

EZÜSTTÁRGYAK NEUTRONOS VIZSGÁLATÁNAK LEHETŐSÉGEI ÉS NEHÉZSÉGEI

POTENTIALS AND LIMITATIONS OF NEUTRON-BASED METHODS IN ARCHAOMETRY OF SILVER

Kasztovszky Zsolt¹ & Maróti Boglárka¹

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

E-mail: kasztovszky.zsolt@energia.mta.hu

Abstract

Silver, besides copper and gold, is one of the oldest known and used metals. In the ancient times, it was possible to find it in native (pure metal) form, later it was produced by cupellation process from its ores. From the very early times, 3rd millennium B. C., up to now, it is used to produce ornaments, jewellery and coins. In the archaeometry of silver, the most frequently arising questions – similarly to other kind of objects – concern the provenance, the workshop identification and also the authenticity. Certainly, if possible, non-destructive and non-invasive investigations are preferred. In this paper, an overview of the neutron-based analytical methods, their potentials and limitations are discussed. We demonstrate the applicability of the methods through case studies from the practice of the Budapest Neutron Centre or taken from the literature.

Kivonat

Az ezüst – a réz és az arany mellett – az egyik legrégebben ismert és használt fém. Kezdetben természetesen nyerték, később ún. kupellációval állították elő ásványaiból. A Kr. e. III. évezredtől egészen napjainkig dísz tárgyak, ékszerek, pénzérmék anyaga. Az ezüstitárgyak archeometriájával kapcsolatban – más régészeti leletekhez hasonlóan – többek között a nyersanyag eredetére, a műhelyek azonosítására, ill. az eredetiségre vonatkozó kérdések merülnek fel. Természetesen a kérdésekre lehetőleg roncsolásmentes vizsgálatokkal igyekszünk válaszolni. Jelen cikkben áttekintjük az ezüstitárgyak vizsgálatának különböző, neutronsugárzást alkalmazó vizsgálati lehetőségeit, és ezen módszerek korlátait. Bemutatjuk néhány saját – azaz a Budapesti Kutatóreaktornál végzett – mérésünk eredményét, valamint néhány irodalomból ismert példával szemléltetjük a vizsgálati lehetőségeket.

KEYWORDS: PRECIOUS METALS, SILVER, GOLD, NON-DESTRUCTIVE STUDIES, PGAA, RADIOGRAPHY, DIFFRACTION, ISOTOPIC ANALYSIS

KULCSSZAVAK: NEMESFÉMEK, EZÜST, ARANY, RONCSOLÁSMENTES VIZSGÁLAT, PGAA, RADIOGRÁFIA, DIFFRAKCIÓ, IZOTÓPELEMZÉS

Bevezetés

Az ezüst a periódusos rendszer rézcsoportjában, a rézzel és arannyal együtt szereplő nemesfém. Az aragnál ritkábban, de előfordul elemi állapotban, azaz „természes ezüst” formájában (**1. ábra**). Gyakrabban jelenik meg különböző ásványokban, például argentitben (Ag_2S , amelynek ezüsttartalma 87 tömeg%), pirargitben (Ag_3SbS_3) vagy galenitben (PbS , amelynek ezüst-szulfid tartalma elérheti az 1%-ot). Az ezüst első felhasználásáról bizonytalanok az adatok, valószínűleg már a Kr. e. III. évezredben ismerték a galenitből történő előállítás módját kupellációval, azaz az ezüst és ólom olvasztásos szétválasztásával.

Az ezüst értéke széles határok között változott a történelem folyamán. Az ókori Egyiptomban az ezüst és az arany értéke nagyjából megegyezett, később az ezüst értéke csökkenni kezdett. A

középkorban 1 kg arany kb. 13 kg ezüstnek felelt meg, napjainkban ez az arány mintegy 1:60. Tény, hogy az ezüst, részben szép megjelenése, részben ritkasága és nehéz előállítása miatt mindig is értékes, valóban „nemes” fém volt. Főként ékszereket, dísz tárgyakat, dísz talakat, kupákat, és legnagyobb számban pénzérméket készítettek, készítenek belőle.

Az ezüstitárgyak vizsgálatánál – hasonlóan más anyagokhoz – a leggyakrabban felmerülő kérdések a nyersanyag eredetére, a műhely(ek), készítési technikák azonosítására, a hamisítványok kiszűrésére vonatkoznak. A kérdések és vizsgálatok egy nagy csoportja a régészeti kormeghatározással kapcsolatos, ez utóbbiakat most nem tárgyaljuk. Természetesen lehetőség szerint olyan vizsgálati módszereket igyekszünk alkalmazni, amelyek nem tesznek semmilyen kárt a vizsgálandó tárgyban.



1. ábra: Termésezüst. Forrás:

http://www.coincommunity.com/forum/topic.asp?TOPIC_ID=108726

Fig. 1.: Native silver. Source:

http://www.coincommunity.com/forum/topic.asp?TOPIC_ID=108726

A neutronsugárzást alkalmazó módszerek jórészt megfelelnek ennek a kritériumnak, viszont a teljes fő- és nyomelem összetételre vonatkozóan nyerhető információk – magfizikai okok miatt – korlátozottak. A következőkben áttekintjük az ezüstök vizsgálatára alkalmas ismert neutronos módszereket, azok teljesítőképességét és korlátait. Lehetőség szerint egy-egy konkrét példával illusztráljuk az áttekintést.

Elemösszetétel meghatározása prompt-gamma aktivációs analízissel (PGAA)

A termikus- vagy hidegneutronok az atommagokba befogódva gerjesztik azokat. Az atommagok a gerjesztési energiát kibocsátják azonnali (prompt) fotonok formájában. A fotonok energiája jellemző a kibocsátó atommagra, mennyisége – a γ -sugárzás intenzitása – jellemző a mintában jelen lévő elem (izotóp) mennyiségére. Ez a jelenség a prompt-gamma aktivációs analízis alapja. Az (n, γ) reakció során keletkező E energiájú γ -csúcs területe:

$$A_E = m \cdot S \cdot t \quad (1)$$

ahol m az adott elem tömege, t a mérés ideje, S érzékenység.

Az érzékenység

$$S = \frac{N_A}{M} \cdot \theta \cdot \sigma_0 \cdot I_\gamma \cdot \Phi_0 \cdot \varepsilon(E_\gamma) \quad (2)$$

képlet szerint függ az adott izotóp gyakoriságától (θ), a neutronbefogási hatáskeresztmetszettől (σ_0), a

γ foton kibocsátásának valószínűségétől (I_γ), valamint a neutronnyaláb fluxusától (Φ_0) és a detektor határfokától (ε). Ennek értelmében az egyes elemekre vonatkozó érzékenységet – azonos mérési körülmények mellett – elsősorban a neutronbefogási hatáskeresztmetszetek határozzák meg (Révay & Belgya 2004).

Ezüsttárgyak vizsgálata során fontos feladat lehet az ezüst mellett más ötvöző elemek (Cu, Au), valamint egyéb nyomelemek, szennyezők mennyiségi meghatározása. A természetben az ezüstnek két stabil izotópja létezik, az ^{107}Ag és az ^{109}Ag , nagyjából azonos gyakorisággal. Hasonlóan, a réznek is két stabil izotópja van, a ^{63}Cu és a ^{65}Cu . Az aranyak ugyanakkor csak egyetlen izotópja, az ^{197}Au stabil. A réz és az arany nem csak ötvözője, hanem természetes szennyezője is lehet az ezüstnek. További szennyezők lehetnek még a S, Pb, Bi, Fe, As, Zn, Sn, Sb vagy a Cd, amelyek mennyisége jellemző lehet a nyersanyag eredetére. Amint arra korábban utaltunk, az egyes elemek kimutathatóságát (a módszer egyes elemekre vonatkozó érzékenységét) elsősorban a neutronbefogási hatáskeresztmetszetek határozzák meg. Az **1. táblázatból** látszik, hogy az ezüst hatáskeresztmetszete viszonylag nagy, a rézé közepes, az ólomé kicsi.

A nyomelemek kimutatását az is nehezíti, hogy – sok, kisenergiás átmenet következtében – az elemi ezüst prompt-gamma spektrumában sok, viszonylag gyenge vonal található, ezért az egyéb, nyomelemektől származó vonalak gyakran átfednek az ezüst vonalaival. A **2. ábrán** elemi ezüst minta prompt-gamma spektrumát mutatjuk be.

A gyakorlatban a Budapesti Kutatóreaktornál sikerrel alkalmaztuk a PGAA módszert különböző ezüstpénzek Cu/Ag arányának meghatározására (Kasztovszky et al, 2005; Corsi et al, 2015). Két kiválasztott elem tömegarányát kétféleképpen tudjuk meghatározni PGAA módszerrel. Az egyik lehetőség, hogy standard módon (Révay 2009), több prompt-gamma vonal ismeretében meghatározzuk a két elem koncentrációját, és ezeket elosztjuk egymással. Másik lehetőség, hogy a két elem egy-egy megfelelően kiválasztott vonalának csúcsterületéből a

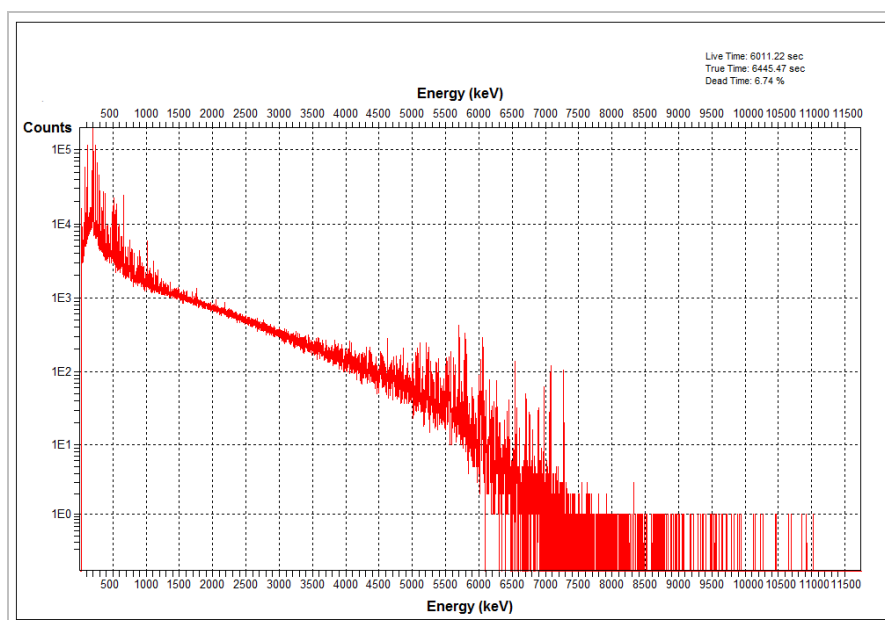
$$\frac{m_X}{m_Y} = \frac{\sigma_{\gamma,Y}}{\sigma_{\gamma,X}} \cdot \frac{M_X}{M_Y} \cdot \frac{A_{\gamma,X}}{A_{\gamma,Y}} \cdot \frac{\varepsilon(E_{\gamma,Y})}{\varepsilon(E_{\gamma,X})} \quad (3)$$

képlet alapján számolunk (Kasztovszky et al, 2005).

1. táblázat: Az ezüst és a leggyakoribb kísérő fémek neutronbefogási tulajdonságai.

Table 1.: Nuclear properties of silver and its accessory elements

Elem	Stabil izotóp	Neutronbefogási / -szórási hatáskeresztmetszet [barn]	Keletkező radioaktív izotóp / felezési idő
Ag	^{107}Ag , ^{109}Ag	63,3 / 4,99	$^{108\text{m}}\text{Ag}$ / 2,39 perc; $^{110\text{m}}\text{Ag}$ / 249,8 nap
Cu	^{63}Cu , ^{65}Cu	3,80 / 8,03	^{64}Cu / 12,7 óra; ^{66}Cu / 5,1 perc
Au	^{197}Au	98,65 / 7,75	^{198}Au / 2,27 nap
Pb	^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{208}Pb	0,154 / 11,12	^{205}Pb / $1,5 \cdot 10^7$ év; ^{207}Pb / 0,8 s; ^{209}Pb / 3,25 óra



2. ábra:
Tiszta ezüst fém prompt-gamma spektruma, mérés: BNC 1997.

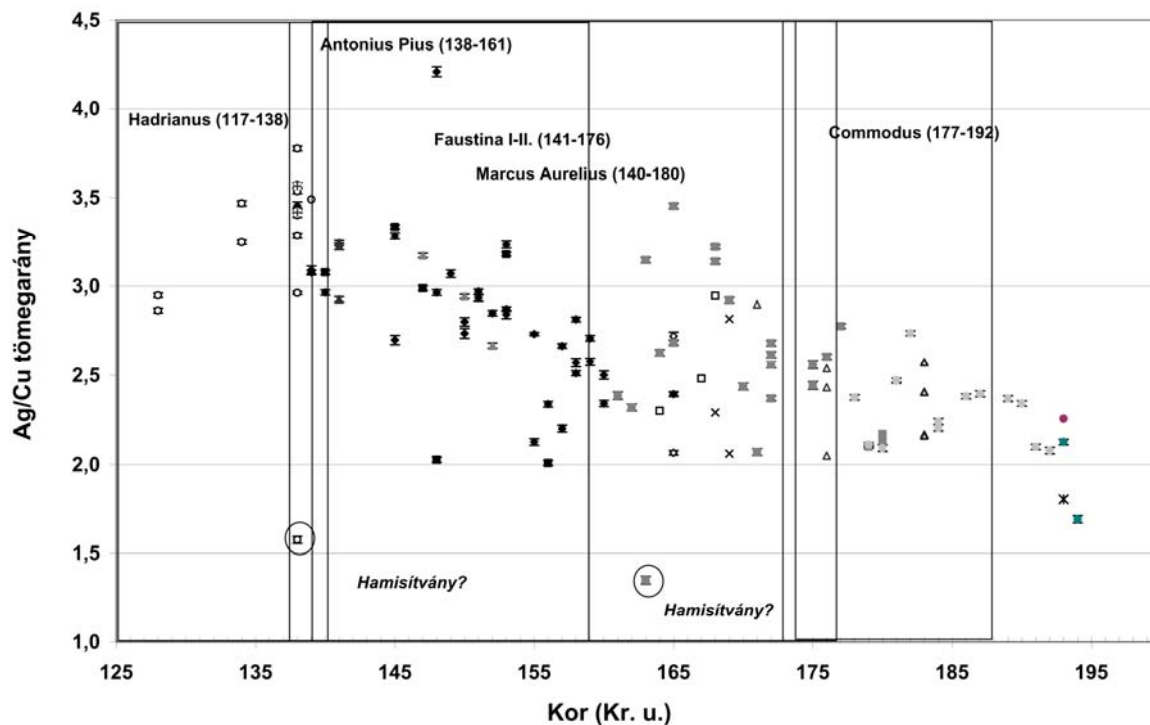
Fig. 2.:
Prompt-gamma spectrum of pure silver, measured at BNC 1997.

Fontos, hogy a választott vonalak interferenciamentesek legyenek, azaz ne legyenek más vonalakkal átfedésben. Megfelelően választott prompt-gamma vonalak esetén a két vonal alapján számított tömegarány hibája nem lesz nagyobb a több vonal alapján a koncentrációkból számított tömegarány hibájánál.

A Budapesti Neutronközpont PGAA laboratóriumában 2001-2002-ben 115 római ezüstpénz elemösszetételét mértük meg (Kasztovszky et al, 2005). A Kr.u. 119 és 195 között különböző császárok által kibocsátott érmekeket a lengyelországi Romanówban találták. A PGAA mérések alapján meghatároztuk az érmeke ezüsttartalmát, pontosabban az Ag/Cu arányát. Megállapítottuk, hogy az általunk vizsgált időszakban az érmeke ezüsttartalma folyamatosan csökkent (**3. ábra**). Az ezüsttartalom csökkenése szabad szemmel, ill. a felületi összetételt mérő

SEM-EDX méréssel nem volt észlelhető, csupán a „bulk” minta összetételét mérő PGAA-val. A PGAA mérések segítségével két, meglepően kis ezüsttartalmú érmet is azonosítottunk. Ezekről feltételezzük, hogy hamisítványok.

2013-2014-ben, az EU CHARISMA projektje keretében Kr. e. IV-I. századból származó, észak-italiai kelta ezüstpénzeket vizsgáltunk. Mintegy 100 érme „bulk” elemösszetételét határoztuk meg, kiegészítő mérésként röntgenfluoreszcencia-elemzést végeztünk. A vizsgált érmeke közel 60%-a a Magyar Nemzeti Múzeum éremgyűjteményéből származik. A vizsgálatok során ismét a pénz a III-II. évszázad során bekövetkező jelentős leértékelődését tudtuk mérésekkel igazolni. Ez idő alatt az érmeke abszolút ezüsttartalma 3,5 grammról 1 grammra csökkent, ami több mint 70%-os értékcsökkenést jelent (Corsi et al, 2015).



3. ábra: Római ezüstérmek Ag/Cu aránya, PGAA méréssel

Fig. 3.: Ag/Cu element ratio in Roman silver coins, measured with PGAA

Egy, a Magyar Nemzeti Múzeum által kezdeményezett vizsgálat során a Múzeum gyűjteményéhez tartozó, Polgárdiből származó *quadripus* (négylábú, összecusukható állvány, Ltsz.: RR 54/1878) egyik leszerelhető alkatrészén (csúszkán) végeztünk PGAA méréseket 2013-ban. A mérésekből meghatározott Cu- és Ag-tartalom jól egyezett egy, a Nemesfém Hitelesítő Intézet által 1993-ban induktívan csatolt plazma-tömegspektrometria (ICP-MS) módszerrel kapott értékekkel (Mráv Zsolt, 2012).

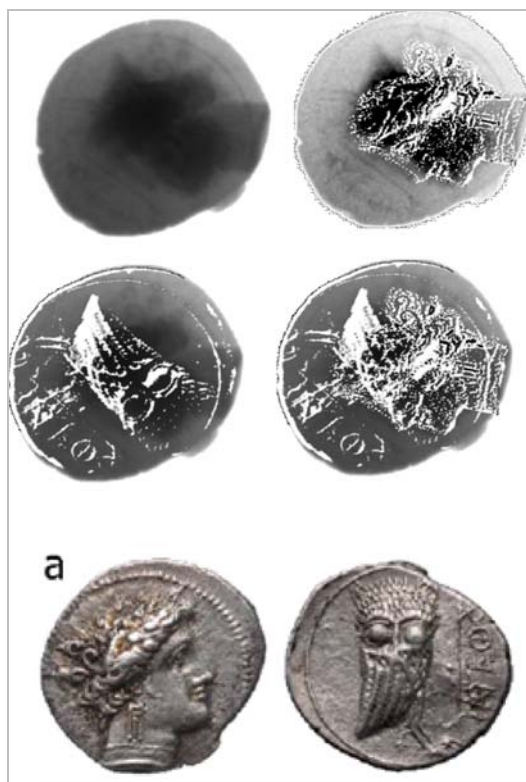
Néhány speciális esettől eltekintve a PGAA mérésekből – korábban említett okok miatt – az ezüsttárgyakban ezüst és réz mellett egyéb összetevőt nem tudunk megbízhatóan azonosítani. Az irodalom szerint ezüst (és arany-) tárgyak nyomelemeinek mérésére a legmegfelelőbb módszer a lézeralációs induktívan csatolt plazma-tömegspektrometria (LA ICP-MS) (Guerra et al 1999).

Képkötés neutronokkal – neutron-radiográfia, neutrontomográfia, neutron-rezonanciabefogásos tomográfia

Még ha nem is tudunk kvantitatív eredményeket szolgáltatni a tárgyak összetételéről, sok esetben a tárgyak „átvilágításával” is hasznos információt nyerhetünk a tárgy anyagának térbeli eloszlásáról.

Ha az átvilágítás eredménye egy síkbeli kép, radiográfiáról beszélünk, ennek térbeli „3D” változata a tomográfia. A tomográfias képet síkbeli radiogramok számítógépes kombinációjával („*renderelés*”) nyerjük. Azt, hogy milyen tárgyat mennyire tudunk átvilágítani, az átvilágító sugárzás és a tárgy anyagának kölcsönhatásától függ. Közismert például, hogy a röntgensugárzás (energiájától függően) könnyen áthatol a kis rendszámú, könnyű anyagokon, de a fémeken (vas, ólom) már sokkal kevésbé. Ezért a röntgensugarakat nem lehet használni tömör fémtárgyak átvilágítására.

A neutronok a röntgen- (azaz elektromágneses) sugárzástól eltérően viselkednek. A neutronok a minta atommagjaival kétféle kölcsönhatásba léphetnek: befogódás és szóródás. A befogódás során keletkező γ -fotonokat észleljük a PGAA mérés során, míg a szóródott neutronok detektálásával a minta szerkezetéről nyerünk információt (lásd később: neutrontomográfia). A neutronok befogódása és szóródása (a rájuk jellemző hatáskeresztmetszetek) *együttesen* szabják meg, hogy milyen lesz egy tárgy átvilágítási (transzmissziós) képe. A 2D vagy 3D átvilágítási képen a különböző szürkeárnyalatok különböző vastagságnak és/vagy különböző hatáskeresztmetszetű anyagoknak felelnek meg.



4. ábra: „Seghedu” típusú kelta ezüst érme fényképe (a) és neutronradiográfias képe. A képeken a sötétebb árnyalatokat nem az eltérő anyagminőségek, hanem az eltérő vastagságok (domború minta) okozzák.

Fig. 4.: Photo (a) and neutronradiography image of a Celtic, 'Seghedu' type silver coin. Darker areas on the radiography image correspond to thicker parts of the uneven thickness, not to different material.

Ha egy I_0 intenzitású neutronnyaláb egy d vastagságú tárgyon keresztülhalad, akkor az áthaladás utáni I_{tr} intenzitását a Beer-Lambert törvény határozza meg:

$$I_{tr} = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}, \quad (4)$$

ahol a μ lineáris gyengítési együtthatóra igaz, hogy

$$\mu = \rho_a \cdot (\sigma_{abs} + \sigma_{scat}) \quad (5)$$

ρ_a : atomsűrűség (cm^{-3}),

σ_{abs} : neutronelnyelési hatáskeresztmetszet (cm^2),

σ_{scat} : neutronszórás hatáskeresztmetszet (cm^2)

A **4. ábrán** egy ún. „Seghedu” típusú érme neutronradiográfias képét láthatjuk. A neutron áthatoló képessége függ a neutron energiájától. A Budapesti Neutron Centrum NIPS-NORMA mérőhelyén termikus (293 K) vagy „hideg” (20 K) neutronnyalábot használunk képalkotásra. Ebben az esetben a termikus neutronoknak kedvezőbbek a

tulajdonságai, mint a hidegneutronoknak. A budapesti NIPS-NORMA berendezést Kis Zoltán és munkatársai ismertetik (Kis et al. 2015)

A neutronos képalkotás egyik speciális módja az ún. neutron-rezonanciabefogásos tomográfia (NRCT vagy NRCI). Egy ilyen képalkotó módszer dolgoztak ki E. P. Cippo és munkatársai az angliai ISIS kutatóintézetben (Cippo et al, 2011). A rezonanciabefogás során az átvilágításra használt neutronok nem hasadási reaktorban, hanem ún. spallációs neutronforrásnál keletkeznek, az alkalmazott epitermikus neutronok energiája pedig 1 eV és 1 keV közötti.

Szerkezetmeghatározás neutron-diffrakcióval

A repülési idő neutrodiffrakció (TOF-ND) segítségével tömbi információt nyerhetünk az ezüst ötvözetet alkotó fázisokról. Az ezüst és mesterséges ötvözőinek mikroszerkezeti jellemzésével (pl. a szemcseorientáció) rekonstruálható az ezüst öntési technológiája (hőkezelés, a hűlési folyamat jellemzői). A módszerrel megállapítható, hogy az egyes tárgyakat milyen munkafolyamat során alakították ki. Ezüstötvözetek esetében az egykor alkalmazott mechanikai kezelés (kalapálás, nyújtás, húzás), a hőkezelés (öntés, lágyítás, edzés), vagy akár e kettő kombinálásának nyomai azonosíthatók a kristallográfiai textúrában.

Nagy tisztaságú ezüsttárgyak neutrodiffrakciós vizsgálatánál három fő nehézséggel kell számolnunk:

1. Az ezüst jelentős neutronbefogási hatáskeresztmetszete miatt a szórás viszonylag gyenge, célszerű a mérést lehetőleg rövid hullámhosszon és hosszú ideig végezni.
2. Az ezüst fő ötvözőjével, a rézzel igen korlátozott mértékben oldódik, ezért az összetétel meghatározásánál a diffrakciós csúcsok Vegard szabály szerinti eltolódása önmagában csak a megszilárdulás hőmérsékletét jelöli ki. Az összetétel meghatározásához a csúcsok intenzitásának pontos meghatározása, és a szükséges korrekciók (különösen a termikus és a statikus Debye-Waller faktorok ismerete, illetve meghatározása) elengedhetetlenek. Mivel a rézben gazdag fázis mennyisége csekély, és az ezüst abszorpciója miatt a szórás gyenge, a réz csúcsok intenzitásának meghatározása nehéz.
3. A szinte mindig jelenlévő arany ellenben korlátlanul oldódik mindkét fémbe. Ráadásul az aranynak sajátos módon mind a szórás, mind az abszorpciós hatáskeresztmetszetének aránya az ezüsthöz viszonyítva közel megegyezik, az atomsugarak pedig csaknem azonosak. Ezért a rácsállandó abszolút kalibrációját nagyon pontosan szükséges elvégezni. Az arany jelenléte miatt az

összetételt az arany koncentrációja függvényében lehet megadni.

A Budapesti Neutron Centrum repülési idő neutrondiffraktométere mind felbontóképessége, mind a nyaláb intenzitása és hullámhossz-spektruma miatt alkalmas nagy tisztaságú ezüsttárgyak fő összetevőinek (Ag, Cu) meghatározására.

Nagy tisztaságú ezüsttárgyak esetén a textúrát (az eredetileg véletlenszerű eloszlású krisztallitok külső hatásra történő rendezettebbé válása során létrejövő szövetszerkezetet) gyakorlatilag csak az ezüstben gazdag fázis diffrakciós csúcsain lehet elvégezni.

Kockelmann és Kierfel a bécsi Kunsthistorisches Museum gyűjteményéből származó XVI. századi ezüsttallérokat vizsgált az angliai ISIS ROTAX berendezésén. A neutrondiffrakciós mérésekből szerkesztett ún. pólusábra segítségével következtetni tudtak az alkalmazott megmunkálási technikára. A vizsgált 6 érméből csupán kettő mutatta a tallérok hideghengerléses előállítására jellemző szemcseszerkezetet (Kockelmann & Kierfel 2004).

A Budapesti Neutron Centrum TOF-ND laboratóriumában 2014-ig üzemelő kísérleti elrendezés detektorrendszere nem engedte meg a teljes textúra analízis elvégzését, ám a 2014 végén üzembe helyezett 25-szörös méretű, alacsony szórású szögű detektorrendszer mára alkalmassá tette a berendezést rutin textúra vizsgálatokra.

A korábban már említett polgárdi *quadripus* csúszkáján Káli György és munkatársai sikerrel végeztek neutron-diffrakciós méréseket, melyek alapján a más típusú mérésekkel jól egyező eredményeket kaptak az ötvözők (Cu, Ag, Au) mennyiségére.

Nyersanyag eredetének meghatározása izotóparányok mérésével

Amint azt a bevezetőben említettük, a régészeti leletek, ezen belül az ezüsttárgyak kutatásának egyik fő kérdése a nyersanyaguk eredetének meghatározása. Ezüst esetén elvileg támpontot adhat az ezüst nyomelemtartalma. Aitken és munkatársai Kr. e. VI-II. századi athéni ezüstérmek réz- és arany nyomelemtartalmának változását a különböző ezüsbányák használatával hozta összefüggésbe (Aitken et al. 1962). Guerra és munkatársai nyomnyi mennyiségű In mérése alapján állapította meg XVI. századi spanyol ezüstpénzek nyersanyagának bolíviai eredetét (Guerra et al 1991).

A legújabb kutatások (Anne-Marie Desaulty et al 2011, M. F. Guerra et al 1999) azonban azt mutatják, hogy az ezüst (és arany) nyersanyag eredetének meghatározására a nyomelemek mérése mellett egy sokkal hatékonyabb mód az ezüst-, réz-

és ólomizotóp-arányok mérése. Az izotóparányok – az ércesedéskor fellépő izotópeffektus miatt – ujjenyomatszerűen jellemzik a keletkezés körülményeit, és így a geológiai lelőhelyeket.

Az izotóparányok jellemzésére a megfelelő izotópok mennyiségéből képezett

$$\varepsilon^{109}Ag = \frac{(^{109}Ag/^{107}Ag)_{\text{minta}}}{(^{109}Ag/^{107}Ag)_{\text{standard}}-1} \times 10000 \quad (6)$$

és

$$\delta^{65}Cu = \frac{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{\text{minta}}}{(^{65}Cu/^{63}Cu)_{\text{standard}}-1} \times 10000 \quad (7)$$

kifejezéseket használjuk. Desaulty és munkatársai szerint azonban a különböző ezüstlelőhelyek esetén a $\varepsilon^{109}Ag$ és $\delta^{65}Cu$ értékek változékonysága 0,1 nagyságrendű, tehát az izotóparányokat <1% pontossággal kell mérni ahhoz, hogy sikeres proveniencia elemzést végezhesünk. Bár termikus vagy hideg neutronokkal történő besugárzás – az (n,γ) reakció – segítségével a ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{107}Ag , ill. ^{109}Ag izotópok mennyiségileg meghatározhatóak, a megkívánt mérési pontosság nem érhető el a módszerrel.

Napjainkban, proveniencia elemzésre alkalmazható pontossággal izotóparányokat csupán multi-kollektoros (MC-) ICP-MS berendezéssel lehet mérni.

Van-e a neutronos vizsgálatoknak kockázata?

Amikor egy kulturális örökséggel foglalkozó szakember (régész, műgyűjtő, muzeológus) választ az alkalmazandó vizsgálatok közül, a neutronos módszerek kapcsán mindig felmerül az aktiválódás kérdése. Valóban, a kémiai elemek egy részéből a neutronok befogását követően radioaktív izotópok keletkeznek. Φ intenzitású neutronnyalábbal t_i ideig besugározva egy m tömegű elemet (ezüstöt, rézet, stb.) tartalmazó mintát, t_c hűlési idő után a keletkezett radioaktivitás:

$$A = m \cdot \frac{N_A}{M} \cdot \theta \cdot \Phi \cdot [1 - e^{-\lambda \cdot t_i}] \cdot e^{-\lambda \cdot t_c} \quad (8)$$

ahol N_A az Avogadro-szám, M az adott elem móltömege, θ az adott izotóp gyakorisága, λ a keletkező radioizotóp bomlási állandója. Kis számolással könnyen belátható, hogy ezüsttárgyak esetén, bár elvileg számolnunk kell az ezüst, réz és arany aktiválódásával, gyakorlatban – a kis nyalábintenzitás (10^7 neutron/cm²s) és a rövid, max. néhány órás besugárzás miatt – a keletkező radioaktivitás néhány óra, max. 1-2 nap alatt

mérhetetlenül kicsire csökken. A besugárzáskor keletkező ^{64}Cu 12,7 órás, ill. a $^{110\text{m}}\text{Ag}$ közel 250 napos felezési ideje (lásd az 1. táblázatot) ugyanis azt is jelenti, hogy ezek az izotópok 1-2 órás besugárzás során még nem jutnak telítésbe.

Ha felmerül az aktiválódás gyakorlati kockázata, a mérés előtt számításokkal becsüljük meg a keletkező radioaktivitást. Mérések után minden esetben mérőműszerrel ellenőrizzük, hogy a tárgyat biztonságosan elszállíthatja-e a tulajdonosa, csak ebben az esetben adhatjuk ki a mérőhelyről.

Záró gondolatok

A különböző neutronforrások (izotópos forrás, kutatóreaktor, spallációs forrás) jó lehetőséget nyújtanak régészeti ezüsttárgyak összetételének és szerkezetének roncsolásmentes vizsgálatára. Az ezüst magfizikai tulajdonságai – nagy neutronbefogási hatáskeresztmetszete és a spektrumvonalak sűrűsége – miatt a neutronos módszereknek vannak korlátai. A PGAA alkalmas a fő ötvözők mennyiségi meghatározására, de legtöbbször nem alkalmas nyomelemek mérésére. A PGAA biztosan nem használható izotóparányok pontos mérésére. A neutronok korlátozottan alkalmasak ezüsttárgyak átvilágítására, radiográfiás, ill. tomográfiás képek készítésére – a tárgy vastagságától függően. Neutrodiffrakcióval meg lehet határozni az ötvözetek fázisviszonyait, szemcseszerkezetét, amely adatokból a megmunkálásra lehet következtetni. A Budapesti Neutron Centrumban eddig jelentős lépések történtek az egyes neutronos módszerek alkalmazhatóságának vizsgálatában. A fent ismertetett módszereket mindenképpen az esetenként pontosabb „nem-nukleáris” módszerek fontos kiegészítőjének kell tekinteni.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett mérések részben a Budapesti Neutron Centrumban, az EU FP7 CHARISMA projekt keretében készültek, az MTA Energiatudományi Kutatóközpont és az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont munkatársainak közreműködésével.

Irodalomjegyzék

AITKEN, M. J., EMELEUS, V. M., HALL, E. T. KRAY, C. M. (1962): Neutron Activation Analysis of Ancient Silver Coins, *In: Conference on Radioisotopes in the Physical Science and Industry*, IAEA, Vienna, **Vol. 2** 261–268.

CORSI, J., MARÓTI, B., RE, A., KASZTOVSZKY, ZS., SZENTMIKLÓSI, L., TORBÁGYI, M., AGOSTINO, A., ANGELICI, D., ALLEGRETTI, S. (2015): Compositional analysis of a historical collection of Cisalpine Gaul's coins kept at the Hungarian National Museum, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30** 730–737.

DESAULTY, A-M., TELOUK, P., ALBALAT, E., ALBARÈD, F. (2011): Isotopic Ag–Cu–Pb record of silver circulation through 16th–18th century Spain, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **108/22** 9002–9007.

GUERRA, M. F., SARTHRE, C.-O., GONDONNEAU, A., BARRANDON, J.-N. (1999): Precious Metals and Provenance Enquiries using LA-ICP-MS, *Journal of Archaeological Science* **26** 1101–1110.

KASZTOVSZKY, ZS., PANCZYK, E., FEDOROWICZ, W., RÉVAY, ZS., SARTOWSKA, B. (2005): Comparative archaeometrical study of Roman silver coins by prompt gamma activation analysis and SEM-EDX, *Journal of Radionanalytical and Nuclear Chemistry* **265** 193–199.

KOCKELMANN, W., KIRFEL, A. (2004): Neutron diffraction studies of archaeological objects on ROTAX, *Physica B* **350** 581–585.

KIS, Z., SZENTMIKLÓSI, L., BELGYA, T. (2015): NIPS-NORMA station – A combined facility for neutron-based nondestructive element analysis and imaging at the Budapest Neutron Centre, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section A* **779** 116–123.

DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2015.01.047>

MRÁV, ZS. (2012): A polgárdi összecsukható ezüstállvány és a Seuso-kincs. *In: Visy Zs. & Mráv Zs. (szerk.), A Seuso-kincs és Pannonia – Magyarországi tanulmányok a Seuso-kincsről*. Pécs, 2012, 80–106.

RÉVAY, ZS. (2009): Determining Elemental Composition Using Prompt Gamma Activation Analysis. *Analytical Chemistry* **81** 6851–6859.

RÉVAY, ZS. & BELGYA, T. (2004): *Principles of the PGAA method*, *In: MOLNÁR G. L. (szerk.): Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis with Neutron Beams*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/New York, 2004, 1–30.

