

# HORVÁT ÉS BOSNYÁK RÉGÉSZETI LELŐHELYEKRŐL SZÁRMAZÓ OBSZIDIÁN ESZKÖZÖK EREDETVIZSGÁLATA PGAA-VAL

## PROVENANCE STUDY OF CROATIAN AND BOSNIAN ARCHAEOLOGICAL OBSIDIAN ARTEFACTS BY PGAA

KASZTOVSZKY ZS.<sup>1</sup>, SZILÁGYI V.<sup>1</sup>, T. BIRÓ K.<sup>2</sup>, TEŽAK-GREGL T.<sup>3</sup>, BURIĆ M.<sup>3</sup>,  
ŠOŠIĆ R.<sup>3</sup>, SZAKMÁNY GY.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>MTA Izotópkutató Intézet, 1121 Budapest, Konkoly-Thege út 29-33.

<sup>2</sup>Magyar Nemzeti Múzeum, 1088 Budapest, Múzeum krt. 14-16.

<sup>3</sup>University of Zagreb, Department of Archaeology, Ivana Lučića 3, Zagreb HR-10000, Croatia

<sup>4</sup>Eötvös Loránd Tudományegyetem, Közzettan-Geokémiai Tanszék, 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/C.

### Abstract

*In 2008-2009 we started to work on archaeological obsidians from Croatia and Bosnia-Herzegovina within the frame of a Croatian-Hungarian project. The main objective of our work was to perform a provenance study of these obsidian artefacts. The chemical compositions of the systematically collected samples have been determined non-destructively with Prompt Gamma Activation Analysis. Obsidian is among the important raw materials of prehistoric tool production in the Carpathian Basin, and a popular subject of archaeometric studies. According to previous studies, three main groups could be separated. The main categories are the transparent-translucent Carpathian 1 (C1 – Slovakian) type, the non-transparent Carpathian 2 (C2 – Hungarian) and the Carpathian 3 (C3) type from Ukraine. In order to determine the origin of obsidian raw materials, we have analysed Carpathian (C1 and C2) and Mediterranean (Melos, Lipari, Sardinia) geological samples as well as archaeological pieces from Hungary and Romania. Our PGAA database on obsidian is continuously expanding with the new analytical results.*

*In our earlier studies, we concluded that PGAA is suitable for differentiating between various Carpathian and the Mediterranean obsidians. Adding Croatian and Bosnian archaeological obsidian data to our library, we found that some of them can be best identified as C1 (Slovakian) and some are chemically similar to the Lipari obsidians.*

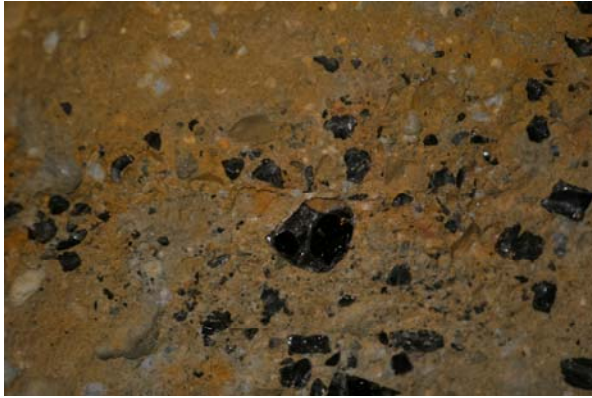
### Kivonat

*2008-2009-ben horvát-magyar együttműködés keretében megkezdtük a Horvátország és Bosznia-Hercegovina területén fellelt régészeti obszidiánok összehasonlító elemzését. Munkánk fő célkitűzése ezen régészeti obszidián leletek provenienciája vizsgálata volt. A szisztematikus mintagyűjtésből származó leletek fő- és nyomelem összetételét roncsolásmentes prompt-gamma aktivációs analízissel határoztuk meg. Az obszidián a Kárpát-medencei kőeszközök egyik fő nyersanyaga, egyben az archeometriai kutatások gyakori tárgya is. Korábbi tanulmányok szerint három fő csoportjuk, az átlátszó-áttetsző kárpáti 1 (C1 - szlovák) típus, az átlátszatlan kárpáti 2 (C2 - magyar) típus, valamint a Kárpátalja területéről származó kárpáti 3 (C3) típus különíthető el. A nyersanyag eredetének meghatározása céljából összehasonlításként kárpáti (C1 és C2) és mediterrán területről (Mélosz, Lipari, Szardínia), származó geológiai, illetve magyarországi és romániai régészeti obszidián mintákat elemeztünk.*

*Korábbi eredményeink szerint a PGAA-adatok alapján megkülönböztethetők egymástól a kárpáti – ezen belül a C1, C2 és C3 –, valamint a mediterrán obszidiánok. Az újabb eredményeket az adatbázisunkba illesztve megállapítottuk, hogy a horvát és bosnyák obszidiánok egy része a C1 típusúhoz, másik része a Lipariból származó mediterrán obszidiánokhoz hasonló.*

KEYWORDS: OBSIDIAN, CROATIA, BOSNIA-HERZEGOVINA, PROVENANCE, NEOLITHIC, PGAA

KULCSSZAVAK: OBSZIDIÁN, HORVÁTORSZÁG, BOSZNIA-HERCEGOVINA, ÚJKÖR, EREDETVIZSGÁLAT, PGAA



**1a. ábra:** Obszidián elsődleges geológiai előfordulása, riolittufa rétegben. Bodrogszerdahely, Szlovákia.

**Fig. 1a.:** Primary occurrence of obsidian in rhyolite tuff (Bodrogszerdahely, Slovakia).



**1b. ábra:** Obszidián másodlagos (felszíni) geológiai előfordulása, Viničky, Szlovákia.

**Fig. 1b.:** Secondary occurrence of obsidian on the surface (Viničky, Slovakia).

## Bevezetés

Az obszidián az őskori kőszköz leletanyag meghatározó nyersanyaga, valamint számos korábbi anyagvizsgálati (archeometriai) kutatás tárgya. A főalkotók és nyomelemek meghatározása az obszidián eszközök eredetvizsgálatában eredményes lehet, mivel a lelőhelyek földrajzi különbségei jól tükröződnek a kémiai összetételben is. Az obszidiánok anyagvizsgálatára korábbi kutatások különböző, mára már rutin módszernek számító technikákat alkalmaztak. Ezek a következők: hagyományos neutronaktivációs analízis (INAA) (Williams et al. 1984, Kilikoglou et al., 1996), indukcián csatolt plazma-tömegspektrometria (ICP-MS) (Carter et al., 2006), röntgen-fluoreszcencia (XRF) (Biró et al., 1988; Constantinescu et al., 2002), illetve töltött részecskék által indukált röntgen-emissziós spektrometriát (PIXE) (Constantinescu et al., 2002; Le Bourdonnec et al., 2005). Az említett módszerek alkalmasak fő- és nyomelem összetevők mérésére, de többnyire roncsolással járó mintavételt, ill. mintaelőkészítést igényelnek.

A horvát és boszniai obszidián régészeti leletek provenienciájának vizsgálatának azért van nagy jelentősége, mert nincs az obszidiánnak geológiai forrása a mai Horvátország és Bosznia területén, sőt környezetükben sem. A kutatásaink során a Budapesti Kutatóreaktornál végzett prompt-gamma aktivációs analízis (PGAA) segítségével kívántuk azonosítani a régészeti leletek nyersanyagforrásait. A vizsgálati módszer választását a PGAA teljes mértékben roncsolásmentes jellege indokolja.

## A vizsgált minták

A projekt keretében vizsgált horvátországi és boszniai régészeti leletek a középső- és késő-neolitikumból származnak, és átfogóan jellemzik a területről ismert teljes régészeti obszidián leletanyagot. Az obszidián geológiai előfordulásai a mediterrán régióban jól ismertek és jól dokumentáltak (Tokaj, Földközi-tenger, Égei-tenger, Anatólia). A nyersanyag eredetének meghatározása érdekében szisztematikus mintagyűjtést végeztünk a Tokaj-Eperjesi-hegység ismert lelőhelyeiről (**1a. és 1b. ábra**). További összehasonlító anyagként korábbi analitikai eredményeinket használtuk fel, melyek magyarországi, romániai régészeti leletek, továbbá Kárpát-medencei és mediterrán (Lipari, Szardínia, Mélosz) geológiai minták PGAA vizsgálatából származnak. Az összehasonlító minták a Magyar Nemzeti Múzeum Litotéka gyűjteményéből (Biró & Dobosi 1991; Biró et al., 2000) valamint a Paleolitik és az Őskori Gyűjteményéből származnak. A vizsgált minták területi eloszlását a **2. ábrán** és az **1. táblázatban** foglaljuk össze. Összességében 26 horvát és bosnyák területről származó, 28 magyarországi, 5 romániai régészeti mintát, továbbá 20 Kárpát-medencei és 6 mediterrán geológiai mintát vizsgáltunk. A kémiai összetevőket tartalmazó adatbázisunk folyamatosan bővül, eddig részleteket publikáltunk belőle (Kasztovszky & Biró 2006; Kasztovszky et al., 2008). A jövőben tervezzük, hogy a már létező márvány- és kerámia-leletek adatbázisai mintájára (Zöldföldi et al. 2008, Zöldföldi et al. in press) létrehozunk egy obszidián adatbázist.

**1. táblázat:** Az általunk vizsgált obszidiánok jellemzői (Rövidítések: CRO – Horvátország, BiH – Bosznia, HU – Magyarország, ARM – Örményország, TURK – Törökország, RO – Románia, SLO – Szlovákia, I – Olaszország, UKR – Ukrajna, GR – Görögország; RÉG – régészeti lelet, GEO – geológiai minta)

**Table 1.:** list of obsidian samples analysed by PGAA (Abbreviations: CRO – Croatia, BiH – Bosnia and Herzegovina, HU – Hungary, ARM – Armenia, TURK – Turkey, RO – Romania, SLO – Slovakia, I – Italy, UKR – Ukraine, GR – Greece; RÉG – archaeological obsidian finds, GEO – geological comparative samples)

JEL A TÉRKÉPEN	LELŐHELY	DARAB	ORSZÁG	RÉG/GEO	RÉG. KOR / GEOL. TÍPUS
A Tét Horvát-Magyar együttműködésben vizsgált 26 db					
O-2	Sušac	2	CRO	RÉG	középső/késő neolitikum
O-3	Vela Spila	1	CRO	RÉG	középső/késő neolitikum
O-4	Danilo	1	CRO	RÉG	középső neolitikum
O-5	Đevrske	1	CRO	RÉG	neolitikum
O-6	Oštrovica	1	CRO	RÉG	neolitikum
O-7	Obre	7	BiH	RÉG	középső neolitikum
O-8	Smilčić	1	CRO	RÉG	középső neolitikum
O-9	Okolište	2	BiH	RÉG	késő neolitikum
O-10	Bapska-Gradac	1	CRO	RÉG	késő neolitikum
O-11	Kolodvar	1	CRO	RÉG	késő neolitikum
O-12	Čepin	1	CRO	RÉG	késő neolitikum
O-13	Crveni Otok	1	CRO	RÉG	Nincs adat
-	Gornja Tuzla	6	BiH	RÉG	késő neolitikum

Az értékelésben további 126 mediterrán geológiai mintára vonatkozó irodalmi adattal is kiegészítettük összehasonlító adatbázisunkat (Barca et al., 2007; Luglie et al., 2007 és 2008; Le Bourdonnec et al., 2007; Acquafredda & Muntoni 2008; Acquafredda et al., 1999; Kilikoglou et al., 1996).

### Vizsgálati módszer

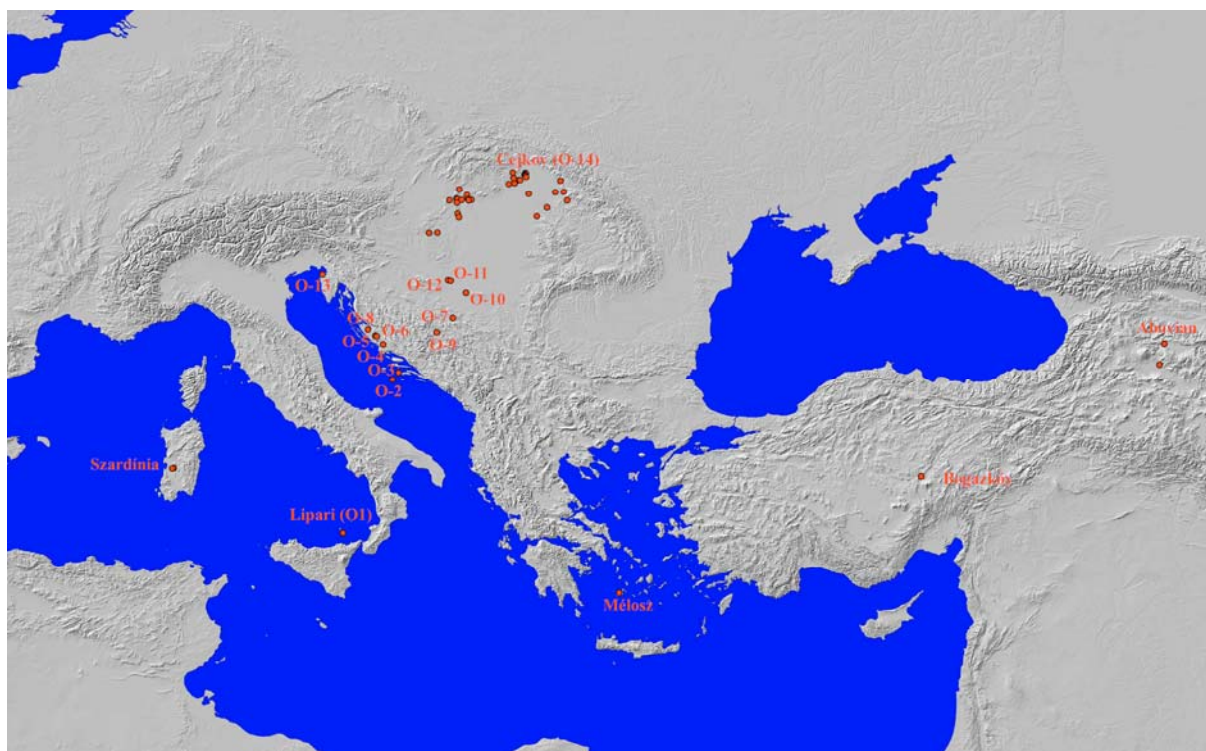
A roncsolásmentes elemanalitikai vizsgálatokat a Budapesti Kutatóreaktor  $10^8 \text{ cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  intenzitású hidegneutron-nyalábjánál működő PGAA mérőrendszerrel végeztük. A PGAA mérések főbb alapelveit Révay és Belgya foglalta össze (Révay & Belgya, 2004). A budapesti hidegneutronos PGAA-mérőrendszer aktuális technikai jellemzőit Révay és munkatársai tették közzé (Révay et al., 2008). A mintákat levegőn mértük, a nyaláb keresztmetszetét

$5 \text{ mm}^2$  és  $400 \text{ mm}^2$  között változtattuk, úgy, hogy a detektált beütésszám ne okozzon jelentős holtidőt a mérőrendszerben, azaz ne haladjon meg a másodpercenkénti 1000 beütést. Mivel a neutronok mélyen behatolnak a mért minta anyagába, a kapott eredmény a „bevilágított” térfogatra vonatkozó átlagérték. A spektrumokat precízen kalibrált Compton-elnyomós HPGe detektorral gyűjtöttük (Molnár et al., 2002). A tipikus mérésidő az obszidiánok esetében 1 óra körül volt. A spektrumok kiértékelésére a Hypermet-PC programot használtuk (Révay et al., 2005). A kvantitatív elemzés a  $k_0$ -módszeren alapszik (Molnár et al. 1998), a standardizálást és a felhasznált PGAA-könyvtárat Révay és munkatársai ismertetik (Révay et al., 2004). A koncentráció értékek bizonytalanságát Révay által közölt módon számoltuk (Révay, 2006).

**1. táblázat:** Az általunk vizsgált obszidiánok jellemzői (folyt.)**Table 1.:** List of obsidian samples analysed by PGAA (cont.)

JEL A TÉRKÉPEN	LELŐHELY	DARAB	ORSZÁG	RÉG/GEO	RÉG. KOR / GEOL. TÍPUS
Korábban vizsgált, régészeti és geológiai összehasonlító anyag (Kasztovszky et al. 2008)					
50 db					
-	Megyaszó	5	HU	RÉG	mahagóni
-	Abovian	1	ARM	RÉG	mahagóni
-	Bogazköy	1	TURK	RÉG	mahagóni
-	Arka	1	HU	RÉG	C2T
-	Kálló	1	HU	RÉG	C2T
-	Legénd	4	HU	RÉG	C1 / C2T / C2E / mahagóni
-	Dömös	1	HU	RÉG	C1
-	Pilismarót	1	HU	RÉG	C1
-	Hont	1	HU	RÉG	C2E ?
-	Balatonszemes	1	HU	RÉG	C1
-	Galgagyörk	1	HU	RÉG	C2T
-	Püspökhatvan	1	HU	RÉG	C2T ?
-	Mogyorósbánya	1	HU	RÉG	C1
-	Ságvár	1	HU	RÉG	C1
-	Pilisszántó	1	HU	RÉG	C1
-	Hidasnémeti	1	HU	RÉG	C1
-	Érd	1	HU	RÉG	C2E ?
-	Mikola	1	RO	RÉG	C1
-	Nagykálló	1	HU	RÉG	C1
-	Szigetcsép	1	HU	RÉG	C2T
-	Tahitótfalu	1	HU	RÉG	C1
-	Tasnád-	1	RO	RÉG	
-	Urziceni	1	RO	RÉG	
-	Busag	1	RO	RÉG	
-	Calinesti	1	RO	RÉG	
-	Bodrogolaszi	1	HU	GEO	
-	Tolcsva	2	HU	GEO	
O-14	Cejkov	1	SLO	GEO	
-	Viničky	2	SLO	GEO	
-	Mád	1	HU	GEO	
O-1	Lipari	2	I	GEO	
-	Szardínia	2	I	GEO	
-	Mélosz	2	GR	GEO	
-	Kašov	1	SLO	GEO	
-	Rokoszovi	2	UKR	GEO	





**2. ábra:** A vizsgált obszidián minták (régészeti és geológiai) lelőhelyei. Az alaptérképet Holl Balázs készítette

**Fig. 2.:** Sources and sites of the obsidian samples investigated by PGAA. Base map constructed by Balázs Holl

A PGAA módszerrel valamennyi főelem, ill. azok oxidjainak számított mennyiségét ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), és néhány nyomelem (B, Cl, Nd, Sm, Gd) mennyiségét tudtuk meghatározni. A PGAA-spektrumok jellegzetessége, hogy a bór 477 keV-es csúcsa a többi prompt-gamma csúcstól eltérő alakú, kiszélesedett. Ez a bór csúcs illesztésének egy különleges módját igényli, amit Szentmiklósi és munkatársai írtak le (Szentmiklósi et al. 2007). A PGAA nagy előnye, hogy segítségével a nyomnyi mennyiségű bór – amely más roncsolásmentes módon nem mérhető –, valamint a klór igen jól mérhető. Másrészt a bór és a klór két olyan kémiai összetevő, amelyek leginkább alkalmasnak bizonyultak a vizsgált obszidiánok osztályozására. A besugárzást követő néhány napon belül a minták indukált radioaktivitása a kimutathatóság szintje alá csökkent.

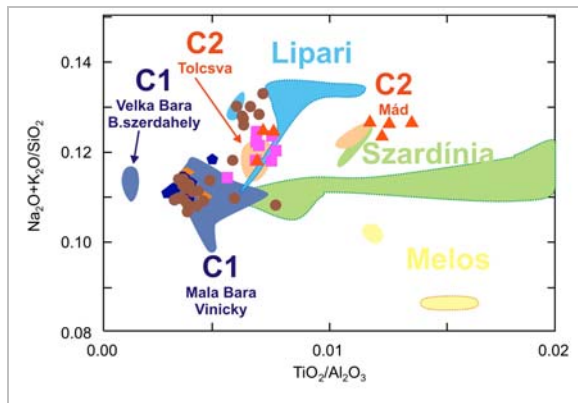
### **Eredmények**

Valamennyi általunk vizsgált obszidián minta és az irodalomban fellelhető összehasonlító anyag kémiai összetételét adatbázisunkban foglaltuk össze. A régészeti leletek nyersanyagának eredetmeghatározása céljából az egyes fő- és nyomelem koncentrációkból, illetve azok hányadosaiból kétváltozós diagramokat készítettünk.

A lehetséges mintacsoportok meghatározására további – valamennyi detektált kémiai összetevőt figyelembe vevő – statisztikai módszert, ún. főkomponens analízist (PCA) alkalmaztunk (Kasztovszky & Biró, 2006).

Korábbi eredményeink szerint a PGAA-mérések alapján az irodalomból ismert C1, C2, a legújabb C3 kárpáti obszidián típusok, valamint a különböző mediterrán típusok (Lipari, Szardínia, Mélosz) egymástól jól elkülöníthetők (Kasztovszky & Biró 2006; Kasztovszky et al., 2008).

A vulkáni üvegek kémiai összetételének jellemzésére a főelemek közül nemcsak a  $\text{SiO}_2$ -tartalom, hanem az alkáli-alkáliföldfém-oxidok valamint a  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is használatos. Munkánk során olyan főelem arányokat alkalmaztunk, amelyek egyrésztől bizonyos szintig párhuzamosíthatók a vulkáni kőzetek geokémiai osztályozásával (pl. alkalinitás:  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$ ), másrésztől a kőzetmállás során is stabilan viselkedő elemeket vesz figyelembe (pl.  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A legtöbb irodalmi adat a főelem koncentrációkról állt rendelkezésünkre (Luglie et al., 2007 és 2008; Le Bourdonnec et al., 2007; Acquafredda & Muntoni 2008; Acquafredda et al., 1999), amely értékeket diszkriminációs diagramok megalkotásánál változatlanul felhasználtunk.



**3. ábra:** A vizsgált és az irodalmi adatokkal jellemzett obszidiánok csoportosítása  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  arányaik alapján.

**Fig. 3.:** Grouping of obsidian on the basis of main components ratio  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  és  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$

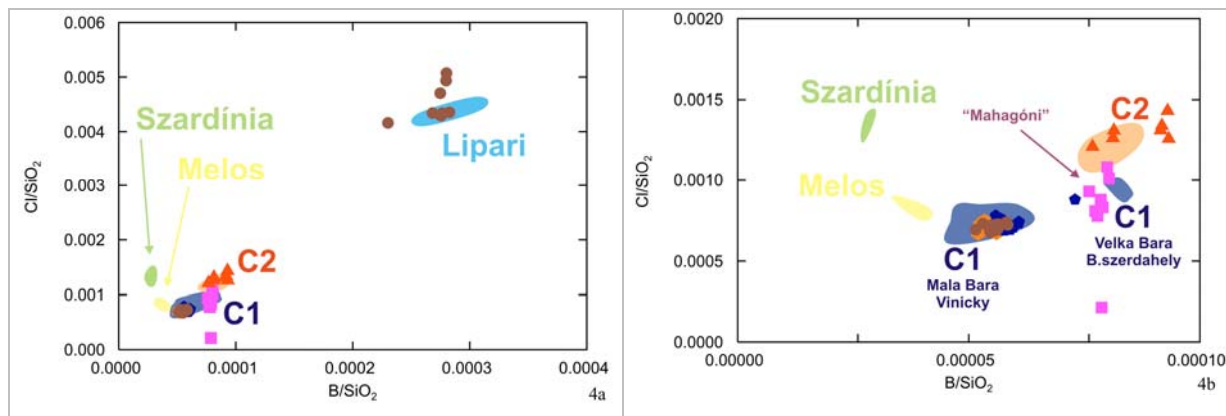
Jelmagyarázat /Key of colours and symbols:



Az értelmezéskor azonban figyelembe kell vennünk, hogy a koncentráció adatokat különféle módszerekkel (PIXE, SEM-EDS) nyerték, amelyek más-más elven alapulnak, a minta más-más kémiai alkotóiról adnak információt, valamint más-más hibahatárral dolgoznak. Ennek ellenére konzisztens és a különböző obszidián források elkülönítésére alkalmas elemarány értékeket kaptunk (3. ábra).

A nagyobb alkalinitást mutató lipari-szigeti  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2 = 0,12-0,14$ , illetve a kisebb alkalinitást mutató Méloszi ( $<0,10$ ) minták egyértelműen elkülönülnek a közepes értékekkel jellemezhető  $(0,10-0,12)$  kárpáti és szardíniai mintáktól. A  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  arány további szétválasztást tett lehetővé. A C2 típusú obszidiánok egyik csoportjától eltekintve a kárpáti obszidiánokra kis arányérték ( $<0,008$ ) jellemző, míg a mediterrán régió forrásterületein szélesebb tartományban szétnyúló, de nagyobb érték ( $>0,008$ ) az uralkodó. Emellett a kárpáti C1 és C2 típusok a  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  arány alapján két-két alcsoportra tagolódnak. A C1 típuson belül a Velka Bara-ról és Bodrogszerdahelyről származó nyersanyagok jelentősen kisebb  $(0,001-0,002)$  immobilis főelem aránnyal rendelkeznek, mint ugyanazon csoport Mala Bara-i és Viničky-i előfordulásai  $(0,004-0,008)$ . A C2 típus esetében a kisebb értékek  $(0,007-0,008)$  a Tolcsva, a nagyobbak  $(0,011-0,012)$  a Mád környéki mintákat jellemzik. A saját mérési és irodalomból átvett, geológiai obszidián mintákra vonatkozó arányértékek színes felhőkben ábrázolt eloszlására illetve a régészeti mintákat, egyértelműen leolvasható, hogy az általunk vizsgált leletek nagyobb részben a Kárpát-medencéből származnak. A régészeti leletek közül jelen cikk szempontjából külön figyelmet érdemelnek a határozottan két csoportra oszló horvát-bosnyák régészeti obszidián minták. Néhány szóródó értéktől eltekintve a horvát-bosnyák minták egyik csoportja beilleszkedik a C1 típusú kárpáti obszidián forrás felhőjébe, azaz közepes  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{SiO}_2$  ( $\sim 0,11$ ) és kis  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\sim 0,4$ ) aránnyal jellemezhető, hasonlóan a Magyarországról előkerült és makroszkóposan C1 típusúnak határozott leletekhez, illetve néhány romániai lelőhely obszidiánjához. A horvát-bosnyák minták másik csoportjának „alkalinitási értéke” viszont nagyobb ( $\sim 0,12-0,13$ ), ami a Lipariról származó geológiai mintákéhoz hasonlítható. A Magyarországról származó régészeti leletek esetében az előbbieken már említett C1 és C2 altípusok elkülönülése úgy jelentkezik, hogy a C1-ben a Mala Bara-Viničky felhőhöz tartoznak, míg a C2-ben mindkét altípus összetételéhez hasonlítanak a leletek, azonban az ún. „mahagóni obszidián” minták a tolcsvai altípushoz hasonlóak. A mahagóni obszidiánokról Biró és munkatársai 2005-ös cikkükben írtak részletesen (Biró et al., 2005).

Több szerző is igazolta, hogy a forrásrégiók nagyobb biztonsággal történő csoportosítására a nyomelem összetétel nyújt lehetőséget (Kilikoglou et al., 1996; Carter et al., 2006). A rendelkezésünkre álló adatok alapján a vizsgált obszidián minták osztályozására legalkalmasabb nyomelemek a bór és a klór.



**4a. ábra:** A vizsgált horvátországi és boszniai régészeti obszidiánok elkülönítése bór- ( $B/SiO_2$ ) és klórtartalom ( $Cl/SiO_2$ ) alapján.

**Fig. 4a.:** Separation of Croatian and Bosnian archaeological obsidian samples on the basis of boron ( $B/SiO_2$ ) and chlorine ( $Cl/SiO_2$ ) content.

**4b. ábra:** A 4a. ábra kinagyított részlete (lásd a skálát).

**Fig. 4b.:** Detail of Fig. 4a (see scale)

Jelkules: ld. **3. ábrát** / Key of symbols: see **Fig. 3**.

Az irodalomból ismert, hogy a kálium, bór és egyéb fluid-mobilis elemek kőzetbeli koncentrációja összefüggésben áll az adott terület vulkanizmusával (Tonarini et al., 2001 és 2003). A bór nagy mennyiségben van jelen a szubdukciós zónák közelében lévő vulkáni kőzetekben. Gonfiantini és munkatársai (Gonfiantini et al., 2003) által közölt adatok szerint a lipari obszidiánok bórkoncentrációja 100-200  $\mu g/g$ . Az obszidiánok klór és fluortartalmát Corradossi és Martini vizsgálta (Coradossi & Martini, 1981). Különböző eredetű (örmény, török, mexikói, izlandi és magyar) obszidián előfordulások elkülönítésére sikerrel alkalmazták a bórtartalom meghatározását Elekes és munkatársai (Elekes et al., 2000).

A nemzetközi szakirodalomban rendszeresen nyersanyagforrás azonosítására használt nyomelemek jelentős része (Rb, Sr, Y, Zr és Nb, Kilikoglou et al., 1996) a PGAA mérőrendszerrel roncsolásmentesen nem mérhetők.

A jelen tanulmányban ábrázolt  $B/SiO_2$  vs.  $Cl/SiO_2$  diagram (4a. és annak kinagyított bal alsó része a 4b. ábra) a főelem arányoknál jóval élesebben és szemléletesebben elkülönítve mutatja be a fő nyersanyagforrásokhoz tartozó obszidián mintákat. A legfőbb különbség a Lipari-szigetek obszidiánja és az összes többi lelőhely között mutatkozik. A lipari obszidián jellemzően nagy mennyiségű bór és klórt tartalmaz (ennek megfelelően az szilíciumtartalomra vonatkoztatott elemarányok is nagy értékeket mutatnak:  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  és  $4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ ). A többi vizsgált lelet és geológiai minta a diagram bal alsó sarkában helyezkednek el, azaz a kis B és Cl koncentrációkkal jellemezhető tartományba sorolhatók. Ebben a régióban is vannak azonban

különbségek, amint azt a 4b. ábra mutatja. A mediterrán (szardíniai és méloszi) mintákat kis  $B/SiO_2$  értékük ( $< 5 \cdot 10^{-5}$ ) különíti el a kárpátiaktól ( $> 5 \cdot 10^{-5}$ ). A kárpáti obszidián típusok közül a C2 típus általánosságban nagyobb illótartalmú (azaz B- és Cl-tartalma is nagyobb). Az altípusokra tagolódás csak a C1 típuson belül észlelhető: a Velka Bara-Bodrogszerdahely csoport nyersanyagai nagyobb ( $8 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-5}$ )  $B/SiO_2$  arányt mutatnak, mint a Mala Bara-Viničky-i előfordulások ( $5 \cdot 10^{-5} - 7 \cdot 10^{-5}$ ). Ismét hangsúlyoznunk kell, hogy a régészeti leletek közül a jelen cikk szempontjából külön figyelmet érdemelnek a határozottan két csoportra oszló horvát-bosnyák minták. Egyik csoportjuk beilleszkedik a C1 típusú kárpáti obszidián Mala Bara-Viničky forrás felhőjébe, tehát viszonylag alacsony  $B/SiO_2$  ( $\sim 6 \cdot 10^{-5}$ ) és  $Cl/SiO_2$  ( $\sim 7 \cdot 10^{-3}$ ) arány jellemzi – ami 40  $\mu g/g$  körüli bór, illetve 500  $\mu g/g$  körüli klór koncentrációnak felel meg. A horvát-bosnyák minták másik csoportjában ezek az értékek viszont jelentősen nagyobbak ( $\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ , illetve  $4 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ ), ami a Lipariról származó geológiai mintákkal párhuzamosítható. Ezen mintákban a bór 200  $\mu g/g$  körüli, míg a klór 3000  $\mu g/g$  körüli koncentrációtartományban jelenik meg. A Magyarországról származó régészeti leletek megoszlanak a C1 és C2 típusok között, az ún. „mahağóni obszidián” minták a C2 típus és a Velka Bara-Bodrogszerdahely altípus között helyezkednek el összetételüket tekintve.

### Értelmezés

Vizsgálataink legfontosabb eredménye, hogy a bór- és klórtartalom – illetve részben a főelem összetétel – alapján a horvát és bosnyák régészeti mintákat két

jól elkülöníthető csoportra tudtuk szétválasztani. Egyik részük – a dalmát tengerpartról, azaz Oštrovica, Vela Spila, Sušac, Smilčić, Danilo, Đevrske lelőhelyekről származók – jellemzően magas bór- és klórkoncentrációt mutatnak. Ezek a régészeti minták a többi fő- és nyomelem mennyisége alapján is kizárólag a Lipariból származó geológiai mintákkal mutatnak hasonlóságot. Részben saját méréseink, részben az irodalmi főelem adatok alapján a dalmáciai régészeti obszidiánok nyersanyagának Méloszi, illetve szardíniai eredete nagy valószínűséggel kizárható. Mindezek alapján a fenti régészeti minták nagy valószínűséggel a nyugat-mediterrán régió obszidián forrásaiból, konkrétan Lipariból származnak. A többi horvát, illetve bosnyák régészeti lelőhelyekről – nevezetesen az Okolišteről, Bapska-Gradacról, Kolođvarról, Čepinről, Gornja Tuzlaról és Obreről – származó minták jelentősen kevesebb bórt, ill. klórt tartalmaznak. Ez utóbbi csoport egyértelműen a kárpáti obszidiánokkal, még pontosabban a szlovák (C1) típusú, azaz a Viničkyből, illetve Mala Baraból származó obszidiánokkal mutat hasonlóságot.

Vizsgálataink során nagy mértékben kihasználtuk, hogy a prompt-gamma aktivációs analízissel a bór és a klór – nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszetük következtében – igen jól mérhető kémiai elemek, melyek esetünkben a leginkább alkalmasnak bizonyultak provenienciavizsgálatra. A vizsgálat megbízhatóságának növelése érdekében hasznos lenne bór- és klórtartalomra vonatkozó irodalmi adatokkal bővíteni adatbázisunkat. Sajnos azonban a bór, mint nyomelem mérési nehézségei miatt ilyen referencia adatok nem állnak rendelkezésünkre.

### **Következtetések**

A prompt-gamma aktivációs analízis, mint roncsolásmentes „tömbi” (bulk) módszert, alkalmasnak találtuk értékes egyedi, horvátországi és boszniai obszidián régészeti leletek nyersanyageredetének azonosítására. Elsősorban a vizsgált minták bór- és klórtartalma alapján két nyersanyagellátási terület valószínűsíthető: a földközi-tengeri Lipari, ill. a Kárpát-medencei szlovák (C1-típusú) a legvalószínűbb származási helyek. A Kárpát-medence nyersanyagforrásainak és régészeti obszidián leleteinek vizsgálatára saját méréseink megbízható és reprezentatív alapot adnak; a mediterrán régió többi obszidián forrása esetében adatbázisunkat – a szakirodalmi adatokon túl – további, saját mérési adatokkal szeretnénk bővíteni a közeljövőben.

Ezen túlmenően szeretnénk kiterjeszteni a régészeti obszidiánok vizsgálatát a délkelet-európai régió további területeire (Szerbia, Románia, Bulgária).

### **Köszönetnyilvánítás**

A kutatást a Tét Alapítvány a CRO 14/2006 sz. pályázatban, az OTKA a K 62874 sz. pályázatban, valamint a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatja.

### **Irodalom**

ACQUAFREDDA, P., ANDRIANI, T., LORENZONI, S., ZANETTIN, E. (1999): Chemical characterization of obsidians from different Mediterranean sources by non-destructive SEM-EDS analytical method. *Journal of Archaeological Science*, **26**, pp. 315-325.

ACQUAFREDDA, P., MUNTONI, I.M. (2008): Obsidian from Pulo di Molfetta (Bari, Southern Italy): provenance from Lipari and first recognition of a Neolithic sample from Monte Arci (Sardinia). *Journal of Archaeological Science*, **35**, pp. 947-955.

BARCA, D., De FRANCESCO, A.M., MIROCLE CRISCI, G. (2007): Application of laser ablation ICP-MS for characterization of obsidian fragments from peri-Tyrrhenian area. *Journal of Cultural Heritage*, **8**, pp. 141-150.

BIRÓ, K.T., POZSGAI, I., VLADÁR, A. (1988): Central European obsidian studies. State of affairs in 1987. In: JÁRÓ, M. & KÖLTŐ L. eds., *Archaeometrical Studies in Hungary* Budapest, KMI **1**, pp. 119-130.

BIRÓ, K. T. ., DOBOSI, V. (1991): LITHOTHECA - Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum. Budapest, Magyar Nemzeti Múzeum, p. 1-268.

BIRÓ, K. T., DOBOSI, V., SCHLÉDER, Zs. (2000): LITHOTHECA - Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum. Vol. II. Budapest, Magyar Nemzeti Múzeum, p. 1-320.

BIRÓ, K. T., MARKÓ, A., KASZTOVSZKY, Zs. (2005): 'Red' obsidian in the Hungarian Palaeolithic transition in Central and Eastern Europe. *Praehistoria*, **6**, pp. 91-101.

LE BOURDONNEC, F.-X., DELERUE, S., DUBERNET, S., MORETTO, P., CALLIGARO, T., DRAN, J.C., POUPEAU, G. (2005): PIXE characterization of Western Mediterranean and Anatolian obsidians and Neolithic provenance studies. *Nuclear Instruments and Methods B*, **240**, pp. 595-599.

LE BOURDONNEC, F.-X., POUPEAU, G., LUGLIE, C. (2006): SEM-EDS analysis of western Mediterranean obsidians: a new tool for Neolithic provenance studies. *Comptes Rendus Geoscience*, **338**, pp. 1150-1157.



- CARTER, T., POUPEAU, G., BRESSY, C., PEARCE, N.J.G. (2006): A new programme of obsidian characterization at Çatalhöyük, Turkey. *Journal of Archaeological Science*, **33**, pp. 893-909.
- CONSTANTINESCU, B., BUGOI, R., SZIKI, G. (2002): Obsidian provenance studies of Transylvania's Neolithic tools using PIXE, micro-PIXE and XRF. *Nuclear Instruments and Methods B*, **189**, pp. 373-377.
- CORADOSSI, N., MARTINI, M. (1981): Fluorine and chlorine in granitoids from the Basin and Range Province, Western United States. *Bulletin of Volcanology*, **44-3**, pp. 565-571.
- ELEKES, Z., UZONYI, I., GRATUZE, B., RÓZSA, P., KISS, Á.Z., SZŐÖR, Gy. (2000): Contribution of PIGE technique to the study of obsidian glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **161-163**, pp. 836-841.
- GONFIANTINI, R., TONARINI, S., GRÖNING, M., ADORNI-BRACCESI, A., AL-AMMAR, A.S., ASTNER, M., BÄCHLER, S., BARNES, R.M., BASSETT, R.L., COCHERIE, A., DEYHLE, A., DINI, A., FERRARA, G., GAILLARDET, J., GRIMM, J., GUERROT, C., KRÄHENBÜHL, U., LAYNE, G., LEMARCHAND, D., MEIXNER, A. (2003): Intercomparison of Boron Isotope and Concentration Measurements. Part II: Evaluation of the results obtained. *Geostandard and Geoanalysis Research*, **27**, pp. 41-57.
- KASZTOVSZKY, Zs., T. BIRÓ, K. (2006): Fingerprinting carpathian obsidians by PGAA: first results on geological and archaeological specimens. In: *Proceedings of 34th International Symposium on Archaeometry, Zaragoza, 2004. E-book: <http://www.dpz.es/ifc/libros/ebook2621.pdf>, Institución „Fernando el Católico” (C.S.I.C.) Excmo. Diputación de Zaragoza*, pp. 301-308.
- KASZTOVSZKY, Zs., T. BIRÓ, K., MARKÓ, A., DOBOSI, V. (2008): Cold neutron prompt gamma activation analysis – a non-destructive method for characterisation of high silica content chipped stone tools and raw materials. *Archaeometry*, **50**, pp. 12-29.
- KILIKOGLU, V., BASSIAKOS, Y., GRIMANIS, A.P., SOUVATZIS, K. (1996): Carpathian obsidian in Macedonia, Greece. *Journal of Archaeological Science*, **23**, pp. 343-349.
- LUGLIE, C., LE BOURDONNEC, F.-X., POUPEAU, G., ATZENI, E., DUBERNET, S., MORETTO, P., SERANI, L. (2007): Early Neolithic obsidians in Sardinia (Western Mediterranean): the Su Carroppu case. *Journal of Archaeological Science*, **34**, pp. 428-439.
- LUGLIE, C., LE BOURDONNEC, F.-X., POUPEAU, G., CONGIA, C., MORETTO, P., CALLIGARO, T., SANNA, I., DUBERNET, S. (2008): Obsidians in the Rio Saboccu (Sardinia, Italy) campsite: Provenance, reduction and relations with the wider Early Neolithic Tyrrhenian area. *Comptes Rendus Palevol*, **7**, pp. 249-258.
- MOLNÁR, G.L., RÉVAY, Zs., BELGYA, T. (2002): Wide energy range efficiency calibration method for Ge detectors. *Nuclear Instruments and Methods A*, **489**, pp. 140-159.
- MOLNÁR, G.L., RÉVAY, Zs., PAUL, R.L., LINDSTROM, R.M. (1998): Prompt-gamma activation analysis using the k0 approach. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, **234**, pp. 21-26.
- RÉVAY, Zs., BELGYA, T. (2004): 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, pp.1-30.
- RÉVAY, Zs., FIRESTONE, R.B., BELGYA, T., MOLNÁR, G.L. (2004): Prompt Gamma-Ray Spectrum Catalog, in *Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, (G.L. Molnár ed.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, pp. 173-366.
- RÉVAY, Zs., BELGYA, T., MOLNÁR, G.L. (2005): Application of Hypermet-PC in PGAA. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **265**, pp. 261-65.
- RÉVAY, Zs. (2006): Calculation of uncertainties in prompt gamma activation analysis. *Nuclear Instruments and Methods A*, **564**, pp. 688-697.
- RÉVAY, Zs., BELGYA, T., SZENTMIKLÓSI, L., KIS, Z. (2008): Recent developments in prompt gamma activation analysis in Budapest. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **278**, pp. 643-646.
- SZENTMIKLÓSI, L., GMÉLING, K., RÉVAY, Zs. (2007): Fitting the boron peak and resolving interferences in the 450-490 keV region of PGAA spectra. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **271**, pp. 447-453.
- TONARINI, S., LEEMAN, W.P., FERRARA, G. (2001): Boron isotopic variations in lavas of the Aeolian volcanic arc, South Italy. *Journal of Volcanological and Geothermal Research*, **110**, pp. 155-170.
- TONARINI, S., LEEMAN, W.P., CIVETTA, L., D'ANTONIO, M., FERRARA, G., NECCO, A. (2003): B/Nb and  $\delta^{11}\text{B}$  systematics in the Phlegrean Volcanic District, Italy. *Journal of Volcanological and Geothermal Research*, **122**, pp. 1-17.

ZÖLDFÖLDI J., HEGEDŰS P. & SZÉKELY B. (2008): MissMarble: egy archeometriai, művészettörténeti és műemlékvédelmi célú, internet-alapú, interdiszciplinális adatbázis, *Archeometriai Műhely / Archaeometry Workshop* **5/3**, 41-49.

ZÖLDFÖLDI, J., HEGEDŰS, P. , SZÉKELY, B., SZILÁGYI, V., BIRÓ, K.T. in press: CeraMIS - interactive Internet-based information system on Neolithic pottery. In press for *Archaeologia e Calcolatori* 2010.



