tanulmányunkban az elmúlt évek tapasztalatait mutatjuk be.

KEYWORDS: HANDHELD XRF, STRUCTURED-LIGHT 3D OPTICAL SCANNER, NON-DESTRUCTIVITY, PROVENANCE ANALYSIS, COMPARISON OF SURFACE-BULK COMPOSITION

KULCSSZAVAK: KÉZI XRF, STRUKTURÁLT-FÉNY OPTIKAI 3D SZKENNER, RONCSOLÁSMENTESSÉG, EREDETMEGHATÁROZÁS, FELSZÍNI-TÖMBI ÖSSZETÉTEL VIZSGÁLAT

[•] How to cite this paper: MARÓTI, B.; SZILÁGYI, V.; HARSÁNYI, I.; KASZTOVSZKY, Zs. & SZENTMIKLÓSI L., (2020): Investigation of stone artefacts and bronze objects with portable devices (in Hungarian with English abstract), *Archeometriai Műhely* **XVII/3** 243–252.

Bevezetés

Az első, laboratóriumon kívüli, helyszíni mérésekre is alkalmas hordozható XRF készülékek az 1980-as évek elején jelentek meg, és elsősorban urán analízisére használták erősen radioaktív tartályok, valamint talajok esetén (Seyfarth & Kaiser 2013). A radioaktív sugárforrással működő, proporcionális számláló detektorral felszerelt műszerek tömege akkor még 30 kg volt, beleértve az elektronikát és egyéb tartozékokat is. A napjainkban elterjedt, pisztolyszerű kialakítású kézi XRF készülékek 2002-ben jelentek meg, a detektorok és a röntgencsövek miniatürizációjának, a folyékony Peltier-elemek nitrogén-hűtést felváltó megjelenésének, valamint a több órán keresztül üzemképes akkumulátoroknak (Pozsgai 2006) köszönhetően, átlagos tömegük 1,5 kg. Elsődleges felhasználásuk fémhulladék válogatása roncstelepeken. üzemcsarnokokban elhelvezett csővezetékek és egyéb, fémből készült komponensek ötvözettípusának pontos azonosítása volt (Seyfarth & Kaiser 2013).

Ma közel tíz gyártó különféle alkalmazási területekre optimalizált kézi XRF készülékei közül választhatunk. Az eszköz egyszerű kezelésének, szállíthatóságának és teljes roncsolásmentességének köszönhetően az archeometriai kutatások területén is növekvő fontossággal bír. Kézi XRF készüléket alkalmaztak sikerrel kerámiák petrográfiai csoportosításának megerősítésére (Burley & 2010), eredet-meghatározására Dickinson (Speakman et al. 2011, Ashkanani & Tykot 2013, Hunt & Speakman 2015), kerámiák mázas, vagy festett díszítésének elemzésére (Biton et al. 2014), valamint ásatáson előkerült kerámiatöredékek helyszíni, gyors mérésére (Bonizzoni et al. 2011). Felhasználása kiterjed továbbá üvegek nyersanyagának azonosítására (Kaiser & Shugar 2013). obszidián kőeszközök eredetmeghatározására (Milić 2014, Riebe 2019), bronzok ötvözettípusának vizsgálatára (Šatović et al. 2013), valamint hamisított tárgyak kiszűrésére (Rózsa et al. 2019). 2013-ban a Leuven University Press gondozásában megjelent Handheld XRF for Art and Archaeology című kötet átfogóan mutat be számos alkalmazási területet (Shugar & Mass 2013).

Magyarországon a Természettudományi Kutatóközpontban (lásd, ugyanezen kötet, May 2020), az Atommagkutató Intézetben (https://hslab.atomki.hu/infrastruktura/), a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpontban (lásd, ugyanezen kötet, Mozgai et al. 2020), valamint az Energiatudományi Kutatóközpontban (EK) is található egy-egy kézi XRF készülék.

Az EK Nukleáris Analitikai és Radiográfiai Laboratóriuma (NAL) 2011 végén szerezte be az InnovX (jelenleg Olympus) Delta Premium típusú kézi XRF készülékét, mellyel fémötvözetek és geológiai eredetű minták, tárgyak vizsgálhatók. Laboratóriumunk mindennapi gyakorlatában a kézi XRF készüléket a neutronos módszerek kiegészítőjeként használjuk. Gyorsaságának köszönhetően mind a PGAA, mind az NAA vizsgálatok előtt lehetőség van a minták előszűrésére, például bronzok ötvözőinek és fő szennyező elemeinek meghatározására. Hideg nyalábban történő mérés során mindig keletkezik radioaktív Cu-64 ($T_{1/2} = 12,7$ óra). Termikus besugárzás neutronos esetén а főként nyersanyagércből származó, de esetenként ötvözőként adagolt arzén és antimon radioaktív nuklidjaival is számolnunk kell (As-76, $T_{1/2} = 26,2$ óra; Sb-122, $T_{1/2} = 2,7$ nap; Sb-124, $T_{1/2} = 60$ nap). Az azonosított alkotóelemek ismeretében a besugárzási idő hossza, illetve az off-line mérések pontosabban tervezhetők, valamint becslést tudunk adni a keletkező radioaktivitás lecsengésének idejéről, és a visszaszállítás várható időpontjáról, amely múzeumi, kiállításban szereplő tárgyak esetén elengedhetetlen.

A tavalyi évben egy 3D LED szkennerrel bővült a NAL műszerparkja, amellyel a vizsgálandó tárgyak formájának és fotorealisztikus textúrájának vizualizációjára, ezzel együtt pedig a pontos alakjának, méreteinek digitális megjelenítésére is lehetőség adódik. Kis méretének, könnvű szállíthatóságának köszönhetően az értékes régészeti leletek akár a múzeumok gyűjteményében is vizsgálhatók.

Az Archeometriai Műhelyben 3D megjelenítési technikák alkalmazási lehetőségeiről korábban is közöltek tanulmányt, amelynek célja a felszín formáját geometriai sokszögekkel (általában háromszögekkel) közelítő, csúcsokból, élekből és lapokból álló 3D alakzat (mesh) pontosságának ellenőrzése, valamint jadeitit kőeszközök sűrűségének meghatározása volt, NextEngine lézer szkennerrel készített 3D modell és tömegmérés segítségével (T. Biró et al. 2014).

Jelen tanulmány összegzi a NAL-nak az XRF készülékkel szerzett nyolcéves-, illetve a frissen beszerzett LED szkennerrel nyert első tapasztalatait. Emellett a roncsolásmentes 3D képalkotó és elemanalitikai módszerek kombinálásával elérhető eredményeket mutatja be néhány esettanulmányon keresztül.

A hordozható eszközök bemutatása

Kézi XRF készülék

A Delta Premium típusú kézi XRF műszer ródium anódos, 4 W teljesítményű röntgencsővel felszerelt, 40 kV gyorsítófeszültséggel üzemel. Peltier hűtésű szilícium drift detektorával (SDD) nagy másodpercenkénti számlálási sebesség mellett (10-50 000 cps) is jó energiafelbontás érhető el (csúcs félértékszélessége (FWHM) 5.95 keV mangán K_{α} energián 154 keV) (<u>https://www.olympus-ims.com/en/delta-</u> premium/).

A készülék gyári alap mérési üzemmódja az ötvözetek azonosítására szolgáló Alloy Plus, ezen nemesfémek azonosítására kívül alkalmas könnvűelem bővítménnvel. valamint mátrixú minták (kőzetek, talajok) mérésére szolgáló kalibrációval is rendelkezik (Mining Plus, Soil). A kézi XRF gerjesztő energiája 40 keV, ezért a báriumnál nagyobb rendszámú elemeknek a Kvonalai nem, csak az L- vagy M-vonalai jelennek meg a spektrumban, melyek esetenként átfednek kisebb rendszámú elemek K-vonalaival (https://xdb.lbl.gov/Section1/Table 1-2.pdf). Ez félreazonosításhoz, hamis pozitív eredményekhez vezethet, így a készülék körültekintő használatához szükséges a kezelő röntgenspektroszkópiában való alapszintű jártassága.

Beltéri bronztárgyak, szobrok esetén - amelyek felületén nem képződött vastag korróziós réteg - a kézi XRF eredményei esetenként jól reprezentálják a térfogati átlagösszetételt, de a felszínt borító, 25-30 µm-nél vastagabb patina torzíthatja a XRFfel kapott eredményeket (Šatović et al. 2013). Korróziós termékekkel borított, illetve restaurált tárgyak esetén ezért figyelembe kell venni a röntgenfotonok behatolási mélységét. Az 1. ábra MCNP Monte Carlo szimuláción keresztül mutatja be a különböző részecskék behatolását réz hengerbe. A kép jól szemlélteti, hogy 50 keV energiájú röntgennyaláb kb. 100 µm mélységig hatol a réz anyagába, de ezen információs mélység esetén nem szabad figyelmen kívül hagyni a detektálni kívánt elemek karakterisztikus energiáit sem (réz és cink esetén 8-9,6 keV, ólom L-vonalai 10-13 keV, ón és antimon K-vonalai pedig 25-30 keV energiájúak), melyek csak pár tíz mikrométeres mélységből érkezve detektálhatók. Ezzel szemben a PGAA mérés során a magreakcióban résztvevő behatoló neutronok, illetve a tárgyból kilépő, nagyobb energiájú gamma fotonok nagy áthatolóképességűek, így a tárgy 10-20 mm-es mélységéből is nyerhetünk információt. A két módszer jól kiegészíti egymást, az eredmények közös értelmezésével további következtetések vonhatók le a tárgyak állapotával kapcsolatban.



 ábra: Különböző részecskék a) 50 keV energiájú, karakterisztikus röntgenfotonok, b) termikus neutronok, c) 500 keV energiájú gamma-fotonok, d) 5 MeV energiájú gamma-fotonok behatolása tiszta réz mátrixba. A csillag jelöli a sugárforrást (MCNP6 vizualizáció, Maróti 2018 nyomán)

Fig. 1.: Penetration of a) 50 keV X-ray photons b) thermal neutrons c) 500 keV gamma-photons d) 5 MeV gamma-photons into pure copper matrix. The star symbol indicates the position of the radiation source. (MCNP6 visualization, based on Maróti 2018)

3D LED szkenner

A RangeVision SMART strukturált-fény optikai 3D szkenner (<u>https://rangevision.com/en/</u>,

https://3dee.hu/termek/range-vision-smart/)

segítségével pár centiméterestől körülbelül 1 méteres tárgyak felszínének leképezésére van lehetőség, az elérhető felbontás beállítástól függően 0,12-0,40 mm. A tárgyat a készülékhez tartozó TS-12 típusú forgóasztalra helyezve, a minta alakjának bonyolultságától függően több oldalról szkenneljük, majd a különböző nézetekből rögzített felszíni pontadatokat (egy-két millió pontból álló felszíni pontfelhő) egymáshoz illesztjük, majd ezután az eszköz saját képfeldolgozó szoftverével (ScanCenter NG 2020.1) létrehozzuk a 3D felszíni mesh-t (**2. ábra**). Ingyenesen hozzáférhető programokkal a tárgyak 3D valósághű, digitális modelljeit vizualizálhatjuk, s azokon különböző műveleteket végezhetünk (https://www.meshlab.net/, https://www.gom.com/3d-software/gominspect.html),

melyeket a későbbiekben (4. ábra) bemutatunk.



2. ábra: A 3D LED szkennelés menetének bemutatása Fig. 2.: The process of the 3D LED scanning

Kézi XRF eredmények, esettanulmányok, a módszer korlátai

Kutatásaink során a kézi XRF módszer más, módszerekkel nagyműszeres történő összehasonlítását és az archeometriai proveniencia vizsgálatokban való alkalmazhatóságát régészeti obszidián kőeszközök potenciális nyersanyagain teszteltük (Kasztovszky et al. 2017). 75 db európai (kárpáti és mediterrán) geológiai nyersanyagmintát vizsgáltunk a kézi XRF, illetve PGAA és NAA módszerekkel (az NAA módszert csak 17 mintán alkalmaztuk). Vizsgálataink alapján az archeometriai analitikai gyakorlatban bevált (Riebe 2019), a kézi XRF módszerrel kimutatható elemekkel (Rb, Sr, Zr) történő csoportosítás hatékonysága megközelíti a PGAÁ alapú (elsősorban a Ti, B, Cl elemekre támaszkodó) obszidián diszkrimináció mértékét, a szardíniai és méloszi altípusokon kívül minden esetben. Ez annak ellenére igaz, hogy a kézi XRF nem ad nagy pontosságú abszolút koncentrációértékeket, illetve több főelemet nem (pl. Na), vagy csak kis érzékenységgel (pl. Si, Al) képes detektálni. Kémiai összetétel alapú összehasonlításra és kemometriai módszerekkel történő csoportosításra azonban kiválóan alkalmas.

Bronzok eredetének pontos meghatározására az elemi összetétel önmagában nem elég, ám egyes nyomalkotók előfordulása közvetetten utalhat bizonyos érctípusokra, amelyekből a nyersanyag származhat (Czajlik 2012, Merkl 2010). A régészeti kontextus nélküli, leletkörnyezetükből kiszakított, olykor csempészett tárgyak eredetiségének igazolásához az elemanalitikai vizsgálatok fontos kiegészítő információt szolgáltathatnak. Az adott kor technológiai információinak ismeretében lehetőség van a hamisítványok kiszűrésére.

2015-ben kézi XRF mérésekkel részt vettünk a szolnoki Damjanich János Múzeumba került, műgyűjteményi tulajdonban található kínai hu típusú fémedény vizsgálatában (Hoppál 2015). Az eredmények XRF azt mutatták, hogy a szakirodalomban fellelhető, korabeli, ónbronz 7 tömeg%-nál anvagú (ónbronz, kisebb ólomtartalommal) párhuzamokkal ellentétben a tárgy anyaga sárgaréz. A roncsolásmentes elemanalitikai vizsgálatokkal egyidejűleg a tárgy feliratainak alapos vizsgálata is zajlott, amelynek során megállapították, hogy az írásjelek készítése hanyag munkára utal, és ez önmagában kizárja a tárgy eredetiségét, i. e. V. századnál jóval későbbi készítést feltételez. A külső jegyek vizsgálata, illetve a kézi XRF segítségével kapott kémiai összetétel adatok közös értelmezése alapján kijelenthető, hogy a tárgy hamisítvány, amely a IX-X. századnál később készülhetett (Hoppál 2015).

Hasonlóan az előző példához, a következő esettanulmány fő célja is az eredetiség igazolása volt. A Határrendészet 2014-ben egy szerb állampolgártól lefoglalt csempészett műtárgy eredetvizsgálatára Szathmári Ildikót és Tarbay Gábort kérte fel a Magyar Nemzeti Múzeumból.

A tárgy 50 cm átmérőjű, kerekded, 1 mm vastag fémlemez, melynek felületén szabad szemmel is kivehető kalapálásnyomok, valamint díszítések is láthatók. A makro- és mikroszkópos vizsgálatok mellett a tárgyról 2016-ban roncsolásmentes röntgen- és neutronradiográfiás felvételek is készültek. Kézi XRF készülékkel több, mint száz pontban végeztünk méréseket rajta, hogy a javított és több helyen pótolt üst lemezeit minél pontosabban jellemezhessük. А röntgenes képalkotás és a felszín díszítő motívumainak mikroszkópos vizsgálata alapján bebizonyosodott, tárgy kalapálással készült hogy а és dombornyomással díszített. Párhuzamai alapján a feltehetően a Balkán területről származó, késő vaskorra bronzkorra. kora datálható tárgy (ca.1400/1300-1000/900 BC) eredeti. Az XRF eredmények segítségével megerősítést nyert, hogy több fázisban, különböző összetételű lemezekkel javították (szegecseléssel, fecskefarok illesztéssel) (Tarbay et al. 2017).

A régészeti bronzok felülete, néhány kivételesen jó állapotban megőrzött leletet leszámítva a földben töltött hosszú idő miatt mindig korróziós termékekkel borított, vagy korábbi, sokszor dokumentálatlan restaurátori munkák nyomát viselik. Ezért a kézi XRF adatok értelmezése során mindig tekintettel kell lennünk a módszer korlátos behatolási mélységére. Az előforduló fő patinatípusokat és képződési körülményeiket korábban részletesen ismertették (Robbiola et al. 1998, Sánta 2011). Metallurgiai okokból a régészeti bronzok belső szerkezete is heterogén lehet, ezért a tárgyak egészére nem kellően reprezentatív mérési eredmények félrevezetőek lehetnek (Szabó et al. 2019, Sánta 2011). Amennyiben a mintavételezés, tárgyak roncsolása nem megengedett, egyaránt szükség van felszíni és tömbi eredményt adó mérésekre, s a kapott adatok megfelelő interpretációjára.

Korábbi tanulmányokkal egybehangzóan (Szabó 2010, Szabó et al. 2019, Sánta 2011), az évek során számos alkalommal tapasztaltuk, hogy az XRF-fel bronz- és rézkori tárgyak felszínén mért ötvözőanyag koncentráció (pl. ón) nagyobb volt, mint a PGAA-val mért *bulk* eredmény. A füzesabonyi bronzkori tell telepről származó (Szathmári 2017) bronztűk, vésők, szegecsek, lándzsahegyek XRF és PGAA ón-eredményei között 15-50% eltérést is tapasztaltunk (Maróti et al. 2017, Maróti 2018). A felszíni XRF eredmények jobban szórtak azon tárgyak esetén, amelyekben nagyobb klórtartalmat mértünk PGAA-val, ez jelenleg is tartó korróziós folyamatokra utalhat (Kasztovszky et al. 2010). A szerbiai Kikinda mocsárból előkerült bronzkori lándzsahegy elemzése során is rendkívül nagy különbséget tapasztaltunk az XRF-fel és PGAA-val mért ónkoncentráció értékek között. A lándzsahegy foglalat részénél a *bulk* ón mennyisége is elérte a 19 tömeg%-ot, amely csaknem kétszerese a két másik pozícióban mértnek. A neutrontomográfiás vizsgálatokkal megjelenítettük a körülbelül 1 mm vastag, felszíni módosult réteget (Tarbay et al. 2018). Az ón megnövekedett koncentrációját feltehetően a réz szelektív kioldódása okozhatta (Robbiola et al. 1998).

2019-ben a Hadtörténeti Múzeumban egy ismeretlen lelőhelyről származó, vaskori bronz lándzsahegyet vizsgáltunk. Α tárgy sima. egyenletes, patinával borított részén, valamint a restaurátor által megtisztított részén is végeztünk kézi XRF méréseket. A lándzsahegy korróziós termékektől megtisztított felületén 10.5 ± 0.3 tömeg% óntartalmat, $2,9 \pm 0,2$ tömeg% ólmot és 0.71 ± 0.02 tömeg% antimont mértünk, míg a patinás felületen az ón és antimon 40%-kal, az ólom mennyisége pedig 100%-kal többnek adódott (Maróti & Horváth 2019). A tárgy megfelelő jellemzéséhez és eredetének megállapításához további vizsgálatokra és összehasonlító anyagra van szükség.

А bronzok analízise során а kézi röntgenspektrométerek hátránya a kis behatolási mélység mellett, hogy ötvözeti üzemmódban az ólom L-vonalaival való átfedés miatt nem azonosítják az arzént (Maróti et al. 2018, Maróti 2018), amely a felhasznált érctípusra jellemző, fontos szennyezőként lehet jelen bronzokban (Merkl 2010). A **3. ábra** három, hitelesített rézötvözet minta (BCR-691, öt különböző összetételű rézötvözet érméből álló referencia mintasor; Ingelbrecht et al. 2001) spektrumán keresztül mutatja be az ólom és arzén egymás mellett való meghatározási nehézségének okait. A referenciaanyagok ólom- és arzéntartalmát az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat: A három rézötvözet referenciaminta hitelesített arzén és ólomtartalma (tömeg% (= wt%), Ingelbrecht et al. 2001).

Table 1.: The certified arsenic and lead content of three copper-alloy reference material (weight%, wt%) (Ingelbrecht et al. 2001).

BCR-691	С		D		Е	
	wt%	±	wt%	±	wt%	±
As	4,60	0,27	0,285	0,022	0,194	0,02
Pb	0,18	0,01	9,2	1,7	0,204	0,018



3. ábra: Három különböző ólom- és arzéntartalmú rézötvözet energiadiszperzív röntgenspektruma (felső kép), valamint a kiemelt középső energiatartomány, az arzén K-, illetve az ólom L-vonalaival (alsó kép). A legfelső spektrum intenzitástengelyének skálázása eltér a többitől, mert ebben az esetben az ólom és arzéntartalom is kicsi, 0,2 tömeg% körüli mennyiség.

Fig. 3.: Energy-dispersive X-ray spectra of three copper alloys containing different amount of lead and arsenic (upper image), and the highlighted middle energy range with K and L lines of arsenic and lead, respectively (lower image). Please note that in case of the upper spectrum the scaling of the y-axis is different due to the low arsenic and lead content (cca. 0.2 weight%).



4. ábra: Amfibolitból készült neolit szórványlelet (Kereskényi et al. 2020) a) fényképe, b) a csiszolt kővésőről készült texturált és textúra nélküli 3D *mesh*, c) *bounding box* és a tárgy pontos méretei (https://www.meshlab.net/), d) a tárgyról készült vetületi vastagságtérkép (https://www.gom.com/3d-software/gom-inspect.html)

Fig. 4.: a) photo, b) textured and untextured mesh, c) bounding box and the exact sizes (https://www.meshlab.net/) and d) projected thickness map (https://www.gom.com/3d-software/gom-inspect.html) of the amphibolite polished flat chisel stray find from the Neolithic (Kereskényi et al. 2020)

A PGAA kimutatási határai ón és ólom esetén kedvezőtlenebbek, mint az XRF módszerrel, 0,3-2 tömeg%-nál kisebb mennyiségben nem kvantifikálhatók. Az arzén azonban PGAA, illetve *in-beam* aktivációs analízis módszerrel (Révay et al. 2015), megfelelő detektálási technikákat alkalmazva akár 60 ppm mennyiségben is kimutatható (Maróti et al. 2018).

A 3D LED szkenner alkalmazási lehetőségei

Az elemanalízis roncsolásmentessége mellett fontos kritérium a kulturális örökség ingó emlékeinek

rögzítése mérések biztonságos а során. Amennyiben a tárgy sérülékeny, rögzítése a rendelkezésre álló mintatartó keretekkel nem biztonságos, úgy a LED szkennerrel nyerhető felszíni pontháló segítségével lehetőség van egyedi mintatartók tervezésére, modellezésére. A mérést megelőzően a mintatartót a tárgyról készült 3D nyomtatott replika segítségével tesztelhetjük (Szentmiklósi et al. 2019). Az IPERION-CH keretében, szinkrotronos projekt ionnyalábmérőhelyek esetén nem sík tárgyfelszínek elemi térképezését is sikerült megvalósítani a tárgyak előzetes 3D szkennelésével, valamint mintapozícionáló tervezésével (Calligaro et al. 2020). A módszer más nagyberendezések esetén is alkalmazható, az előzetes szkennelés és egyedi mintatartók készítése, mérési koordináták és pozícionálás előzetes beállítása a nyalábidő jobb kihasználtságát eredményezi.

A tárgyakról LED szkennerrel készült felszíni pontfelhőkön (mesh) végezhető további mérések szemléltetésére egy, a közelmúltban publikált csiszolt kővésőt választottunk (Kereskényi et al. 2020, 4. ábra). A kőeszköz felszíni textúrával, vagy anélkül történt szkennelése után virtuálisan távolságmérést tudunk végezni bármely két pontja között, meg tudjuk határozni a modell térfogatát, a tömege ismeretében a sűrűségét, illetve a kívánt irányba beforgatva egy úgynevezett bounding box segítségével a lelet pontos befoglaló méreteit. A tárgy vetületi vastagságát színek segítségével ábrázolhatjuk, ez az egyes kőeszközök alakjának alaposabb összehasonlítását teszi lehetővé. A kiválasztott látómezőre való kalibrálást követően a mintákat szkennelhetjük. egymás után újrakalibrálásra csak a szkenner elmozdulása esetén van szükség. Az adott eszközzel egy expozíció 4-7 másodperc, így a tárgy bonyolultságától függően a teljes szkennelés harminc, az adatfeldolgozás körülbelül tizenöt percet vesz igénybe. A mintánkénti 45-60 perces digitalizálási idő az öt-hat évvel ezelőtt elérhető technikával összehasonlítva lényegesen rövidebb (5-11 óra / tárgy; T. Biró et al. 2014), de egy nagyobb, több tíz, több száz tárgyból álló leletcsoport 3D szkenneléséhez ennél nagyobb teljesítményű, ipari 3D szkennereket célszerű alkalmazni, amelyekkel akár 10 µm térbeli felbontás és 0,2 másodperc expozíciós idő is elérhető.

Kiemelt fontosságú műkincsek esetén, amelyeken felszíni és tömbi roncsolásmentes vizsgálatokat egyaránt tervezünk, az eredmények későbbi, közös értelmezése során hasznos adalékként szolgálhat, ha a mérési pontok helyeit a leletről készült 3D vizualizáción is megjelöljük.

Összefoglalás

A kézi XRF készülék és hordozható LED szkenner a mindennapok során neutronos méréseink fontos kiegészítéséül szolgálnak. Az XRF készüléket legtöbb esetben a minták előzetes csoportosítására, illetve a felaktiválódási kockázat becslésére alkalmazzuk, de több régészeti probléma során a tömbi PGAA és felszíni XRF eredmények együttes értelmezéséből is fontos következtetéseket sikerült levonnunk. Az egymást kiegészítő vizsgálatokkal számos tudományos együttműködésben vettünk részt. A 3D LED szkenner segítségével nem csak a tárgyak alakjának digitalizálására, hanem egyedi mintatartók készítésére is van lehetőség. A bemutatott eszközök a hazai és nemzetközi együttműködésben végzett archeometriai kutatások rendelkezésére állnak.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki a közös együttműködésért munkákért és а BTK Régészettudományi Intézetének, a Magyar Nemzeti Múzeumnak, a Hadtörténeti Múzeumnak és a Szolnoki Múzeumnak. Külön köszönjük Kiss Viktóriának, Tarbay János Gábornak és Szathmári Ildikónak a Lendület projekt keretében végzett kutatásokat. valamint Kereskénvi Erikának (Herman Ottó Múzeum) az amfibol kővéső szórványlelet közléséhez való hozzájárulását. A tanulmány részben a K 17 pályázati program NKFIH K124068 projekt támogatásával valósult meg. A tanulmány létrejöttét Szentmiklósi László MTA Bolyai János kutatási ösztöndíja is támogatta, amit ezúton is köszönünk.

Irodalomjegyzék

ASHKANANI, H.J. & TYKOT, R.H. (2013): Interregional Interaction and Dilmun Power in the Bronze Age: A Provenance Study of Ceramics from Bronze Age Sites in Kuwait and Bahrain Using Non-Destructive pXRF Analysis. In: ARMITAGE, R.A., BURTON, J.H. (eds.) *Archaeological Chemistry VIII*, Washington, D.C., American Chemical Society, 245–267.

BITON, R.; GOREN, Y. & GORING-MORRIS, A.N. (2014): Ceramics in the Levantine Pre-Pottery Neolithic B: evidence from Kfar HaHoresh, Israel. *Journal of Archaeological Science* **41** 740–748.

BONIZZONI, L.; COLOMBO, C.; FERRATI, S.; GARGANO, M.; GRECO, M.; LUDWIG, N. & REALINI, M. (2011): A critical analysis of the application of EDXRF spectrometry on complex stratigraphies. X-Ray Spectrometry, 40, 247–253.

BURLEY, D.V. & DICKINSON, W.R. (2010): Among Polynesia's First Pots. *Journal of Archaeological Science* **37** 1020–1026.

CALLIGARO, T.; AREAN, L.; PACHECO, C.; LEMASSON, Q.; PICHON, L.; MOIGNARD, B.; BOUST, C.; BERTRAND, L.; SCHOEDER, S.; THOURY, M.; ROSTA, L.; SZENTMIKLÓSI, L.; FÜZI, J.; LÁSZLÓ, Z. & HEIRICH, V. (2020): A new 3D positioner for the analytical mapping of non-flat objects under accelerator beams. *Nuclear Instruments and Methods B* **467** 65–72.

CZAJLIK, Z. (2012): *A Kárpát-medence fémnyersanyag-forgalma a későbronz-korban és a vaskorban*. Talentum könyvek, ISSN 2063-7837, Budapest, 172 pp.

HOPPÁL, K. (2015): Az utánzás arcai: Egy kínai bronzedény eredetének nyomában Szolnokon. *TISICUM: Jász-Nagykun-Szolnok Megyei* Múzeumok Évkönyve XXIV Damjanich János Múzeum, Szolnok, 127–146.

HUNT, A.M.W. & SPEAKMAN, R.J. (2015): Portable XRF analysis of archaeological sediments and ceramics. *Journal of Archaeological Science* **53** 626–638.

INGELBRECHT C.; ADRIAENS A. & MAIER E. A. (2001): BCR information reference materials, The certification of As, Pb, Sn and Zn (mass fractions) in five copper alloys, Report EUR 19778/1 EN (Certification report). https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40455/40466/Bymaterial-matrix/Metals-alloys-ores/BCR-691-COPPER-ALLOYS-As-Pb-Sn-and-Zn/BCR-691

KAISER, B. & SHUGAR, A. (2013): Glass analysis utilizing handheld X-ray fluorescence. In: SHUGAR, A. N. & MASS, J. L. eds., *Handheld XRF for Art and Archaeology*. Leuven University Press, Leuven, <u>muse.jhu.edu/book/24930</u>.

KASZTOVSZKY, Zs.; SZILÁGYI, V. & SAJÓ, I. (2010): Neolitikus rézgyöngyök vizsgálata Polgár-Csőszhalom lelőhelyről - előzetes eredmények. [Scientific investigation of Neolithic copper beads from Polgár-Csőszhalom - Preliminary results], *Archeometriai Műhely* VII/2 137–140.

KASZTOVSZKY, Z.; MARÓTI, B.; HARSÁNYI, I.; PÁRKÁNYI, D. & SZILÁGYI, V. (2018): A comparative study of PGAA and portable XRF used for non-destructive provenancing archaeological obsidian. *Quaternary International* **468** 179–189.

KERESKÉNYI, E.; SZAKMÁNY, Gy.; FEHÉR, B.; HARSÁNYI, I.; SZILÁGYI, V.; KASZTOVSZKY, Zs. & TÓTH, M. (2020): Archaeometrical results related to Neolithic amphibolite stone implements from Northeast Hungary. *Journal of Archaeological Science: Reports* **32** 1–18.

MARÓTI, B.; HARSÁNYI, I. & KASZTOVSZKY, Zs. (2017): Non-destructive analysis of bronze objects from Füzesabony-Öregdomb. *Communicationes Archaeologicae Hungariae* (2017) 81–84.

https://mnm.hu/sites/default/files/cah_2017.pdf

MARÓTI, B. (2018): Non-destructive analysis of metals and alloys using prompt gamma activation analysis and complementary methods. *Közöletlen PhD dolgozat*. Eötvös Loránd Tudomány-egyetem, Hevesy György Kémia Doktori Iskola DOI: 10.15476/ELTE.2018.146

https://edit.elte.hu/xmlui/handle/10831/42101

[Accessed: 12th June 2020] p. 139.

MARÓTI, B. & HORVÁTH, G. (2019): Egy bronz lándzsahegy XRF vizsgálata a Hadtörténeti Múzeum gyűjteményéből (Gyűjteményi Munka). *Hadtörténeti Múzeum Értesítője* **19** Hadtörténeti Múzeum, Budapest, 211-218.

http://m.militaria.hu/uploads/files/29902500_15858 31558.pdf [Accessed: 12th June 2020]

MARÓTI, B.; RÉVAY, Zs.; SZENTMIKLÓSI, L.; KLESZCZ, K.; PÁRKÁNYI, D. & BELGYA, T. (2018) Benchmarking PGAA, in-beam NAA, reactor-NAA and handheld XRF spectrometry for the element analysis of archeological bronzes. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **317** 1151–1163.

https://doi.org/10.1007/s10967-018-5990-2

MAY, Z. (2020): Tíz év a hordozható XRF társaságában, azaz egy archeometriai utazás története / Ten years using portable XRF. Our story of a journey in archaeometry, *Archeometriai Műhely* **XVII/3** 229–242.

MERKL, M.B. (2010): Bell Beaker metallurgy and the emergence of fahlore-copper use in Central Europe. *Interdisciplinaria Archaeologica* **1** 19–27. <u>http://iansa.eu/papers/IANSA-2010-01-02-</u> <u>merkl.pdf</u> [Accessed: 12th June 2020]

MILIĆ, M. (2014): PXRF characterisation of obsidian from central Anatolia, the Aegean and central Europe. *Journal of Archaeological Science* **41** 285-296.

https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.08.002

MOZGAI, V.; BAJNÓCZI, B.; MAY, Z. & MRÁV, Zs. (2020): A hordozható XRF alkalmazási lehetőségei és korlátai római ezüsttálak archeometriai vizsgálatában / Possibilities and limitations of the use of handheld XRF in the archaeometric study of Roman silver platters (In Hungarian with English abstract), *Archeometriai Műhely* **XVII/3** 253–270.

POZSGAI, I. (2006): Szupravezető Röntgendetektorok. *Fizikai Szemle*. **2006/4**, p. 109. <u>http://fizikaiszemle.hu/archivum/fsz0604/pozsgai06</u> <u>04.html</u>)

RÉVAY, Zs.; KUDĚJOVÁ, P.; KLESZCZ. K.; SÖLLRADL, S. & GENREITH C. (2015): In-beam activation analysis facility at MLZ, Garching. *Nuclear Instruments and Methods A* **799** 114–123.

RIEBE, D.J. (2019): Sourcing Obsidian from Late Neolithic Sites on the Great Hungarian Plain: Preliminary p-XRF Compositional Results and the Socio-Cultural Implications. *Interdisciplinaria Archaeologica* X/2 113–120.

ROBBIOLA, L.; BLENGINO, J.-M. & FIAUD, C. (1998): Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys, *Corrosion Science* **40** 2083–2111.

RÓZSA, Z., TÓTH, Sz. & MAY, Z., (2019): Preliminary archaeometric studies and results of fake denars from Friesach found in the inheritance of a community in the Árpád-era dealing with money exchange, *Archeometriai Műhely* **XVI/1** 57–62.

SÁNTA, G. (2011): Complex study of bronze objects from koszider and tumulus period – composition, phases and corrosion, *Archeometriai Műhely* **VIII/4** 305–320.

SEYFARTH, A. & KAISER, B. (2013): History of Handheld XRF. *Bruker, First Newsletter*, <u>http://cdn-ci22.actonsoftware.com/acton</u> /<u>cdna/2655/f-01ff/0/1</u> [Accessed: 12th June 2020]

SHUGAR, A. N. & MASS, J. L. (2013): Handheld XRF for Art and Archaeology. Leuven: Leuven University Press, <u>muse.jhu.edu/book/24930</u>.

SPEAKMAN, R.J.; LITTLE, N.C.; CREEL, D.; MILLER, M.R. & IÑAÑEZ, J.G. (2011): Sourcing ceramics with portable XRF spectrometers? A comparison with INAA using Mimbres Pottery from the American Southwest. *Journal of Archaeological Science* **38** 3483–3496.

ŠATOVIĆ, D.; DESNICA, V. & FAZINIĆ, S. (2013): Use of portable X-ray fluorescence instrument for bulk alloy analysis on low corroded indoor bronzes. *Spectrochimica Acta Part B* **89** 7–13

SZABÓ, G. (2010): Practical and ethical issues of archaeometallurgic research. *Archeometriai Műhely* **VII/1** 111–122.

SZABÓ, G.; BARKÓCZY, P.; GYÖNGYÖSI, Sz.; KASZTOVSZKY, Zs.; KÁLI, Gy.; KIS, Z.; MARÓTI, B. & KISS, V. (2019): The possibilities and limitations of modern scientific analysis of Bronze Age artefacts in Hungary, *Archeometriai Műhely* **XVI/1** 1–12.

SZATHMÁRI, I. (2017): On the metallurgy of the Füzesabony Culture. Bronze finds and casting moulds from the Füzesabony Bronze Age tell settlement. *Communicationes Archaeologicae Hunga-riae* 57–78.

SZENTMIKLÓSI, L.; MARÓTI, B.; KIS, Z.; JANIK, J. & HORVÁTH, L.Z. (2019): Use of 3D mesh geometries and additive manufacturing in neutron beam experiments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **320** 451– 457 https://doi.org/10.1007/s10967-019-06482-0 T. BIRÓ, K.; SZABÓ, L.M.; SZENTMIKLÓSI, L.; KOROM, Cs. & SALAMON, I. (2014): 3D visualisation and multidisciplinary analytical techniques on cultural heritage objects from the collection of the Hungarian National Museum. *Archeometriai Műhely* **XI**/4 243–250.

TARBAY J. G.; KIS Z. & MARÓTI B. (2017): The bottom of a looted cauldron. Part I. *Acta Archaeologica Academiae Scientiarum Hungaricae* **68** 219–240.

TARBAY, J. G.; MARÓTI, B. & KIS, Z. (2018): Introducing the spear project: The tale of the Late Bronze Age spearhead with wooden shaft from the Marshland of Kikinda, Serbia, *Journal of Archaeological Science: Reports* **21** 268–274.

Internetes források

Csontoktól, bronzoktól és telepektől a társadalomig: Vándorlások és társadalmi változások multidiszciplináris kutatása a bronzkori Magyarországon (Kr. e. 2500–1500) c. Lendület projekt

http://mobilitas.ri.btk.mta.hu/?page_id=1084&lang =hu [Accessed: 12th June 2020]

DELTA Premium Handheld XRF Analyzer https://www.olympus-ims.com/en/delta-premium/ [Accessed: 12th June 2020]

GOM Inspect, Software for 3D Measurement Data <u>https://www.gom.com/3d-software/gom-</u>inspect.html [Accessed: 12th June 2020]

MeshLab <u>https://www.meshlab.net/</u> [Accessed: 12th June 2020]

HSLab–Örökségtudományi Laboratórium, Új Infrastruktúra – A GINOP Projekt keretében érkező eszközök <u>https://hslab.atomki.hu/infrastruktura/</u>

RangeVisionSMART3Dscanner.https://rangevision.com/en/ [Accessed: 12th June2020]

RangeVision SMART 3D scanner, forgalmazói honlap.

https://3dee.hu/termek/range-vision-smart/ [Accessed: 7th July 2020]

X-ray Data Booklet <u>https://xdb.lbl.gov/Section1/Table_1-2.pdf</u> [Accessed: 12th June 2020]