

KÖZLEMÉNYEK

RADIOLARIT MINTÁK VIZSGÁLATA IONNYALÁB ANALITIKAI MÓDSZEREKKEL

T. BIRÓ KATALIN,* ELEKES ZOLTÁN,** UZONYI IMRE,** KISS ÁRPÁD**

A radiolarit mélytengeri (óceáni) kovakőzet. Nevét a Radioláriákról (sugárállatka) kapta. A radiolaritok különféle változatai fontos nyersanyagok voltak a Kárpát-medencében élt őskori embereknek. A legjobb minőségű, vonzó színű változatok, elsősorban a szentgáli radiolarit elterjedési területe összemérhető az őskor legjelentősebb távolsági nyersanyagainak (obszidián, északi tűzkövek) hasonló adataival.

Cikkünkben a különböző, szabad szemmel elkülöníthető vagy megkülönböztethető radiolarit-változatok kémiai elemzésével próbáljuk meg a lelőhely-azonosítást objektívebb alapokra helyezni. Ehhez megvizsgáltuk a legfontosabb Kárpát-medencei ismert radiolarit előfordulások anyagát és először vállalkoztunk radiolaritból készült eszközök ilyen típusú vizsgálatára. A kémiai elemzésre roncsolásmentes ionnyaláb analitikai módszereket használtunk, amely a főalkotók és a nagyobb mennyiségben jelen levő nyomelemek mennyiségéről adott információt. Elkülönítésre az alkalmazott mérés technikával elsősorban a kobalt, nikkel és réz mennyiségi adatok tűntek alkalmasnak.

Bevezetés

A radiolaritok fontos szerepet töltenek be Magyarországon, tágabb értelemben a Kárpát-medence őskori kő-nyersanyag ellátásában. Fizikai tulajdonságai – hasadás, keménység, szöveti jellemzők – különlegesen alkalmassá teszik pattintott kőeszközök készítésére. Képződése a mélytengerekhez, óceánokhoz köthető: a kovavázis egysejtű sugárállatkák (Radiolaria) vázelemeiből alakul ki (1. kép: Radiolaria formák). A kőzet képződése rendkívül lassú folyamat, az üledék akár évmillióig is képlékeny radioláriás iszap formájában borítja a tenger fenekét.¹ Az óceáni hátságok vizsgálatával megállapították, hogy jelenleg is képződik a mélytengeri régiókban, az ún. karbonát kompenzációs szint alatt, ahol a hideg vízben karbonát már nem csapódik ki.

Fő képződési ideje azonban a mezozoikum, annak is leginkább a közepe, a jura időszak. Ekkor a világóceán (Tethys) ekvatoriális, azaz az egyenlítővel közel párhuzamos helyzetet foglalt el. A melegebb felszíni vizek kedveztek a sugárállatkák elszaporodásának, így a mélytengerek alsóbb régióinak hideg vizében kedvező körü-

mények között kőzetté válhatott a radioláriás iszap.

A képződési helynek megfelelően a radiolaritok a Tethys üledékeiből kialakult hegységrendszer teljes területén, így az Alpok–Kárpátok vonalában és ezen túl, a Balkánon keresztül egészen a Himalájáig megtalálhatók (2. kép: Ősföldrajzi rekonstrukció a Tethys óceán helyzetéről a radiolarit képződésének fő időszakából (felső jura időszak)).²

A mikroszkopikus méretű kovavázis állatkák tömegéből kialakult kőzet rendkívül kemény, fő alkotója a Mohs-skálán 7. keménységi fokú kvarc. Ez nagyon finom, mikro- és kriptokristályos formában van jelen, hasonló méretű és keménységű kalcedon kristályokkal együtt (3. kép: Radiolarit vékonycsiszolati kép – Zengővárkony, régészeti anyag). Részben a kovaanyag mátrixban, de főként annak szegélyén vízben gazdagabb és puhább kovakőzet, az opál gyengén kristályosodott változata, ún. opál-CT található.³ Ahol az opál-fázis feldúsul, puha, világos színű porcelanit keletkezik – ez lehet a radiolarit anyakőzete is (pl. Szentgál környékén), de gyakran találjuk mélytengeri pados mészkőben (pl. Gere-

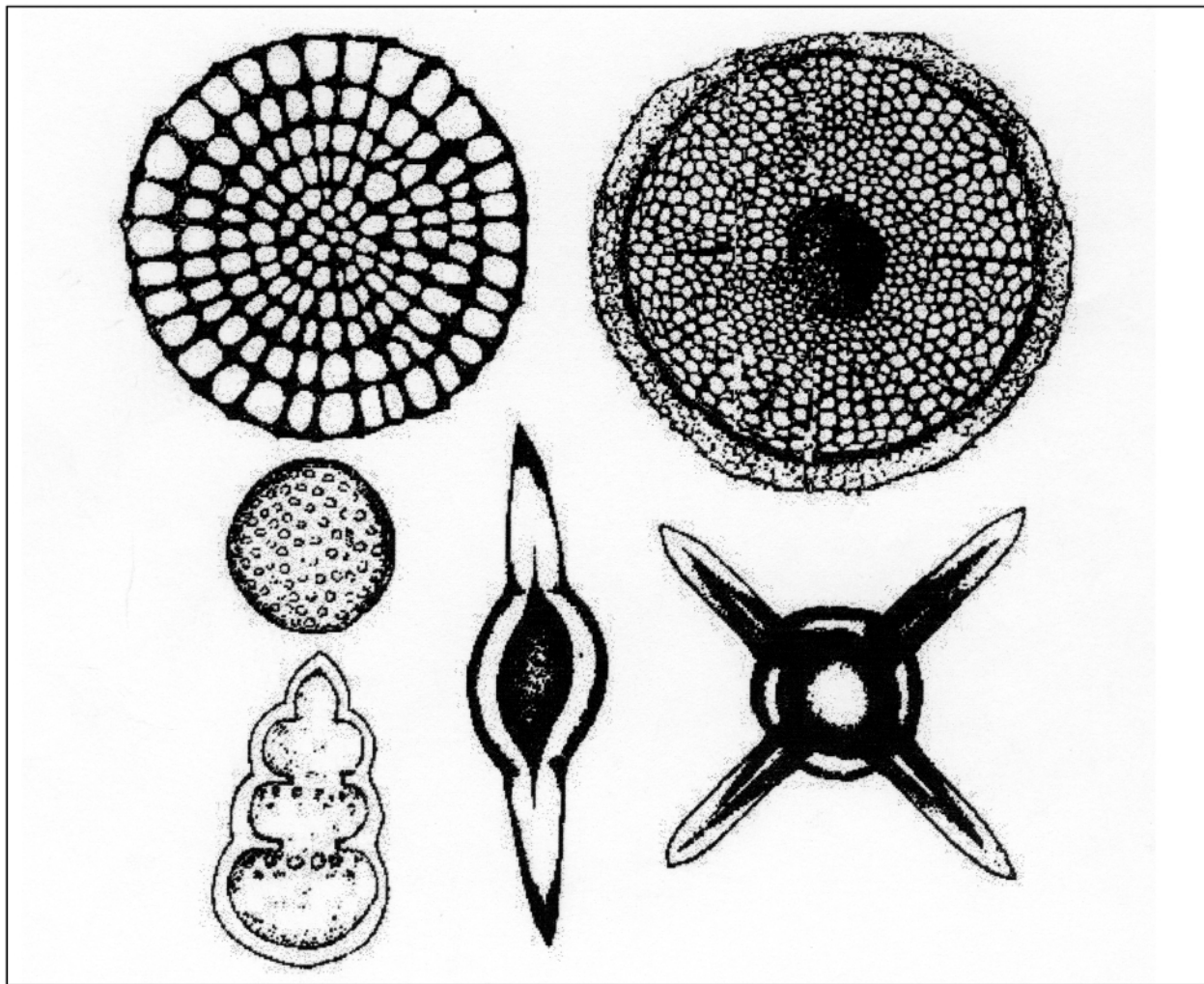
* T. Biró Katalin, Magyar Nemzeti Múzeum, 1088 Bp., Múzeum krt. 14–16.

** Elekes Zoltán, Uzonyi Imre, Kiss Árpád, MTA Atommagkutató Intézete 4026 Debrecen, Bem tér 18/c.

¹ NAGY 1986, 591–609.

² IGCP 369 program eredményeiből, http://www-sst.unil.ch/research/plate_tecto/

³ TAKÁCS 1983, 1–80.



1. kép. Radiolaria formák

Fig.1. Radiolaria forms

cse). A radiolarit gyakran gyűjthető, különösen magas hegyvidékek folyóvölgyeiben, kavicsként is (pl. Vág-völgy, vagy Magyarországon a Hernád völgyében gyűjthető a Kárpátokból származó radiolarit).

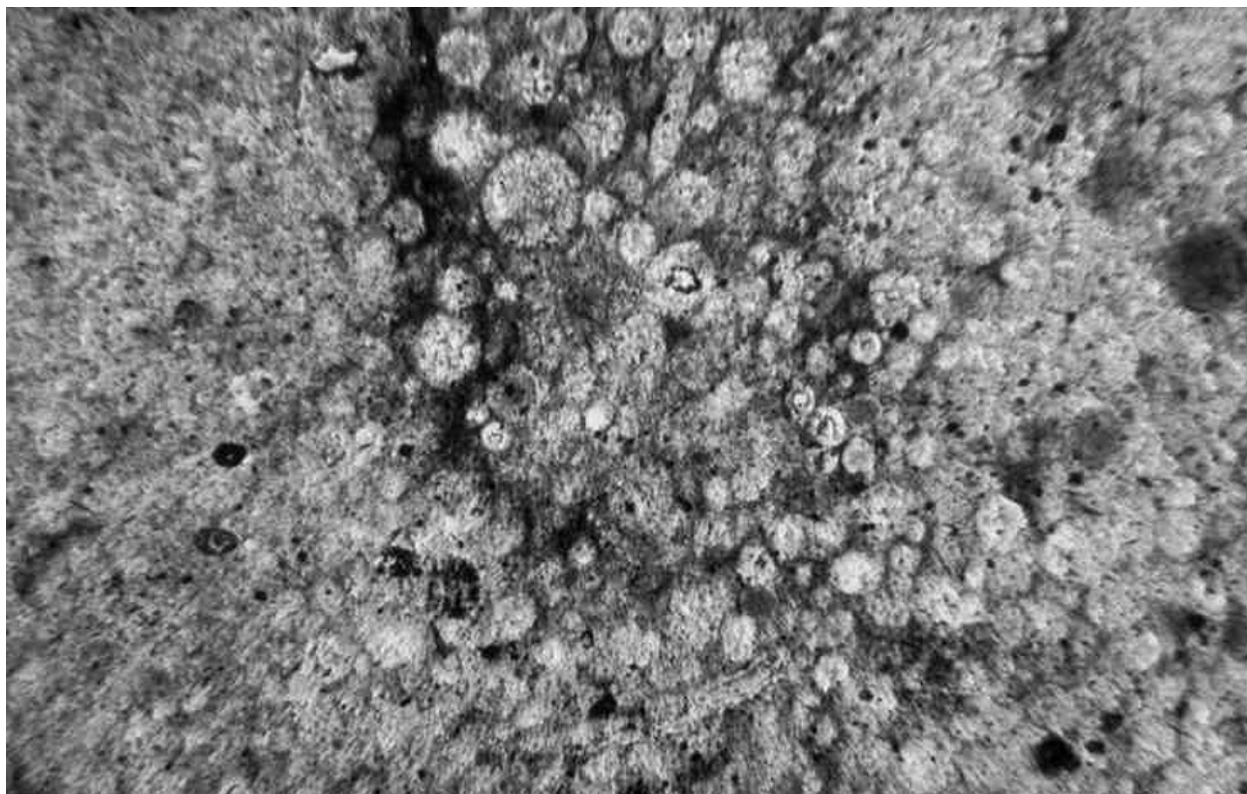
Magyarországi előfordulási helyeinek rendszeres bejárását a Magyar Állami Földtani Intézet munkatársaival végeztük a nyolcvanas évek elején. A program része volt a Fülöp József akadémikus által vezetett nyersanyagtörténeti kutatásnak.⁴ Gyűjtőtársaink a jura időszak, illetve a radiolaritok – radioláriák elismert kutatói voltak, akiknek munkássága rendkívül fontos volt a magyarországi radiolaritok megismerésében (Mészáros József, Konda József, Dosztály Lajos, Peli-

kán Pál). Az első eredményeket az 1986-ban Sümegben megrendezett „Kovabányászat és kőszik nyersanyag azonosítás a Kárpát medencében”⁵ konferencián tették közzé. Azóta különösen a radioláriák mikro-paleontológiai vizsgálata haladt előre jelentősen, elsősorban Dosztály Lajos munkásságának köszönhetően.⁶ Korai halála szinte pótolhatatlan úrt hagyott ezen az erősen specializált területen. Szintén foglalkozott a magyarországi radiolaritok mikropaleontológiai vizsgálatával H. Kozur és P. De Wever is. Dosztály és Kozur régészeti eszközanyagot is vizsgáltak T. Biró K. kérésére (közöletlen, a vizsgált minták a Litotéka gyűjteményben vannak: Mórág L 88/013 és Aszód L 97/314 anyagából).

⁴ FÜLÖP 1984, 1–179.

⁵ International conference on prehistoric flint mining and lithic raw material identification in the Carpathian Basin, BIRÓ (ed.), 1986, 1987.

⁶ DOSZTÁLY 1998, 273–296.



3. kép. Radiolarit vékonycsiszolati kép – Zengővárkony, régészeti anyag
 Fig. 3. Thin section of radiolarite sample – Zengővárkony, archaeological material

emissziós színképelemzés, röntgen diffrakciós elemzés és neutron aktivációs elemzés) a Magyar Állami Földtani Intézetben, illetve a BME Tanreaktorában végeztettük el még a MÁFI Nyersanyagtörténeti Kutató Programja keretében, egyelőre geológiai összehasonlító anyagon. Az eredményeket a MÁFI 1983-ról szóló Évi Jelentéseiben tettük közzé.¹¹ A részletesen elemzett gercesei radiolaritok kémiai elemzési adatainak nagy szórása óvatosságra intett az értelmezésben, ezért az eredmények közvetlen alkalmazására régészeti anyagon nem gondolhattunk. Ugyanakkor ismeretes, hogy a vizsgálatok igen költségesek. Részben az anyagiak, részben a ronszolással járó vizsgálatok anyagigénye miatt régészeti anyag elemzésére csak az összehasonlító forrásadatok ismeretében célszerű vállalkozni.

A következő nagyobb vizsgálati sorozatra a nyolcvanas évek végén került sor. Részben a Manchester University archeometriai vizsgálatokat végző neutron aktivációs laboratóriumával, részben a hollandiai ROB ICP¹²-vizsgálatokat végző laboratóriumával¹³ sikerült megállapodni

egy-egy mintasorozat vizsgálatában. A neutron aktivációs vizsgálat elemzési sorozat elsősorban hidro- és limnokvarcitokat tartalmazott, amelybe – összehasonlításként és kontrollként – „becsempésztünk” néhány (összesen 24 db: ebből 13 került elemzésre) radiolarit mintát. Az eredmények, külön értékelés nélkül, a Litotéka katalógus I. kötetében jelentek meg.¹⁴ A másik vizsgálat sorozat szinte kizárólag radiolarit mintákból állt: erre a vizsgálatra azonban nem került sor. A gondosan összeválogatott mintasorozat kontroll darabjait azonban felhasználtuk a jelenlegi vizsgálat sorozathoz; reméljük, adataink további radiolarit elemzési eredményekkel is összevetethetők lesznek.¹⁵

¹⁴ BIRÓ-DOBOSI 1991, 246–247.

¹⁵ Vizsgálataink megkezdése óta kaptunk hírt újabb, kifejezetten a radiolaritok anyagvizsgálatára irányuló kutatóprogramról. Brooke Blades (Pennsylvania University) nemzetközi együttműködésben a közép-európai (magyar, lengyel, szlovák, osztrák) radiolarit előfordulások összehasonlító vizsgálatára vállalkozott, egyelőre a mintagyűjtés fázisánál tart. Egy-egy geológiai lelőhelyről nagyobb sorozatot, viszont összességében országonként max. 2 lelőhelyet gyűjtött be: az eredmények várhatóan tovább gazdagítják ismereteinket.

¹¹ BIRÓ-PÁLOS 1986, 407–435.

¹² Inductively Coupled Plasma Spectroscopy.

¹³ G. Newton (Manchester), illetve H. Kars (Amsterdam).

Radiolaritok a magyarországi régészeti leletanyagban

A radiolaritokat mint nyersanyagot viszonylag későn ismerték fel a régészeti anyagban. Korábban egységesen „tűzkő”, az óvatosabbak „kova” néven írták le. Jellemzően élénk, gyakran vörös színe, élénk viaszos fénye miatt sok helyen ma is „jáspisnak”, „opálnak” írják le, hibásan. Felismerése Magyarországon részben a kovabánya-kutatásokhoz¹⁶ köthető. Érdekes módon, Észak-Magyarországon a radiolaritok jelenlétét hamarabb felismerték.¹⁷ Ebben bizonyára jelentős szerepet játszott a szlovák kutatás eredményeinek hatása.¹⁸ A kovabánya-kutatások és a MÁFI nyersanyagtörténeti kutató programja során vált nyilvánvalóvá, hogy a radiolaritok Magyarország területén, de különösen a Dunántúlon meghatározó jelentőségűek. Az őskori pattintott kőeszköz nyersanyagkészlet felmérésekor¹⁹ már a geológiai lelőhelyek pontosítására és az első természet tudományos vizsgálatsorozatra is sor kerülhetett. A következő lépés – mind a radiolaritokon, mind általában a magyarországi pattintott kőeszköz nyersanyagokon belül – a makroszkóposan elkülöníthető típuscsoportok felállítása volt. Az „állatorvosi ló”, ahol a kezdeti lépéseket megtehettem, az Aszód-Papi földek rendkívül változatos és gazdag anyaga volt.²⁰ Az aszódi lelőhely nyersanyagkészlete alapján felállított 64 kategória azóta mintegy 30%-kal bővült.²¹ A makroszkópos típuscsoportoknak megfelelően elkészültek az első elterjedési térképsorozatok.²²

A makroszkóposan elkülöníthető típuscsoportok jellemzően egy-egy régiót jelölnek ki a radiolarit nyersanyag lelőhelyek közül. Szem előtt kell tartani azonban, hogy a típuscsoport – nyersanyag lelőhely megfeleltetés nem egyértelmű és nem abszolút: egy-egy nagyobb lelőhelyen több színváltozat is előfordulhat, ugyanakkor egy-egy típus több geológiai lelőhelyen megtalálható. A fő típusok ugyanakkor tendencia szerűen jól azonosíthatók. Vizsgálatsorozatunk egyik célja éppen az, hogy az elkülönítést objektív módszerekkel is alátámaszthassuk, ha ez megtehető.

A következő kutatási fázis a radiolarit típuscsoportok ellátási zónáinak tisztázása volt.²³

Jelenleg a következő makroszkópos típuscsoportokkal dolgozunk a radiolaritokon belül (1. táblázat).

A radiolarit ellátási zónák jelentőségét és ennek őstörténeti következményeit újabban a „klasszikus” régészeti kutatás is figyelembe veszi és felhasználja. Különösen a koraneolitikus anyagok esetében tűnik úgy, hogy a magyarországi (elsősorban szentgáli) radiolarit kapcsolatjelző szerepe kiemelkedően fontos lehet.²⁴

Ez a vizsgálatsorozat abból a célból készült, hogy megvizsgáljuk: lehet-e a jelenlegi makroszkópos elkülönítést objektívebb alapokra helyezni. Tágabb értelemben: mennyiben különülnek el a radiolaritok, kémiai összetételük alapján, egyéb kova nyersanyagoktól (pl. tűzkövek, hidrotermális és limnikus kovaféleségek). Egyben alapadatokat szeretnénk szolgáltatni mindazoknak, akik radiolarit kutatásokkal foglalkoznak, akár régészeti, akár földtani területen.

Együttműködés az ATOMKI-val: közös vizsgálatok és célkitűzések

A Magyar Nemzeti Múzeum és az MTA Atommagkutató Intézete (ATOMKI) közötti együttműködés évekkel ezelőtt kezdődött el. Különösen fontosak számunkra a kormeghatározási vizsgálatok, amelyek a debreceni radiokarbon laboratórium felállítása óta folyamatosan készülnek: emellett a műtárgyak anyagvizsgálata terén is sokoldalú együttműködést kezdeményeztünk. Céljaink között szerepelt a művészeti és régészeti tárgyak tanulmányozása ionnyaláb analitikai módszerekkel, ugyanis a művészi alkotás eredetére, valódiságára, fizikai állapotára, a restaurálására, konzerválására vonatkozó kérdések megválaszolása sokszor nem lehetséges a tárgyat alkotó anyag alapos vizsgálata nélkül. Azonban a tradicionális kémiai analitikai módszerek ronsolják a mintát, ami nagy értékű alkotások, leletek esetében nem megengedett. Ezért az utóbbi néhány évtizedben számos új technikát kezdtek alkalmazni. Ezek közül különösen fontosak a magfizikai laboratóriumokban a kísérleti atom- és magfizika berendezéseinek kifejlesztése és azok módszereit alkalmazó gyorsított ionokkal vég-

¹⁶ VÉRTES 1964; FÜLÖP 1973; BÁCASKAY 1980.

¹⁷ Bodrogkeresztúr és Arka anyagában: VÉRTES 1966, 3-14, VÉRTES 1964-65, 79-132.

¹⁸ BÁRTA 1961, 19-32.

¹⁹ BIRÓ 1984, 42-52; BIRÓ-PÁLOSI 1986, 407-435.

²⁰ KALICZ 1985.

²¹ Jelenleg 83 kategóriával dolgozom: BIRÓ 1998, 32, tabl. 6.

²² BIRÓ 1987, 141-162; BIRÓ 1988, 259-269.

²³ BIRÓ-REGENYE 1991, 364, Fig. 11; BIRÓ 1990, 74, 12. kép; BIRÓ 1998, 335-350. térképsorozat.

²⁴ GRONENBORN 1994, 135-151; 1997, 10; BÁNFFY 1999, 51-64.

1. táblázat

Makroszkópos típuscsoportok a Magyarországon előforduló régészeti radiolaritok között

Típuscsoport kód	Név	Leírás	Régió
4	Kárpáti radiolarit - „kék kova”	Szürkéskék, zöldeskék	Kis-Kárpátok, Szlovákia
5	Kárpáti radiolarit, márványos bordó-sötétvörös	Márványos bordó-sötétvörös	Kis-Kárpátok, Szlovákia
6	Kárpáti radiolarit, sötét barnásvörös	Sötét barnásvörös	Kis-Kárpátok, Szlovákia
7	Kárpáti radiolarit, szürke	Szürke, kékesszürke	Kis-Kárpátok, Szlovákia
8	Kárpáti radiolarit, egyéb sötétvörös-szürke	Színátmenetes tarka	Kis-Kárpátok, Szlovákia
9	Dunántúli radiolarit - Szentgáli típus	Élénkvörös	Bakony
10	Dunántúli radiolarit - Úrkút-Eplény típus	Mustársárga, MnO-mintázattal	Bakony
11	Dunántúli radiolarit - Hárskút típus	Narancsos árnyalatú (sötét) barna	Bakony, Gerecse
12	Dunántúli radiolarit - Tata típus	Máj-barna	Gerecse
13	Dunántúli vörösbarna radiolarit	Vörösbarna	Bakony, Gerecse
14	Dunántúli radiolarit - Sümeg típus	Kékesszürke, kissé foltosan színezett	Bakony
15	Dunántúli radiolarit, egyéb színváltozatok	Porcelanit és tarka	Bakony
16	Mecseki mályvaszínű radiolarit	Matt sötétvörös, mályvaszínű	Mecsek
17	Mecseki selyemfényű szürke radiolarit	Szürke, kékes v. zöldes-szürke, selymes fényű	Mecsek
18	Mecseki radiolarit, egyéb rózsaszín, esetenként téglaszínű	Márványos-szürkés	Mecsek
19	Dunántúli radiolarit - Gerecse matt változatok	Kékesszürke, barnásszürke	Gerecse
20	Bükk radiolarit vörösszürke matt	Szürke, sötétszürke,	Bükk
21	Egyéb radiolarit	Vegyes színváltozatok	Románia?

A 21 „vegyes radiolarit” kategória elsősorban a feltehetően romániai eredetű.

zett roncsolásmentes módszerek (PIXE = Particle Induced X-ray Emission Spectrometry, Részecske Indukált Röntgen Emissziós Spektrometria; PIGE = Particle Induced Gamma-ray Emission Spectrometry, Részecske Indukált Gamma-Emissziós Spektrometria; RBS = Rutherford Backscattering Spectrometry, Rutherford Visszaszórás Spektrometria).

Az ATOMKI-ban az ionnyalábokon alapuló módszerek - ezek közül elsősorban a PIXE és PIGE módszernek - anyagvizsgálatokban, biológiai és környezeti minták analizálásában való használata már régóta folyik. Néhány évvel ezelőtt elkezdődött a régészeti leletek analizálása is ezekkel a módszerekkel, többek között a Magyar Nemzeti Múzeummal együttműködésben. 1998 óta a közös kutatás a T 025771 jelű OTKA téma

keretein belül történik. A különböző lelőhelyekről származó obszidiánok, több évezredet átfogó korszakokból feltárt kerámiák, üvegminták eredetének vizsgálata folyamatos. A jelenlegi munkát, a radiolaritokból a kőkorszakban készült eszközök elemösszetételének, mikroszerkezetének és a nyersanyagforrások származási helyének meghatározását is a fenti OTKA téma támogatásával végeztük.

A kísérleti berendezés és módszerek

A méréseket a Magyar Tudományos Akadémia Atommagkutató Intézetének (ATOMKI) Elektrosztatikus Gyorsító Osztályán végeztük ionnyaláb analitikai módszerekkel. A szükséges,

esetünkben protonnyalábot egy 5 MV-os Van der Graaff gyorsító szolgáltatta. Működésének elve a következő. Egy töltőberendezés segítségével töltéseket juttatunk gyorsan mozgó, végtelenített, szigetelő szalagra. A szalag ezt egy a földtől elszigetelt elektród belsejébe viszi, ahol azt megfelelő gyűjtőrendszer a felületre továbbítja. Az elérhető maximális feszültség számos paramétertől függ, az ATOMKI-ban ez ötmillió volt.

Ehhez a rendszerhez csatlakozik a gyorsítócső, amelyben az ionokat gyorsítjuk. Az ionokat egy rádiófrekvenciás ionforrás segítségével hozzuk létre. A felgyorsított ionok a gyorsítóra épített, vákuumban levő nyalábcsatornába kerülnek, majd ezen csatornák végére telepített mérőkamrákban elhelyezett, földpotenciálon lévő mintákba csapódnak.

A kísérletek a 0°-os nyalábcsatornán elhelyezkedő pásztázó nukleáris mikroszondán történtenek.²⁵ A nagyenergiájú ionok a tárgyirésen keresztül lépnek a rendszerbe és széttartva haladnak a fókuszáló egység felé, amelynek segítségével a képsíkban, azaz a minta felületén létrehozzuk a tárgyirés kicsinyített képét. A kicsinyítés jellemző mértéke 5–50 mm, így a mikronos nyalábméret előállításához 10–50 mm-es nagyságrendű tárgyirés méreteket használunk. A fókuszáláshoz kvadrupól mágneses lencsét alkalmazunk. A pásztázást, esetünkben a nyaláb mozgatását, mágneses eltérítő rendszer végzi. A nyaláb helyzetét minden lépéskor számítógépen rögzítve tudjuk, hogy adott pillanatban a minta mely részéről kapunk információt, így úgynevezett elemterképeket tudunk készíteni, amelyek a minta laterális elemeloszlásait tükrözik.

Amikor a nyalábban lévő részecskék a mintába csapódnak, különböző folyamatok játszódnak le. Most csak a jelenlegi mérések szempontjából fontosakról és a rájuk épülő módszerekről szólnunk.

A könnyű elemek roncsolásmentes analizálásában az egyik legelterjedtebb módszer a PIGE. A mintába ütköző ionok gerjesztik a benne levő atommagokat, amelyek valamely gerjesztett állapotukban maradnak vissza a magreakció után. Ezen gerjesztett állapotok gamma-sugárzás kíséretében elbomlanak az adott mag alapállapotába. A gamma-sugárzás energiája jellemző arra a magra, amely kibocsátotta. Ezen sugárzás intenzitását mérve, vissza lehet következtetni a mintában lévő atommagok, így a benne lévő elemek koncentrációjára.

A kísérletek elvégzésekor a bombázó nyaláb energiája, a mintán begyűjtött töltés, a nyalábáram, a nyalábméret és a pásztázott terület rendre 3,5 MeV, 10 μC , 5 nA, 10 $\mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ és 50 $\mu\text{m}\times 50\ \mu\text{m}$ volt. Azért választottuk a 3,5 MeV-os nyalábenergiát, mert a könnyű elemekből származó sugárzási hozamok elég nagyok voltak ilyen energiánál ahhoz, hogy könnyen és gyorsan meg lehessen határozni az elemi koncentrációkat, másrészt ez az energia a $^{28}\text{Si}(p, p'\gamma)^{28}\text{Si}$ reakcióban jelenlévő elég erős rezonancia²⁶ felett volt, ami könnyebbé tette a szilíciumból származó gamma-fotonok detektálását. A többi nyalábparamétert úgy választottuk meg, hogy az áramsűrűség ne haladja meg a 25 $\text{pA}/\mu\text{m}^2$ -t, mert előlött megváltozhat a minta eredeti összetétele.²⁷ A mérések során a gamma-fotonokat Clover-Ge-BGO detektorrendszerrel detektáltuk.²⁸ A rendszer négy HPGe detektorból és az őket körülvevő BGO pajzsból áll. A fotonokat a HPGe detektorok gyűjtik össze, a BGO pajzs pedig a számunkra zavaró és érdektelen sugárzást letiltja. Így nagyon alacsony detektálási határokat lehet elérni könnyű elemekre. Ez tipikusan a 20–500 $\mu\text{g}/\text{g}$ tartományban változik, többek között az adott magtól, mintától és a besugárzás idejétől függően. A spektrumokat a Physics Analysis Workstation (PAW, CERN, Geneva) programmal értékeltük ki, a koncentrációadatok származtatása pedig standardok alkalmazásával az átlagos fajlagos energiavesztés módszerének alapján történt.

A PIXE módszer atomfizikai folyamatokon alapul. A mintába érkező ionok az atomok belső elektronhéján lévő elektronokat kiütve lyukakat (vakanciákat) hoznak létre. Ezeket a vakanciákat külső elektronhéjakon keringő elektronok betöltik, miközben az atom karakterisztikus röntgensugárzást bocsát ki. A sugárzás energiája az öt kibocsátó elemre jellemző. Ahogyan azt a PIGE módszernél láttuk, a sugárzás intenzitását mérve, az elemi koncentrációkra következtethetünk.

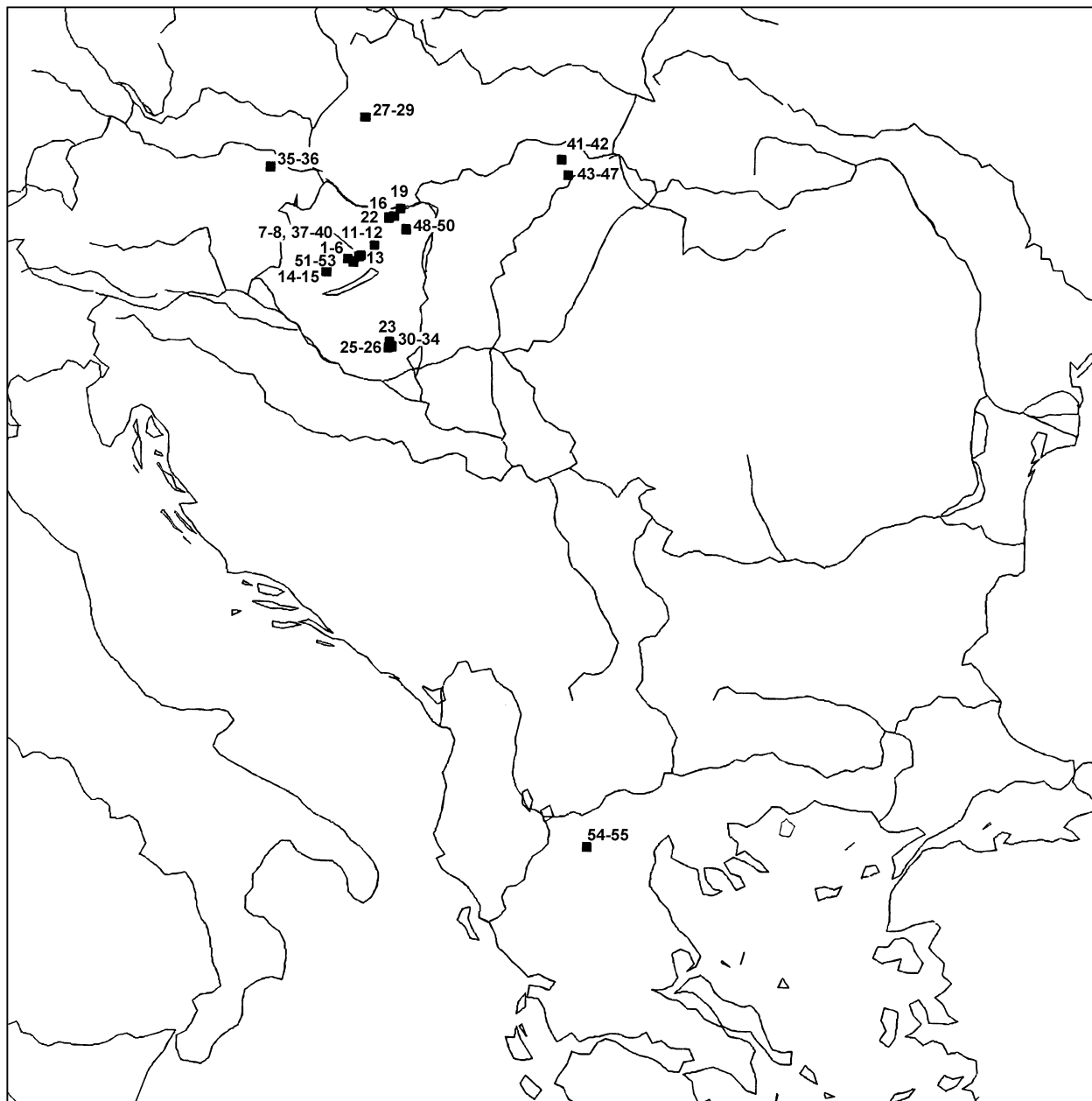
A PIXE mérések két lépésben történtek. Habár a karakterisztikus röntgen-fotonokat közönséges Si(Li) detektorral gyűjtöttük össze mindkét esetben, először csak egy 24 μm vastag Hostaphan szűrőt alkalmaztunk a detektor belépő ablaka előtt, majd egy 98,8 μm vastag alumínium szűrőt is feltettünk. A Hostaphan szűrőt azért alkalmaztuk, hogy a mintáról szórt protonok ne juthassanak be a detektorba, roncsolva annak érzékeny

²⁵ RAJTA et al. 1996, 148–153.

²⁶ GEARHART et al. 1974, 1739–1747.

²⁷ TOULHOAT et al. 1993, 436–443.

²⁸ ELEKES et al. 1999, 209–213.



4. kép. A vizsgált minták lelőhelyei, GL: 1-6 Városlőd-Savóvölgy, 7-8, 37-40 Szentgál-Tűzköves hegy, 9-10 Hárskút-Édesvízmajor, 11-12 Bakonycsérnye-Tűzköves-árok, 13 14-15 Sümeg-Mogyorósdomb, 16 Agostyán-Lőtér, 17-18 Lábatlan-Tölgyhát, 19 Lábatlan-Vöröskőbánya, 20-21 Lábatlan-Kispisznice, 22 Tata-Kálvária hegy, 23 Kisújványa-Kistuft, 24 Kisújványa-Márévári völgyfő, 25-26 Hosszúhetény, Csengőhegy, RL: 30-34 Zengővárkony, 41-42 Arka, 43-47 Bodrogkeresztúr, 48-50 Csabdi, 51-53 Szentgál-Teleki dűlő; „GL’’: 27-29 Trencianské Bohuslavice, 35-36 Vienna-Mauer, Antonshöhe, 54-55 GL (Kaloneri) Koziakas Mts.

Fig. 4. Location of the investigated samples GL: Geological localities, RL: Archaeological sites

térfogatát (ebben az esetben kis nyalábáramot használtunk és a főösszetevőket detektáltuk). Az alumínium szűrőt pedig azért helyeztük a detektor elé a második esetben, mert ekkor nagy nyalábáramot használtunk (hogy a nyomelemeket is ki tudjuk mutatni) és ekkor ki kellett szűrni a nagy intenzitással jövő, főösszetevőktől származó sugárzást. A proton energia, a mintán begyűj-

tött töltés, a nyalábáram, a nyalábméret és a pásztázott terület rendre 2 MeV, 0,04 μC (5 μC alumínium szűrővel), 0,03 nA (2 nA alumínium szűrővel), 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ és 50 $\mu\text{m} \times 50 \text{mm}$ volt. A $14 < Z < 24$ tartományban az elemi koncentrációkat az első menetben, a többi összetevőt (a cirkóniumig) pedig a másodikban mértük meg. A spektrumokat kiértékelését és a koncentráció-

számolásokat a PIXYKLM programcsomaggal²⁹ végeztük. A detektálási határok a mg/g tartományban változtak.

A vizsgált minták

A vizsgálatsorozatot összesen 55 mintából állítottuk össze. Ezek közül 37 geológiai lelőhelyről, 18 régészeti lelőhelyről származik (4. kép). A geológiai lelőhelyekről származó minták zömét az 1987-ben ICP vizsgálatra összeállított sorozat teszi ki.³⁰ A geológiai mintákat további jelentős radiolarit források anyagával egészítettük ki, amelyeket részben azóta gyűjtöttünk [Szentgál-Tűzköveshegy (5 db), Wien-Mauer (2 db), Kozziakas Mt. (2 db)]. Először szerepelt a vizsgálat-sorozatban régészeti anyag: *korábban régészeti radiolarit mintákon nem volt lehetőségünk a kémiai összetételre (elsősorban, nyomelem összetételre) vonatkozó nagyműszeres analitikai vizsgálatra.* A régészeti minták jól ismert régészeti lelőhelyekről és/vagy friss ásatásból származnak. Törekedtünk arra is, hogy a vizsgálati eredmények korábbi anyagvizsgálati eredményekkel összehasonlíthatók legyenek.

A geológiai mintasorozat válogatásakor legfontosabb szempontunk az volt, hogy a legfontosabb magyarországi radiolarit lelőhelyek anyagát próbáljuk minél részletesebben megismerni. A mintavételt a régészeti anyagban gyakran előforduló dunántúli jura és kréta korú radiolaritokra korlátoztuk; további, régészeti anyagban kevésbé előforduló, idősebb földtani korú radiolaritokat ismerünk a Dunától keletre is.³¹ Bár a vizsgálatsorozatban természetesen nem tudtunk minden ismert dunántúli radiolarit-előfordulásból mintát venni, a sorozat – különösen az eddigi ismeretekhez képest – reprezentatívnek tekinthető. Jóval problematikusabb a Kárpát-medencében előforduló, határainkon kívüli radiolaritok ismerete, pontosabban, ennek hiánya.

A „kárpáti radiolarit” előfordulási területéről mind régészeti szakirodalmi adatok,³² mind geológiai vizsgálatok³³ és konkrét kézipéldányok is rendelkezésre állnak. Ausztriából egyetlen gyűjtőpontot ismerünk, ez a Wien-Mauer-i kovabánya.³⁴ A vizsgált példányok is innen származnak.

Feltehetőleg nagyobb mennyiségű radiolarittal számolhatunk a Maros-völgyből és a Déli Kárpátokból is; ezeknek pontos geológiai lelőhelyeit nem ismerjük, térképi adatok szerint főként „jáspis”-ként rögzítették őket. A „jáspis” vagy „félopál” neveket, helytelenül, a korábbi szakirodalom is használta éppen a magyarországi radiolaritokra is; ez azonban helytelen. A radiolaritokat a kőzet tömegét felépítő mikropaleontológiai maradványok alapján egyértelműen lehet azonosítani.

Távolabbi lelőhelyről származó, de ugyancsak jura korú radiolaritokat vizsgáltunk Görögországból, ahol a radiolarit szintén jelentős összetevője a régészeti kőanyag nyersanyagspektrumnak.

A vizsgált mintasorozatból 2 példányra voltak közvetlen összehasonlító adataink neutron aktivációs analízis eredményeképpen (1. és 6. sz. minták, Városlód-Savóvölgy lelőhelyről). További radiolarit anyagvizsgálati eredmények állnak rendelkezésre, neutron aktivációs elemzéssel illetve optikai emissziós szinképelemzéssel.³⁵

Geológiai minták

A vizsgált geológiai minták a Magyar Állami Földtani Intézetben folytatott rendszeres terepbejárásokból származnak, amelyet Fülöp József akadémikus irányításával folyó nyersanyag-történeti kutató program során gyűjtöttünk a nyolcvanas években. Ez szolgált a Litotéka összehasonlító nyersanyaggyűjtemény alapjául. Az 1986-ban rendelkezésre álló állomány, az ún. „Sümeg fond” tartalmazza a legfontosabb magyarországi pattintott nyersanyag lelőhelyeket. A gyűjtemény anyagát és a rá vonatkozó anyagvizsgálati eredményeket katalógusban tettük, illetve tesszük közzé.³⁶ A „Sümeg fond” anyagát az interneten is közzétettük, ahol lehetőség van jó minőségű színes felvételekkel bemutatni a nyersanyagokat.³⁷

A vizsgálatra kiválasztott geológia lelőhelyek részben közismert kovabányák vagy kitermelőhelyek (Tata-Kálváriadomb, Sümeg-Mogyorósdomb, Hárskút-Édesvízmajor, Bakonycsernye-Tűzköves árok, Lábatlan-Margit hegy, Szentgál-Tűzköveshegy; összefoglaló irodalom a magyarországi kovabányákról legutóbb a VII. Nemzet-

²⁹ SZABÓ-BORBÉLY-KISS 1993, 123–126.

³⁰ L 88/018, BIRÓ-DOBOSI 1991, 126.

³¹ DOSZTÁLY 1998, 273–296; PELIKÁN 1986, 177–180.

³² BARTA 1979, 5–15; KACZANOWSKA 1985.

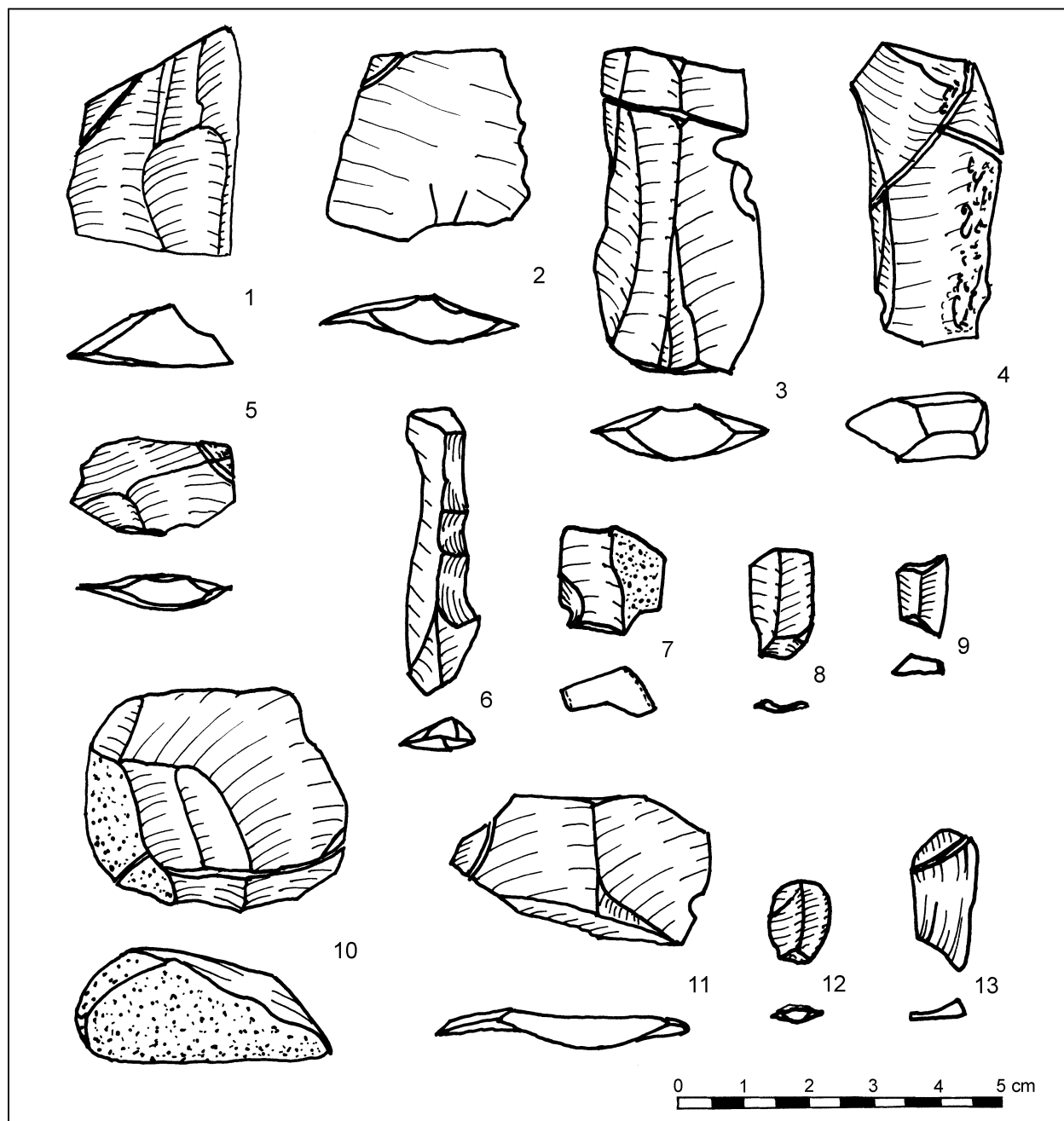
³³ OSVOLDOVÁ-FRANTOVÁ 1997, 49–61.

³⁴ RUTTKAY 1970, 70–83; RUTTKAY 1980, 405–410.

³⁵ Litotéka adatbázis, anal. Nrs 30–53, 171–174, 260–270, 319–329, 1134–1135; BIRÓ-PALOSI 1986, 405–435; BIRÓ-DOBOSI 1991, 246–253.

³⁶ BIRÓ-DOBOSI-SCHLÉDER 2000, 301–306.

³⁷ Internet cím: <http://www.ace.hu/litot>



5. kép. A vizsgált régészeti minták 1-5: Bodrogkeresztúr–Henyé hegy, 6-8: Csabdi-Télizöldes, 9, 12-13: Szentgál-Teleki dűlő, 10-11: Arka-Herzsarét

Fig. 5. Archaeological samples investigated 1-5: Bodrogkeresztúr–Henyé hegy; 6-8: Csabdi-Télizöldes; 9, 12-13: Szentgál-Teleki dűlő; 10-11: Arka-Herzsarét

közi Tűzkőszimpóziumra készült;³⁸ az 1999-es, Bochumban megrendezett VIII. Nemzetközi Tűzkőszimpózium tiszteletére újonnan kiadott alaponográfia³⁹ az előzőekhez képest új adatot nem hozott. A lelőhelyeknek ugyanezen kategóriájá-

ba sorolható Wien–Mauer, az egyetlen eddig ismert ausztriai kovabánya.⁴⁰ A további gyűjtőhelyek – Lábatlan (Gerecse), Szentgál, Városlőd és Lókút (Bakony) valamint Hosszúhetény és Kis-újványa (Mecsek) jelentős radiolarit előfordulá-

³⁸ BÁCCKAY 1995, 390–410.

³⁹ WEISGERBER (ed.) 1980; 1999.

⁴⁰ RUTTKAY 1980, 405–410.

sok; valamennyinél találtunk kőeszköz megmunkálásra utaló nyomokat – megmunkált szilánkokat, ütőköveket a felszínen. A külföldi összehasonlító anyagot a Litotéka gyűjtemény számára hasonló szakterületen dolgozó kollégáinktól, cserepartnereinktől kaptuk, akiknek ezúton is köszönetünket fejezzük ki.⁴¹ Wien–Mauer közismert bányahely,⁴² Trencinska Bohuslavice felsőpaleolitikus műhelytelep a nyersanyagforrások közvetlen közelében.⁴³ A görög radiolarit régészeti jelentőségének feltárása folyamatban van.⁴⁴

Régészeti minták (5. kép)

A régészeti minták részben a Magyar Nemzeti Múzeum őskori gyűjteményéből származnak.

Arka (-Herzsarét) felső paleolitikus lelőhely, amelyet Vértés László tárt fel a hatvanas években.⁴⁵ Két rétegű telep, melynek mindkét szintje az utolsó jégkorszak, a Würm eljegesedési periódus végére esik. Radiokarbon kormeghatározási adatok szerint a települések kora 13 000, illetve 18 000 B.P. év. Kulturálisan mindkét települési szint a gravetti kultúra fiatalabb pengés horizontjába tartozik.⁴⁶ A nyersanyagspektrumban dominál a helyi limnokvarcit; jelentős még a szintén a Tokaj-Eperjesi hegységből származó obszidián szerepe. A radiolarit a lelőhelyen elsősorban a Hernád folyó által szállított kavicsanyagból származik, eredeti geológiai lelőhelye a szlovákiai radiolarit nyersanyagforrások területére esik. Nem zárható ki természetesen a közvetlen kapcsolat a kárpáti radiolarit forrásterületekkel sem.

A vizsgált minták egyike (Fig. 5/10 anal. nr. 41) gömbölyded sötétvörös (bordó) radiolarit kavicsból készült magkő, a másik vörösesbarna transzverzális szilánk (Fig. 5/11, anal. nr. 42). A minták a MNM gyűjteményében találhatók, Pb 63/215 ltsz.-on.

Bodrogkeresztúr-Henye hegy szintén egyike a magyarországi felső paleolitikus klasszikus lelőhelyeinek. Az első ásatásokat a lelőhelyen szintén Vértés László végezte.⁴⁷ Újabban Dobosi Viola folytatott ásatásokat a lelőhelyen, 1982-ben. Az ásatások teljes anyagát bemutató monográfia,

már megjelent.⁴⁸ Arkához hasonlóan a lelőhely a gravetti kultúra körébe sorolható, annak idősebb fázisát képviseli (idősebb pengés horizont,⁴⁹ radiokarbon koradatok szerint 28 000 B.P. év. A lelőhely nyersanyagában legfontosabbak a helyi (Dél-tokaji) hidro- és limnokvarcitok (pl. a fehér, kaolinites, porcelánszerű megjelenésű kővelő), valamint a szintén helyi, dél-tokaji (kárpáti 2) obszidián. A lelőhelyen szintén megtalálható a jobb minőségű szlovák (kárpáti 1) obszidián is, valamint változatos „import” nyersanyagfélések. Ezek közé tartozik a lelőhelyen a kárpáti radiolarit is. Bodrogkeresztúr jóval távolabb fekszik a radiolarit-kavics lehetséges beszerzési pontjaitól, így nagyobb a lehetősége annak is, hogy közvetlenül a kárpáti radiolarit forrásvidékről származnak a vizsgált darabok.

A vizsgált szilánkok közül három radiolarit, valamint 2 db, kontrollként vizsgált jellegzetes helyi nyersanyag volt. Valamennyi minta a MNM gyűjteményében van, Pb 64/363 ltsz.-on.

A mintákat az 5. képen láthatjuk:

5/1: vaskos magkő-szilánk, kékesszürke radiolarit (anal. nr. 43),

5/2: lapos szilánk, kékesszürke radiolarit vörös peremmel (ez utóbbi részét vizsgáltuk, anal. nr. 44),

5/3: „kővelő” (fehér, kaolinites hidrokvarcit) penge (anal. nr. 46),

5/4: kékesfehér, gyengén áttetsző limnokvarcit, vaskos pengeszerű szilánk, (anal. nr. 47),

5/5: pattinték, sötétvörös radiolarit (anal. nr. 45).

A további vizsgálati anyagok újkőkori-rézkorleleji régészeti ásatásokból származnak, a lengyeli kultúra lelőhelyeinek anyagából. Ez a régészeti egység Közép-Európa nagy részén kimutatható a kései neolitikum és a rézkor fordulóján. Településeit Magyarországon a Dunántúlról és az Északi Középhegység hegylábi régióiból egészen a Tokaji hegységig ismerjük.⁵⁰ Magyarországon kívül Szlovákia, Ausztria, Cseh Köztársaság (főként a morva területek), Lengyelország és Horvátország területéről ismerjük. Köztudott, hogy a lengyeli kultúra igen intenzív „ipari” tevékenységet folytatott; elterjedési területén, egyáltalán, nyilvánvaló terjeszkedésében a nyersanyagforrások birtoklása fontos tényező volt. A radiolarit felhasználás és a kő-nyersanyagok távolsági kereskedelme valószínűleg a lengyeli kultúra idején – és aktív közreműködésével – érte el maximumát.

⁴¹ G. TRNKA, I. MATEJČUKOVA, J. BÁRTA, Ephory of Palaeo-anthropology – Speleology.

⁴² RUTTIKAY 1980, i. m.

⁴³ BÁRTA 1965, 19, Map 2.

⁴⁴ Földtani szempontból foglalkozik vele: ARDAENS 1978, 181–226.

⁴⁵ VÉRTES 1964–65, 79–132.

⁴⁶ DOBOSI 1994, 3–20.

⁴⁷ VÉRTES 1966, 3–14.

⁴⁸ DOBOSI (szerk.) 2000.

⁴⁹ DOBOSI 1994, 15–16.

⁵⁰ Gönc, Izkovce: KALICZ 1994, 263–290; VÍZDAL 1986, 305–312.

Zengővárkony egyike a lengyeli kultúra klasszikus lelőhelyeinek, annak korai (Lengyel I.) fázisából. A lelőhelyet Dombay János tárta fel, eredményeit két vastos monográfiában tette közzé.⁵¹ A kőeszköz anyag vizsgálatát a nyolcvanas évek végén Bácskay Erzsébettel közösen végeztük el, Baranya és Tolna megye más jelentős lengyeli kultúrába tartozó lelőhelyeivel együtt.⁵²

A gazdag település és temető anyaga arra utal, hogy ez a lelőhely jelentősebb „ipari-kereskedelmi” központként működött, ahol a helybeli nyersanyagok intenzív feldolgozása folyt. A kőeszköz feldolgozás tárgya elsősorban a helyi radiolarit és a szintén közelben megtalálható kréta korú vulkanitok voltak (fonolit, tefrit, alkáli bazalt): ez utóbbiakból csiszolt kőeszközök készültek jelentős számban (SCHLÉDER-BIRÓ 1999). Egyben távoli eredetű nyersanyagok, pl. obszidián „elosztó centrumaként” is szolgált.

A nyolcvanas években készült vizsgálatok során a jellemző nyersanyag típusokból vékonycsiszolatok is készültek (JPM 1/562 1947 ltsz., BIRÓ 1990, 7–10. kép). A vékonycsiszolatok jellegzetes különbségeket mutattak a telepen talált különböző geológiai korú és eredetű nyersanyagok között [„lengyeli kvarcit” (i. m. 7. kép), teveli tűzkő (i. m. 8. kép), radiolaritok (i. m. 9–10. kép)], de a radiolaritokon belül nem találtunk elkülönítésre alkalmas jegyeket. A csiszolatok és a kontrollminták a Magyar Nemzeti Múzeum Litotéka gyűjteményébe kerültek (BIRÓ-DOBOSI-SCHLÉDER 2000, L 97/308 ltsz.). Ebből a mintasorozatból válogattuk az ionnyaláb analitikai technikával mért mintákat (BIRÓ 1990, 4–5. kép). Az egyik mintát

(i. m. 4/3 kép, sorozatunkban 30. számmal szerepel) makroszkóposan szentgáli radiolaritnak határoztuk meg, azaz a Dunántúli Középhegységből származónak (feltehetően bakonyi eredetűnek) tartottuk. A többi vizsgált minta a makroszkópos meghatározás szerint a mecseki radiolaritok különféle típusait képviselik.

30. sz. minta (vékonycsiszolat jele: Z-3); vörös, szentgáli típusú radiolarit, pengeszerű szilánk, 36×18×4 mm (BIRÓ 1990, 4/3 kép)

31. sz. minta (vékonycsiszolat jele: Z-4); mecseki selyemfényű szürke radiolarit, magkőperem szilánk, 36×24×7 mm (i. m. 4/4 kép)

32. sz. minta (vékonycsiszolat jele: Z-5); mecseki sötét (barnás) vörös radiolarit, nagy szilánk, 81×41×14 mm (i. m. 4/5 kép)

33. sz. minta (vékonycsiszolat jele: Z-7); mecseki selyemfényű szürke radiolarit, magkőmaradékra kialakított atipikus vakaró / csonkított eszköz, 54×34×20 mm (i. m. 5/2 kép)

34. sz. minta (vékonycsiszolat jele: Z-9); mecseki selyemfényű szürke radiolarit, rózsaszínes árnyalattal, magkő-előkészítési szilánk, 40×46×12 mm (i. m. 5/4 kép)

Csabdi-Télizöldes szintén a lengyeli kultúra korai fázisának telepe. A Dunántúl ÉK-i részén található, közel Bicskéhez. Antoni Judit tárta fel a lelőhelyet a nyolcvanas évek elején (ANTONI 1982). Sajnos, a leletanyagnak csak nagyon kis része került eddig közlésre. Az előzetes vizsgálatok szerint a lelőhely Aszódhoz és Svodínhoz hasonlóan rendkívül gazdag volt idegen eredetű nyersanyagfélésekben, így obszidiánban és egyéb

2. táblázat

A vizsgált minták összefoglalása

Minta-szám	Hegység/régió és geológiai kor	Leelőhely	Minta származása	Nyersanyag-típus csoport	Makroszkópos leírás
1	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	10	sötét mustársárga
2	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	10	sötét mustársárga
3	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	11	barna
4	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	10	narancsos árnyalatú mustársárga
5	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	9	vörös
6	Bakony J2	Városlőd-Savóvölgy	geológiai minta	15	narancsos-vöröses barna
7	Bakony J2	Szentgál-Tűzköveshegy	geológiai minta	15	testszínű porcelanit
8	Bakony J2	Szentgál-Tűzköveshegy	geológiai minta	9	vörös
9	Bakony J2	Hárskút-Édesvízmajor	geológiai minta	9	vörös
10	Bakony J2	Hárskút-Édesvízmajor	geológiai minta	9	vörös töredék tarka darabból

⁵¹ DOMBAY 1939, 1960.

⁵² Pécsvárad, Villánykövesd, Lengyel, Mórág, BÁCASKAY-BIRÓ 1984, 43–67; BIRÓ 1989, 22–31, BIRÓ 1990, 66–76.

2. táblázat folytatása

Minta-szám	Hegység/régió és geológiai kor	Lelőhely	Minta származása	Nyersanyag-típus csoport	Makroszkópos leírás
11	Bakony J2	Bakonycsernye–Tűzkövesárok	geológiai minta	13	vöröses barna
12	Bakony J2	Bakonycsernye–Tűzkövesárok	geológiai minta	9	vörös
13	Bakony J1	Lókút–Hosszú árok	geológiai minta	9	vörös
14	Bakony K1	Sümege–Mogyorósdomb	geológiai minta	14	kékesszürke radioláriás tűzkő
15	Bakony K1	Sümege–Mogyorósdomb	geológiai minta	14	kékesszürke radioláriás tűzkő
16	Gerecse J2-3	Agostyán–Lőtér	geológiai minta	19	vöröses szürke
17	Gerecse J2-3	Lábatlan–Tölgyhát	geológiai minta	19	májszínű
18	Gerecse J2-3	Lábatlan–Tölgyhát	geológiai minta	19	májszínű
19	Gerecse J2-3	Lábatlan–Vöröskőbánya	geológiai minta	19	vöröses barna
20	Gerecse J2-3	Lábatlan–Pisznice tető	geológiai minta	19	májszínű
21	Gerecse J2-3	Lábatlan–Pisznice tető	geológiai minta	19	kékesszürke
22	Gerecse J2	Tata–Kálváriadomb	geológiai minta	19	májszínű
23	Mecsek J3	Kisújványa–Kistuft	geológiai minta	16	sötét (barnás) vörös
24	Mecsek J3-K1	Kisújványa–Márévari völgyfő	geológiai minta	17	selyemfényű szürke
25	Mecsek J3	Hosszúhetény–Csengő hegy	geológiai minta	17	selyemfényű szürke
26	Mecsek J3	Hosszúhetény–Csengő hegy	geológiai minta	16	sötét (barnás) vörös
27	Carpathian J3	Trencinska Bohuslavice	geológiai minta	6	sötétvörös
28	Carpathian J3	Trencinska Bohuslavice	geológiai minta	4	kékesszürke
29	Carpathian J3	Trencinska Bohuslavice	geológiai minta	5	zöldesszürke
30	Bakony J2	Zengővárkony	régészeti minta	9	vörös
31	Mecsek J3	Zengővárkony	régészeti minta	17	selyemfényű szürke
32	Mecsek J3	Zengővárkony	régészeti minta	16	sötét (barnás) vörös
33	Mecsek J3	Zengővárkony	régészeti minta	17	selyemfényű szürke
34	Mecsek J3	Zengővárkony	régészeti minta	17	selyemfényű szürke, rózsaszínes árnyalattal
35	Ausztria	Wien–Mauer	geológiai minta	-	sötét mályvaszínű vörös
36	Ausztria	Wien–Mauer	geológiai minta	-	kékesszürke
37	Bakony J2	Szentgál–Tűzköveshegy	geológiai minta	15	testszínű porcelanit
38	Bakony J2	Szentgál–Tűzköveshegy	geológiai minta	9	vörös
39	Bakony J2	Szentgál–Tűzköveshegy	geológiai minta	9	vörös
40	Bakony J2	Szentgál–Tűzköveshegy	geológiai minta	13	vöröses barna
41	„kárpati” (Szlovákia) J3	Arka	régészeti minta	6	sötétvörös (bordó)
42	„kárpati” (Szlovákia) J3	Arka	régészeti minta	6	sötétvörös
43	„kárpati” (Szlovákia) J3	Bodrogkeresztúr	régészeti minta	4	kékesszürke
44	„kárpati” (Szlovákia) J3	Bodrogkeresztúr	régészeti minta	8	kékesszürke darab sötétvörös pereme
45	„kárpati” (Szlovákia) J3	Bodrogkeresztúr	régészeti minta	6	sötétvörös
46	Kővelő	Bodrogkeresztúr	régészeti minta	-	fehér, kaolinites hidrokvarcit
47	Limmokvarcit	Bodrogkeresztúr	régészeti minta	-	kékesfehér, gyengén áttetsző
48	Bakony J2	Csabdi	régészeti minta	10	sötét mustársárga, fe- hér porcelanit fázissal
49	Bakony J2	Csabdi	régészeti minta	10	sötét mustársárga, fehér kortex-szel
50	Bakony J2	Csabdi	régészeti minta	9	vörös
51	Bakony J2	Szentgál–Teleki dűlő	régészeti minta	9	vörös
52	Bakony J2	Szentgál–Teleki dűlő	régészeti minta	9	vörös
53	Bakony J2	Szentgál–Teleki dűlő	régészeti minta	9	vörös, porcelanittal
54	Görögország, Thesszália	Koziakas hegység	geológiai minta	-	sötétvörös
55	Görögország, Thesszália	Koziakas hegység	geológiai minta	-	sötétvörös

kovanyersanyagokban is. A nyersanyagspektrum domináns eleme itt is a radiolarit, különösen annak mustársárga (Úrkút-Eplény típusú) változata. Emellett számos, nehezen azonosítható nyersanyagot is találtunk a leletanyagban. A pattintott kőeszközökről eddig rendelkezésre álló információt BIRÓ (1998) közölte.

A vizsgált szilánkok eddig közöletlen új anyagból származnak (84. VIII. 14–17 jelzettel, leltározatlan, 5. kép 6–8)

48. sz. minta, sötét mustársárga (Úrkút-Eplény típusú) radiolarit, fehér porcelanit fázissal, gerincretusú pengeszerű szilánk (magkőperem) (5/6. kép)

49. sz. minta, sötét mustársárga (Úrkút-Eplény típusú) radiolarit, fehér cortex-szel, mikro-magkő maradék (5/7. kép)

50. sz. minta, vörös (Szentgáli típusú) radiolarit, pattinték (5/8. kép)

Szentgál-Teleki dűlő anyaga Regénye Judit és Biró K. 1996-os ásatásából származik. A Teleki dűlőben feltárt település egyike a szentgáli Tűzköveshegyet gyűrűként körülvevő települési hálózatnak, amely a lengyeli kultúra késői időszakában (Lengyel III) jelent meg a radiolarit bányahely közvetlen környezetében (BIRÓ-REGENYE 1991). A későneolit (inkább már korarézkorra eső) telepek nyilvánvalóan összefüggenek a radiolarit kitermelőhellyel, az eddig bejárt és megásott telepeken mindenütt intenzív kő-megmunkálási tevékenységet tapasztaltunk. A mintegy tíz településből álló hálózatot a késő-lengyeli kultúra műhelytelepeiként azonosítottuk, amelyeknek minden bizonnyal szerepe volt a legjelentősebb magyarországi radiolarit bányahely védelmében és kitermelésében. A leletanyag feldolgozása folyamatban van. A Teleki dűlő anyaga különösen gazdag: alig száz négyzetméteres feltárt felszínen több ezer kőeszköz került elő, ami Magyarországi viszonylatban kiemelkedően gazdagnak mondható. A lelőhelyen talált kőeszközök túlnyomó többsége (90% felett) helyi radiolaritból készült. Az ionnyaláb analitikai vizsgálatokra felhasznált szilánkok adatai: Valamennyi szilánk a 4. szelvény felső rétegből származik.

51. sz. minta, vörös (Szentgáli típusú) radiolarit, pattinték, 6.28 jelzettel (5/9. kép).

52. sz. minta, vörös (Szentgáli típusú) radiolarit, pattinték, 6.31 jelzettel (5/12. kép).

53. sz. minta, vörös, (Szentgáli típusú) radiolarit porcelanittal, pattinték 6.58 jelzettel (5/13. kép).

Eredmények

A vizsgálati eredmények a PIGE (könnyűelemek: F, Li, Al, Na, Si) és a periódusos tábla középső Z $24 < Z < 40$ tartományában PIXE mérési adatokat (Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr) összesítő táblázaton láthatók (3. táblázat). A mért adatok jelentős része ún. „főalkotó”, amelyeket kőzetminták elemzésekor oxidos formában szoktak megadni (Al, Na, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe; 4. táblázat⁵³). A „maradék” már a nyomelemek tartományába esik (F, Li, S, Cl, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr).

A mért elemek közül a Si és a Ca elsősorban a radiolarit „minőségét” jelzi. Minél több a Si (SiO_2) a mintában, annál jobb minőségű, annál „tisztább” a kova: a Ca (CaO_2 , ásványként karbonát, CaCO_3) mennyiségének növekedése általában a gyengébb minőséget jellemzi. Egyes nyomelemek a Si, illetve a Ca tartalommal szoros összefüggésben változnak. Más elemek tipikusan a felszínről hatolhatnak be a mintába, így inkább a betemetési környezetet jellemzik, különösen felszínen történt mérések esetében; ezek tehát korlátozottan használhatók az elkülönítésnél.

Első megközelítésben a vizsgálati eredményeket, matematikai megfontolásból, főként 3 elem alapján vizsgáltuk: Ni, Cu, Zn.⁵⁴ Az eredményeket a Microsoft által kifejlesztett STATISTICA program segítségével értékeltük, cluster analízis segítségével (k-means clustering). Ez a módszer néhány, előre meghatározott csoportba sorolja az eredményeket, úgy, hogy a csoporton belüli különbséget minimalizálja és a csoportok közötti különbséget maximalizálja (6. kép). Négy csoportot különítettünk el a vizsgált elemek alapján, amelyek közül az elsőben a Bécs környéki minták és a Tata típusú radiolaritok estek (12. sz. makroszkópos típus). A második és a negyedik csoport a kárpáti radiolaritokat és a gereszei (19. sz. makroszkópos típus) valamint a görög radiolaritokat tartalmazta. Néhány bakonyi darab is ide került, régészeti és geológiai egyaránt. A harmadik csoport kizárólag bakonyi mintákat tartalmazott, régészeti és geológiai egyaránt.

⁵³ Sajnos, a legnagyobb mennyiségben jelenlevő szilícium viszonylag pontatlanul mérhető mind a PIGE, mind a PIXE módszerrel ami a főalkotók átszámítása után esetenként irreális összesítő értékeket ad (90% alatt: 20, 35, 21, 14, 17, 10,

36, 22, 51, 05, 46 minta, illetve 110% felett: 45, 03, 09, 15, 19, 06, 31, 07, 33, 16, 13. sz. minta).

⁵⁴ ELEKES et al. 2000, 501.

Az értékelés számos problémát vetett fel. Egyrészt, nem használtuk ki a mért elemek jelentős részét. Másrészt, bár több vizsgált minta „helyére”, azaz egy csoportba került, az adatsorok nem értelmezhetőek egyértelműen. Egyelőre nem tudjuk, hogy ez a vizsgált minták sajátosságából, esetleg a mérési és/vagy kiértékelési módszereinkből adódó bizonytalanság, vagy a makroszkópos vizsgálati kategóriákat kell a tapasztalt kémiai összetételbeli csoportokhoz igazítani.

A lelőhely-meghatározási vizsgálatok eredményessége általában a következő tényezőktől függ:

- a vizsgált leletcsoport homogenitása: az egymással összehasonlítható minták azonos kategóriát képviseljenek (radiolaritok egymás közt):
- a vizsgált leletcsoporton belüli jellemző különbségek: van-e a radiolarit lelőhelyek között földrajzilag, kronológiailag megfogható különbség, ami a kémiai összetételben is tükröződik
- az összehasonlító anyag reprezentatív volta: ismerjük-e a felhasznált számba jöhető forrásokat és azon belüli változatokat

A fenti tényezők megléte esetén nyilatkozhatunk arról, hogy az elkülönítés (az adott módszerrel) megvalósítható-e vagy sem. A geokémiai- lag jóval nagyobb különbségeket mutató obszi-

dián lelőhelyek között a lelőhelyekre jellemző kémiai összetétel meghatározásával régóta végeznek származási hely azonosítására szolgáló műszeres vizsgálatokat; ugyanez a radiolaritok terén szinte teljesen kidolgozatlan.

A radiolaritok geokémiájáról általában nagyon kevés adatot találtunk. Főként a modern radiolarit képződés regionális különbségeit vizsgálta MURRAY et al.⁵⁵ cikke: elsősorban az alkalmazott elemzések sokrétűsége és az eredmények prezentálása terén lehet számunkra hasznos.

Hasonló vizsgálatot végzett BUSTILLO⁵⁶ a spanyolországi Betic Cordillerák anyagán, jura időszaki radiolaritokon, szintén a főalkotókat, a kísérő- és nyomelemeket vizsgálva. Az általunk végzett vizsgálatokhoz képest bővebb adatokkal rendelkeztek a nyomelemekről, elsősorban a ritkaföldfémekről (ICP spektroszkópiai vizsgálat adatai).

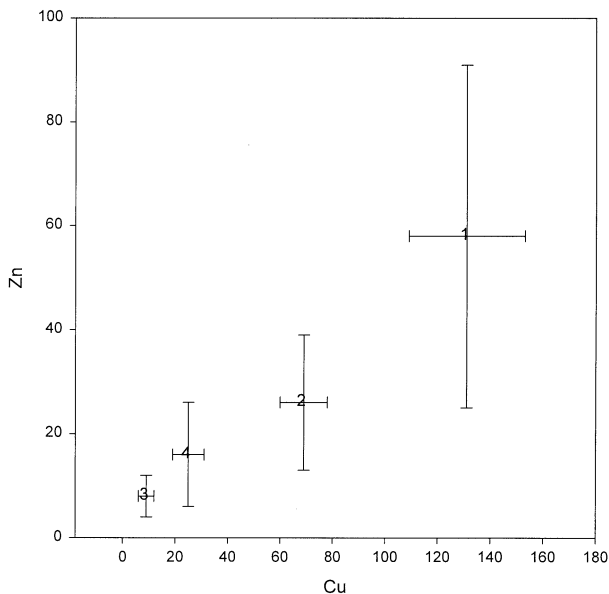
KOZŁOWSKI és munkatársai korai tanulmányában,⁵⁷ jelen munkánkhoz hasonlóan a Kárpát-medence (elsősorban szlovák) illetve a Lengyelország területére eső radiolarit forrásokkal foglalkozik. Sajnos az eredmények félkvantitatívak így közvetlenül nem tudtuk összehasonlítani vizsgálatainkkal.

Következtetések és feladatok

Eredményeink semmiképpen nem jelentik a probléma végső és megnyugtató megoldását. Ehhez sokkal több vizsgálatra van szükség. A továbblépés megkönnyítése érdekében mért eredményeinket grafikusán is szemléltetjük.

A grafikon elkészítéséhez a lelőhelyeket geológiai lelőhelycsoportonként, illetve a makroszkóposan ezekhez sorolt régészeti lelőhelyekkel együtt rendeztük. A mérési adatok alapján jellemezhetjük a radiolarit minták kémiai összetétel-tartományát („range”), amely reményeink szerint elkülöníti a mintákat, forrás szerint, egymástól illetve más nyersanyag típusoktól.

Elsőként a legfontosabb főalkotók (Si, Ca, Al és egyéb összetevők) arányát vizsgáltuk. A fentebb jelzett módszertani probléma miatt⁵⁸ nem a főalkotók összegével, hanem ezeknek 100%-ra átszámolt értékével készült a grafikon (7. kép). Valamennyi minta SiO₂ tartalma meghaladja a 80%-ot, a régészeti mintáké tipikusan a 95%-ot is. Összességében a geológiai mintákban több a kalcium-



6. kép. A vizsgált minták elkülönítése Ni, Cu, Zn tartalom alapján. A keletkezett klaszterekhez kapcsolható minták: (geológiai minták és régészeti minták) 1: 22, 35, 36; 2: 17, 18, 55; 3: 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 23, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 33, 34, 37, 39, 40, 41, 43, 44, 45, 49, 50, 51, 52, 5; 4: 16, 19, 20, 21, 27, 29, 31, 38, 42, 48, 54

Fig. 6. Grouping of the samples investigated on the basis of Ni, Cu, Zn content. Resulting clusters include geological and archaeological samples

⁵⁵ MURRAY et al. 1992, 1897-1913.

⁵⁶ BUSTILLO-BUSTILLO 1997, 661-370.

⁵⁷ KOZŁOWSKI et al. 1981, 171-210.

⁵⁸ Lásd 4. jegyzet.

3. táblázat

Mérési eredmények: a radiolarit minták kémiai összetétele (ppm)

Minta- szám	Mért elemek									
	F	Li	Al	Na	Si	P	S	Cl	K	Ca
1	120	23	6300	350	480000	1600	160	1100	2900	430
2	76	10	4100	320	460000	1600	160	120	1000	100
3	120	25	7700	440	460000	1600	160	200	1800	720
4	120	12	6800	710	470000	1600	160	210	1900	570
5	73	18	5400	420	460000	1600	160	120	1200	420
6	150	27	8000	760	460000	1600	160	200	800	1900
7	94	14	5200	900	480000	6100	160	120	1200	11000
8	80	14	4400	350	470000	1600	160	120	1400	330
9	83	21	5100	540	480000	1600	160	400	1000	3400
10	97	22	7000	1100	460000	1600	160	260	1100	11000
11	92	24	6100	630	460000	1600	160	1600	1200	16000
12	69	16	3900	690	460000	1600	160	1440	900	3800
13	73	14	3900	800	440000	1600	160	800	1500	17000
14	76	25	5200	660	450000	2600	260	1100	1200	24000
15	150	28	7200	1300	370000	1600	160	1400	3100	4900
16	160	14	6300	520	460000	1600	160	120	4300	7500
17	340	40	15000	980	370000	4400	510	2800	5800	51000
18	120	43	8500	680	450000	1600	160	4200	2100	6300
19	80	22	5400	510	410000	1600	160	490	1300	2700
20	76	22	6600	800	470000	1600	540	9700	9100	1800
21	70	22	6100	510	460000	1600	160	3100	2900	540
22	210	45	6900	610	460000	2300	160	920	4100	38000
23	95	13	6400	950	440000	1600	160	7100	3300	20000
24	110	11	4600	480	450000	1600	160	190	1000	1700
25	120	28	4800	380	440000	1600	160	490	1100	20000
26	120	33	6600	750	440000	1600	160	710	1500	67000
27	200	58	15000	1100	410000	1600	160	2800	2700	1300
28	120	40	7100	910	480000	1600	160	270	900	790
29	110	26	4800	540	470000	1600	230	3100	2600	1600
30	76	29	7100	1000	450000	1600	160	250	1900	1000
31	96	12	6900	940	470000	1600	160	200	1400	1200
32	66	16	4900	560	460000	1600	160	120	1200	14000
33	170	47	12000	1300	440000	1600	160	120	2400	1300
34	87	29	6600	1000	450000	1600	160	120	1400	6100
35	360	49	20000	920	390000	1600	160	2700	5500	1300
36	190	70	16000	520	440000	1600	120	1100	4600	13000
37	¹ n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1600	160	200	2700	1300
38	100	17	7500	730	450000	1600	160	520	2500	830
39	77	21	5800	530	450000	1600	160	4100	1400	600
40	89	10	5900	710	470000	1600	160	530	1300	600
41	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	1600	160	180	5400	400
42	99	38	8300	690	460000	1600	310	190	3000	610
43	180	170	34000	1200	400000	1600	160	240	2300	670
44	89	69	8000	690	450000	1600	160	380	1800	340
45	120	57	12000	1600	460000	1600	160	2200	2800	1100
46	200	180	37000	930	400000	1600	160	3600	35000	1900
47	64	10	3400	200	460000	1600	160	2400	400	1400
48	77	9	5300	610	460000	1600	170	3600	1700	2500
49	56	11	4100	290	470000	1600	160	840	1000	360
50	160	10	7900	450	440000	1600	190	220	1400	1200
51	93	9	7900	620	460000	1600	160	2800	3500	1300
52	88	15	6200	570	460000	1600	160	880	1800	790
53	87	17	6100	600	470000	1600	160	560	2500	1000
54	110	33	10000	860	460000	1600	160	180	3300	7000
55	180	50	15000	1200	440000	1600	160	1100	2800	1200

¹n.a.: nem mért; a kimutatási határt *dőlt betűvel* jelöltük azoknál a mintáknál, ahol ezt az értéket nem érte el a mért koncentráció.

Mért elemek													
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y	Zr
240	42	20	69	2500	12	4,8	16,6	9	2,5	9,4	19	7	15
36	26	20	51	740	12	5	6,7	3,7	2,5	5	5	7	8
55	26	20	320	1400	17	6,8	12,5	13	2,5	5	10	7	8
80	26	20	20	2400	12	5	8	7,7	5	5	8,3	7	8
120	32	20	30	2000	16	5	9	4,1	2,5	6,4	17	7	8
180	68	56	2000	2500	12	12	9,1	8,5	9,5	5	7,7	7	8
30	86	170	42	410	12	5,5	7,1	3,9	2,5	5	15	40	8
30	36	20	78	1700	12	5	11	8,5	4	8,3	5	7	8
30	26	20	20	1800	12	5	5,1	3,3	2,5	5	16	7	8
330	77	4300	57	6500	12	5	13	4,7	2,5	5	11	7	8
30	99	200	41	890	14	5	6,3	5,3	2,5	5	23	7	8
37	26	20	20	540	12	5	5,7	4	2,5	5	9	7	8
120	75	100	20	700	12	5	3,4	3,3	2,5	5	5	7	8
46	28	58	88	720	16	7	6,4	6,3	4,5	5	12	7	8
320	26	43	20	500	12	5	4,3	3,3	2,5	6,7	15	7	8
98	47	52	20	2800	23	12	19	9,2	2,5	10	30	10	8
370	53	110	950	7500	78	66	79	41	2,5	27	58	25	8
140	26	22	69	5200	12	5	67	17	2,5	11	31	27	8
75	27	22	27	1900	12	6,8	29	8,4	2,5	5	15	7	8
670	72	33	1300	14000	70	35	28	38	30	42	12	7	8
260	26	20	210	1700	31	19	18	17	4,5	8,6	15	7	8
900	150	270	1600	4900	500	190	140	42	16	9,2	44	7	8
750	44	38	134	2100	12	5	9	11	2,5	5	36	14	8
75	26	20	20	480	12	6,1	6,8	12	2,5	5	28	7	8
30	51	110	93	410	12	6,6	5,5	10	2,5	5	27	7,6	8
30	170	520	160	2700	12	5	5,2	9,3	2,5	5	75	7	8
250	37	27	20	11000	12	5	33	33	2,5	22	47	65	8
49	26	20	20	440	12	5	7,9	3,3	2,5	5	31	7	8
260	90	110	20	4900	12	5	23	12	7,2	5	42	7	8
97	26	28	20	3000	12	5	6,8	16	4,1	5	26	7	8
47	26	20	20	850	12	6,4	25	5,7	3,7	5	33	7	8
30	26	70	83	1700	18	6,9	10	8,1	2,5	5	51	7	8
170	26	20	20	1100	17	5	5,3	5	2,5	10	61	7	8
56	26	46	32	640	12	5	8,9	4,1	2,5	5	47	7	8
440	81	35	69	21000	100	100	149	96	2,5	61	15	87	8
430	31	620	630	15000	83	86	107	35	12	43	37	73	8
180	36	20	230	2200	12	5	12	9,2	2,5	5	6,2	9,7	8
480	26	20	48	1700	12	5	23	13	2,5	5	29	7	8
60	24	20	73	1600	12	5	15	10	2,5	5	34	7	8
63	26	20	130	5000	12	5	13	10	2,5	5	31	7	8
340	45	20	26	11000	12	5	5	7,6	2,5	27	23	21	8
330	50	20	77	6300	12	5	19	14	5,2	13	46	23	8
540	30	20	20	610	12	5	7,7	7,5	5,1	6,5	28	7	8
86	26	20	20	790	12	5	9,6	3,3	2,5	7,2	27	7	8
420	26	20	63	13000	12	5	13	9,8	6,2	22	42	32	8
590	110	37	74	5300	12	5	45	32	9,2	120	19	40	43
30	68	51	20	100	12	5	4,4	4,6	20	5	5	7	8
120	95	2300	130	7300	12	5	21	12	2,5	5	32	7	8
40	26	48	97	1000	12	5,1	10	9,3	2,5	5	54	7	8
52	26	20	20	2000	12	5	12	16	2,5	5	28	7	8
190	26	20	63	3400	12	5	12	20	3	7,3	6,5	27	8
92	33	20	20	1900	12	5	8,2	7,1	2,5	7,8	10	7	8
130	43	20	20	1900	12	5	8,2	7,1	2,5	7,8	10	7	8
640	26	20	91	5100	40	5	34	11	2,5	9,5	83	7	8
240	26	20	31	2900	31	7,8	61	19	3,4	12	27	14	8

4. táblázat

Mérési eredmények: a radiolarit minták kémiai összetétele. Főalkotók százalékos megoszlása (oxidos formában)

Mintaszám	Régió	Lelőhely	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Total wt%
01 KARS1 NEW33	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	90,8	0,05	1,19	0,04	0,34	0,03	0,008	0,35	<0,36	93,26
02 KARS1	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	100,5	0,01	0,77	0,04	0,11	0,006	0,006	0,10	<0,36	101,93
03 KARS2	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	108,2	0,10	1,44	0,05	0,21	0,009	0,041	0,20	<0,36	110,66
04 KARS3	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	97,9	0,07	1,28	0,09	0,22	0,01	0,002	0,33	<0,36	100,33
05 KARS4	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	85,5	0,05	1,02	0,05	0,14	0,02	0,003	0,28	<0,36	87,45
06 KARS5	Bakony J2	Városlőd-Savónölgy	111,8	0,26	1,50	0,10	0,10	0,02	0,254	0,35	<0,36	114,83
07 KARS6 porc	Bakony J2	Szentgál-Tűzköveshegy	112,9	1,59	0,97	0,12	0,14	0,005	0,005	0,05	1,38	117,22
08 KARS6 vörös	Bakony J2	Szentgál-Tűzköveshegy	104,1	0,04	0,83	0,04	0,17	0,005	0,010	0,24	<0,36	105,86
09 KARS7	Bakony J2	Hárskút-Édesvízmajor	108,6	0,47	0,97	0,07	0,12	0,005	0,002	0,25	<0,36	110,91
10 KARS8	Bakony J2	Hárskút-Édesvízmajor	79,0	1,54	1,32	0,14	0,12	0,05	0,007	0,93	<0,36	83,56
11 KARS10	Bakony J2	Bakonycsernye-Tűzkövesárok	93	2,18	1,14	0,08	0,14	0,005	0,005	0,12	<0,36	97,05
12 KARS11	Bakony J2	Bakonycsernye-Tűzkövesárok	89,3	0,52	0,73	0,09	0,10	0,006	0,002	0,07	<0,36	91,26
13 KARS12	Bakony J1	Lókút-Hosszú árok felső rész	129,6	2,3	0,73	0,10	0,18	0,01	0,002	0,09	<0,36	133,52
14 KARS13	Bakony K1	Sümeg-Mogyorósdomb	76,8	3,41	0,97	0,08	0,14	0,007	0,011	0,10	0,58	82,14
15 KARS14	Bakony K1	Sümeg-Mogyorósdomb	110,3	0,68	1,35	0,16	0,36	0,05	0,002	0,07	<0,36	113,42
16 KARS15	Gerecse	Agostyán-Lőtér	115,0	1,04	1,18	0,07	0,51	0,01	0,002	0,40	<0,36	118,68
17 KARS16	Gerecse	Lábatlan-Tölgyhát	69,7	7,20	2,90	0,13	0,69	0,06	0,122	1,07	1,0	82,97
18 KARS17	Gerecse	Lábatlan-Tölgyhát	87,3	0,87	1,60	0,09	0,24	0,02	0,008	0,74	<0,36	91,32
19 KARS18	Gerecse	Lábatlan-Vöröskőbánya	112,5	0,37	1,02	0,06	0,15	0,01	0,003	0,27	<0,36	114,63
20 KARS19	Gerecse	Lábatlan-Pisznice tető	61,8	0,25	1,24	0,10	1,09	0,11	0,168	1,94	<0,36	67,14
21 KARS20	Gerecse	Lábatlan-Pisznice tető	79,6	0,07	1,14	0,06	0,34	0,04	0,026	0,24	<0,36	81,92
22 KARS23	Gerecse ?	Tata-Kálváriadomb	76,0	5,32	1,29	0,08	0,49	0,15	0,201	0,70	0,52	84,84
23 KARS24	Mecsek	Kisújbánya-Kistuft	98,2	2,80	1,21	0,12	0,39	0,12	0,017	0,29	<0,36	103,60
24 KARS25	Mecsek	Kisújbánya-Márévári völgyfő	101,3	0,23	0,87	0,06	0,11	0,01	0,002	0,06	<0,36	103,10
25 KARS26	Mecsek	Hosszúhetény-Csengő hegy	101,3	2,73	0,89	0,05	0,12	0,005	0,012	0,05	<0,36	105,60
26 KARS27 2 vörös	Mecsek	Hosszúhetény-Csengő hegy	96,8	9,40	1,25	0,10	0,18	0,005	0,020	0,37	<0,36	108,57

27 KARS30, 1 kék	kárpáti rad.	Trencinska Bohuslavice	86,7	0,11	13,4	1,23	0,10	0,008	0,002	0,06	<0,36	102,16
28 KARS30, 2 zöld	kárpáti rad.	Trencinska Bohuslavice	97,5	0,22	0,89	0,07	0,31	0,04	0,002	0,70	<0,36	100,12
29 KARS29	kárpáti rad.	Trencinska Bohuslavice	90,4	0,18	2,76	0,14	0,32	0,04	0,002	1,51	<0,36	95,83
30 L 97/308 Z-3	Mecsek ?	Zengővárkony	99,8	0,14	1,34	0,14	0,22	0,01	0,002	0,42	<0,36	102,51
31 L 97/308 Z-4	Mecsek ?	Zengővárkony	113,3	0,17	1,31	0,12	0,16	0,007	0,002	0,12	<0,36	115,63
32 L 97/308 Z-5	Mecsek ?	Zengővárkony	95,3	2,00	9,20	0,75	0,14	0,005	0,010	0,24	<0,36	108,09
33 L 97/308 Z-7	Mecsek ?	Zengővárkony	114,4	0,17	2,32	0,16	0,29	0,02	0,002	0,15	<0,36	117,93
34 L 97/308 Z-9	Mecsek ?	Zengővárkony	97,5	0,85	1,24	0,13	0,16	0,009	0,004	0,09	<0,36	100,37
35 Wien-Mau bordó	Wien-Mau kék	Wien-Mau kék	68,7	0,18	3,72	0,12	0,66	0,07	0,008	2,97	<0,36	76,88
36 Wien-Mau kék	Wien-Mau kék	Wien-Mau kék	75,7	1,84	3,06	0,06	0,55	0,07	0,081	2,10	<0,36	83,91
38 Szent-Tuzk 2	Bakony J2	Szentgál-Túzköveshegy	88,9	0,11	1,41	0,09	0,30	0,07	0,006	0,24	<0,36	91,62
39 Szent-Tuzk 3	Bakony J2	Szentgál-Túzköveshegy	89,9	0,08	1,09	0,07	0,17	0,01	0,009	0,23	<0,36	91,95
40 SzentTuzk 4	Bakony J2	Szentgál-Túzköveshegy	92,2	0,08	1,11	0,09	0,15	0,01	0,016	0,71	<0,36	94,80
42 Arka 63/215 2	kárpáti rad.?	Arka	96,1	0,08	1,57	0,09	0,36	0,05	0,009	0,90	<0,36	99,56
43 Bodrogk 1	kárpáti rad.?	Bodrogkeresztúr	99,7	0,09	6,39	0,15	0,27	0,09	0,002	0,08	<0,36	107,25
44 Bodrogk 2	kárpáti rad.?	Bodrogkeresztúr	100,8	0,04	1,51	0,09	0,21	0,01	0,002	0,11	<0,36	103,23
45 Bodrogk 3	kárpáti rad.?	Bodrogkeresztúr	105,3	0,15	2,19	0,21	0,33	0,06	0,008	1,91	<0,36	110,58
46 Bodrogk 4	kővelő	Bodrogkeresztúr	76,6	0,25	6,91	0,12	4,20	0,09	0,009	0,75	<0,36	89,39
47 Bodrogk 5	limnokvarcit	Bodrogkeresztúr	101,9	0,19	0,64	0,02	0,04	0,005	0,002	0,01	<0,36	103,25
48 Csabdi-Teli 1	Bakony J2 ?	Csabdi	88,7	0,35	0,99	0,08	0,20	0,02	0,016	1,03	<0,36	91,79
49 Csabdi-Teli 2	Bakony J2 ?	Csabdi	98,1	0,05	0,77	0,03	0,11	0,006	0,012	0,14	<0,36	99,70
50 Csabdi-Teli 3	Bakony J2 ?	Csabdi	97,7	0,16	1,48	0,06	0,16	0,008	0,002	0,28	<0,36	100,25
51 Szent-Tele 6.28	Bakony J2 ?	Szentgál-Teleki dűlő	83,2	0,18	1,48	0,08	0,42	0,03	0,008	0,47	<0,36	86,34
52 Szent-Tele 6.31	Bakony J2 ?	Szentgál-Teleki dűlő	95,3	0,11	1,17	0,07	0,21	0,01	0,002	0,26	<0,36	97,58
53 Szent-Tele 6.58	Bakony J2 ?	Szentgál-Teleki dűlő	100,7	0,14	1,15	0,08	0,29	0,02	0,002	0,26	<0,36	103,04
54 Koziakas, Thess	Koziakas, Thessalia	Koziakas, Thessalia	95,6	0,97	1,91	0,11	0,39	0,10	0,011	0,72	<0,36	100,22
55 Koziakas, Thess	Koziakas, Thessalia	Koziakas, Thessalia	99,0	0,16	2,82	0,15	0,33	0,03	0,004	0,41	<0,36	103,33

oxid. A kárpáti radiolarit mintákban – a geológia mintákban is – viszonylag kevés, és jellemzően több az alumínium-oxid. Az összehasonlításra elemzett kővelő minta értékei a nagyobb alumíniumtartalmú („kárpáti radiolarit” jellegű) radiolarit mintákra hasonlítanak, a vizsgált limnokvarcit feltűnően tiszta szilícium-oxid, az összes vizsgált minta közül legmagasabb arányban.

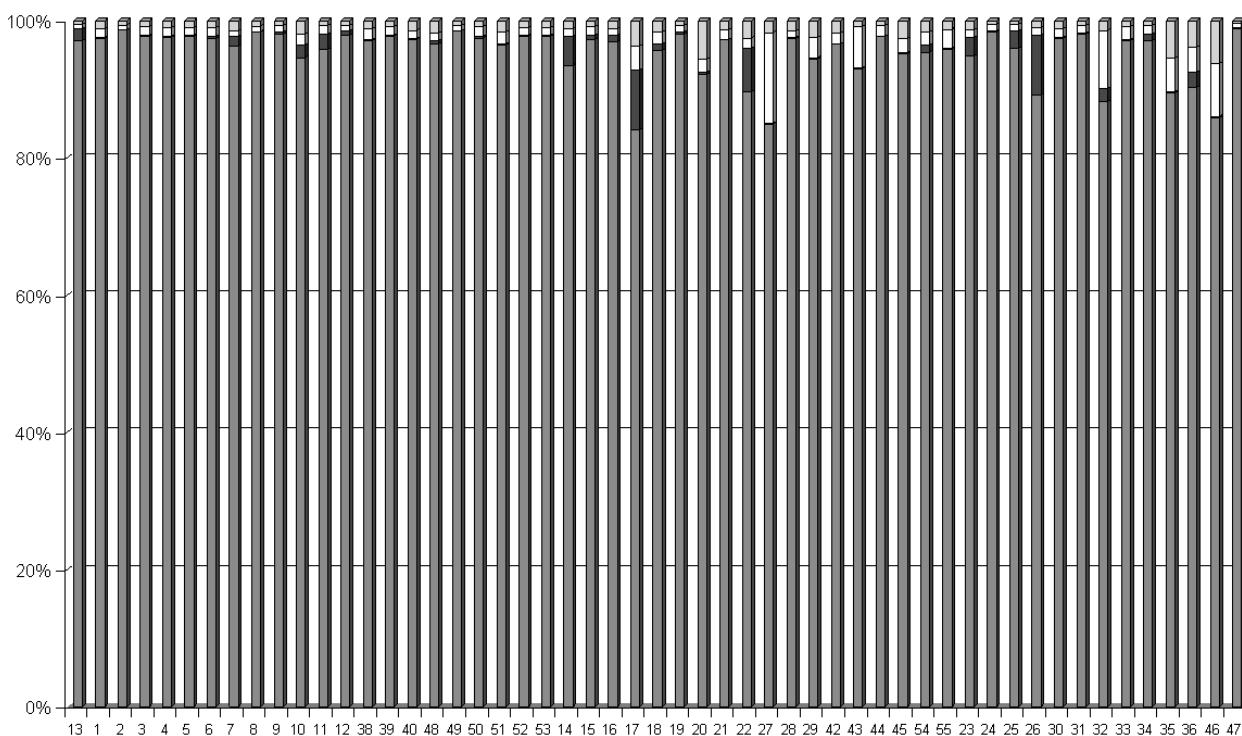
A következőkben a további főalkotók százalékos megoszlását vizsgáltuk részletesen, immár a tényleges (oxidos formában átszámolt) adatok szerint. A 8. kép az alkáliák (Na_2O és K_2O), a 9. kép a mangán és a vas (MnO , Fe_2O_3), a 10. kép a titánium és a foszfor oxid (TiO_2 , P_2O_5) százalékos megoszlását mutatja, ismét a nyersanyag-forrás csoportok szerinti csoportosításban.

A nátrium megoszlás a vizsgált mintákban egységesen alacsony, tipikusan 0,2% alatt, két kiugró értékkel: 27., ill. 32. sz. minta. A bakonyi és a gerescei minták egységesen alacsonyabb Na tartalmúak, az eltérés azonban nem szignifikáns. A káliumtartalom a bakonyi és a mecseki radiolaritokban a legalacsonyabb (jellemzően 0,3% alatt), a gerescei és Bécs környéki mintákban jellemzően több. A káliumtartalom kiugróan ma-

gas értéke jól elkülöníti a kővelő mintát, ami természetes is, hiszen tudjuk, hogy ez a kovakőzet a kaolinit előfordulásokkal összefüggésben jelenik meg. Az összehasonlított limnokvarcit minta alkália tartalma ismét a legalacsonyabb a vizsgált minták között.

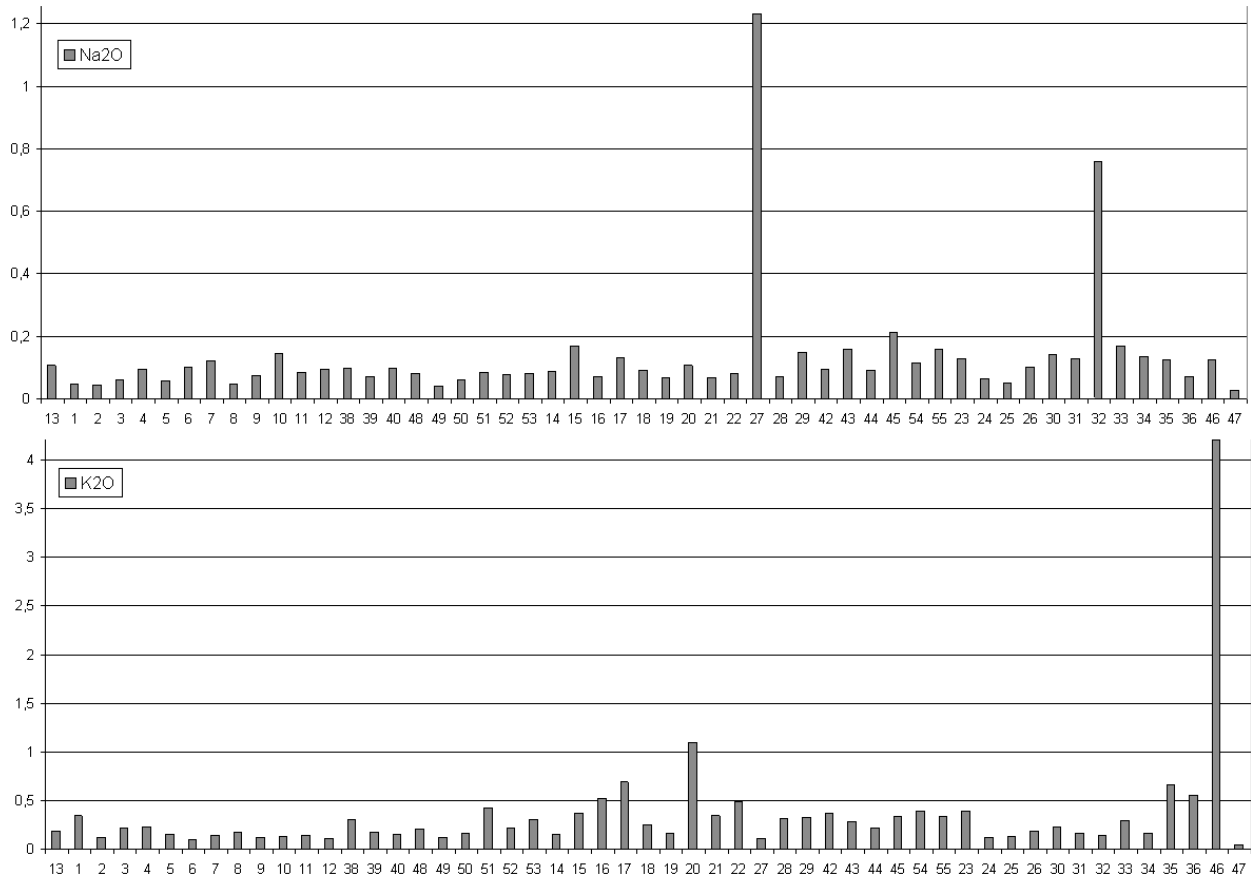
A mangán-oxid tartalom egyes radiolarit mintákban kiugróan magas lehet (6. minta), esetenként makroszkóposan is észlelhetően feldúsul, fekete dendrites mintákat alkotva. A gerescei és Bécs környéki minták Mn tartalma általában magasabb, ebből azonban nem vonhatunk le meszesemenő következtetéseket.

A vas különböző oxidjai nagyon fontosak a radiolaritok megjelenésének, színének szempontjából. Viszonylag kevés és egyenetlen mennyiségben vannak jelen, jellemzően 0,5% alatt. A gerescei és Bécs környéki minták vastartalma jellemzően magas: különösen a Wien-Mauer-i radiolaritok 2%-ot is elérő vastartalma lehet igéretes elkülönítő bélyeg. Az összehasonlításra vizsgált hidrotermális és limnikus kovakőzet minták (kővelő, limnokvarcit) nem térnek el jellemzően a radiolaritok mért adataitól, azonban inkább az alacsony tartományba esnek.



7. kép. A vizsgált minták főalkotó összetétele, 100%-ra átszámolva. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO és egyéb összetevők: Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Geresce GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 7. Main components of the samples investigated, calculated for 100%. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO and other constituents



8. kép. A vizsgált minták főalkotó összetétele (%), Na₂O, K₂O. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 8. Main element composition of the investigated samples (%), Na₂O, K₂O.

A titánium oxid adatok meglehetősen nagy szórást mutatnak, elkülönítésre nem tűnnek alkalmasnak. A foszfortartalom többnyire a módszer kimutatási határa alatt volt, a szórványos feldúsulások (7, 17 minta) nem értelmezhetőek az elkülönítés szempontjából.

A főalkotók után a mért nyomelemeket vettük sorra. A 11. képen a fluor, lítium és vanádium, a 12. képen a króm, kobalt és nikkelt, a 13. képen a réz, cink és arzén, a 14. képen a rubidium, stroncium és az ittrium megoszlás adatait mutatjuk be.

A fluor megoszlás egységesen alacsony, jellemzően 200 ppm alatt van. Kiugró érték a 27. sz. minta.

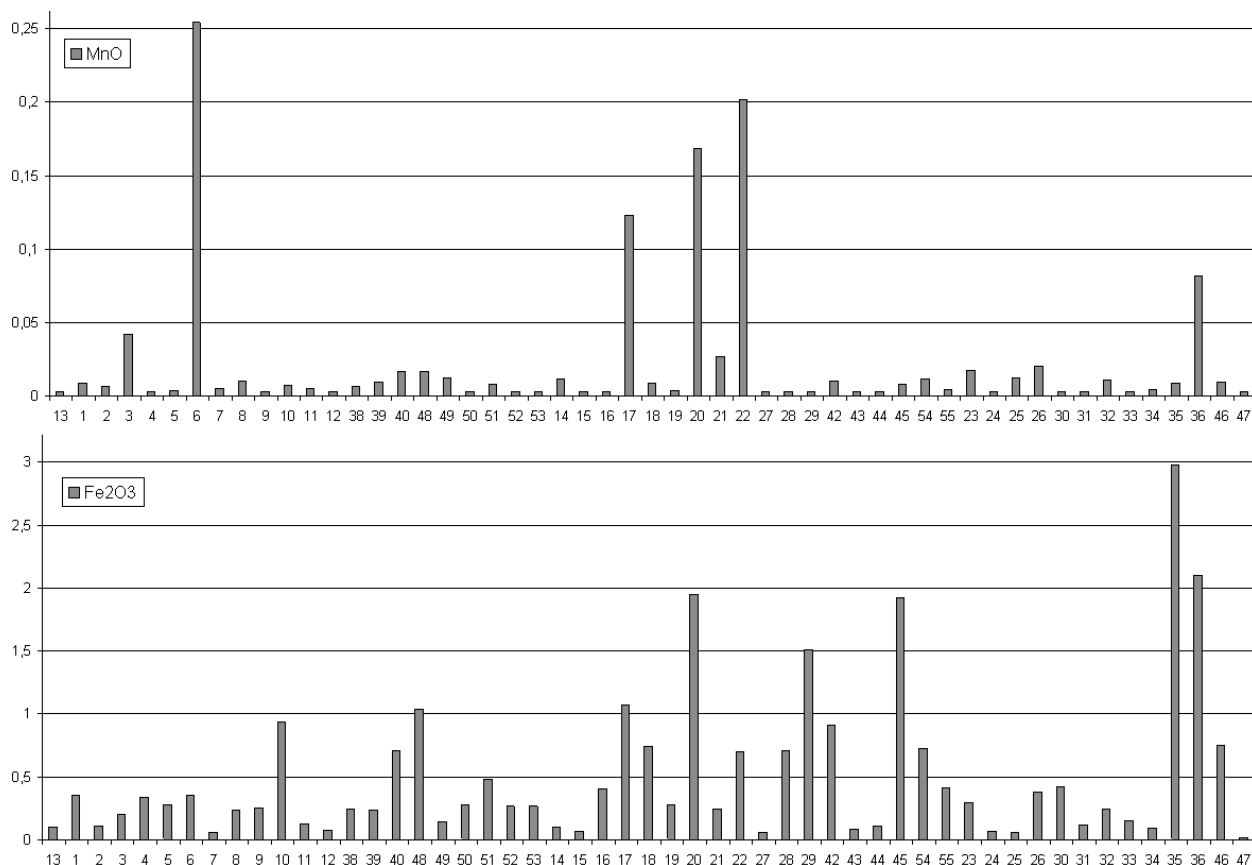
A lítium adatok érdekesebbnek tűnnek az elkülönítés szempontjából: a bakonyi radiolaritok jellemzően alacsonyabb lítiumtartalmúak, mint a többi. A 27. sz. minta megint kimagaslóan nagy értéket mutatott.

A vanádium értékek tipikusan a kimutatási határ körül voltak, elkülönítési lehetőséget a mért adatok alapján nem látunk.

A króm értékek többnyire a kimutatási határ alatt voltak, néhány kiugró értékkel (10, 48. sz. minta). A mért adatok alapján elkülönítésre nem látunk lehetőséget.

A kobalt értékek hasonlóképpen alacsonyak és többnyire a kimutatási határ alá estek; a kobaltban gazdagabb gerecsei, görög és bécs-környéki radiolaritok alapján azonban a kobalt jó elkülönítő bélyegnek tűnik. A bakonyi, kárpáti és a mecseki radiolaritok ezekhez képest lényegesen kevesebb kobaltot tartalmaznak.

A nikkelt adatok hasonlóképpen jó elkülönítőnek tűnnek: ezt már korábbi munkánkban is megállapítottuk. A gerecsei és Bécs-környéki radiolaritok nikkelt tartalma jellemzően magasabb, bár ez nem minden esetben igaz (pl., 18., 19. sz. gerecsei minta alacsonyabb Ni tartalma).



9. kép. A vizsgált minták főalkotó összetétele (%), MnO, Fe₂O₃. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziaakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 9. Main element composition of the investigated samples (%), MnO, Fe₂O₃

A bakonyi, kárpáti és mecseki radiolaritok nikeltartalma jellemzően a kimutatási határ alatt és környékén mozog.

Jól mérhető és jellemző a réztartalom. A réz értékeket elkülönítésre a 6. képen is felhasználtuk (Cu/Zn megoszlás). A bakonyi és mecseki minták réztartalma jellemzően alacsony, a Bécs környéki és gerecsei mintáké jellemzően magas.

Hasonlóképpen, a Zn is hasznosnak bizonyult az elkülönítésben, különösen a Bécs környéki minták cink értékei emelkednek ki a vizsgált radiolaritok közül. Viszonylag magas a gerecsei minták cinktartalma, míg a bakonyi radiolaritok egyenesen alacsony Zn tartalommal jellemezhetők.

Az arzén többnyire a kimutatási határ alatt és körül volt: magasabbnak tűnik a gerecsei, kárpáti és Bécs környéki lelőhelyek radiolaritjainak arzéntartalma és jellemzően magas a két hidrotermális-limnikus kovaféleség arzéntartalma is.

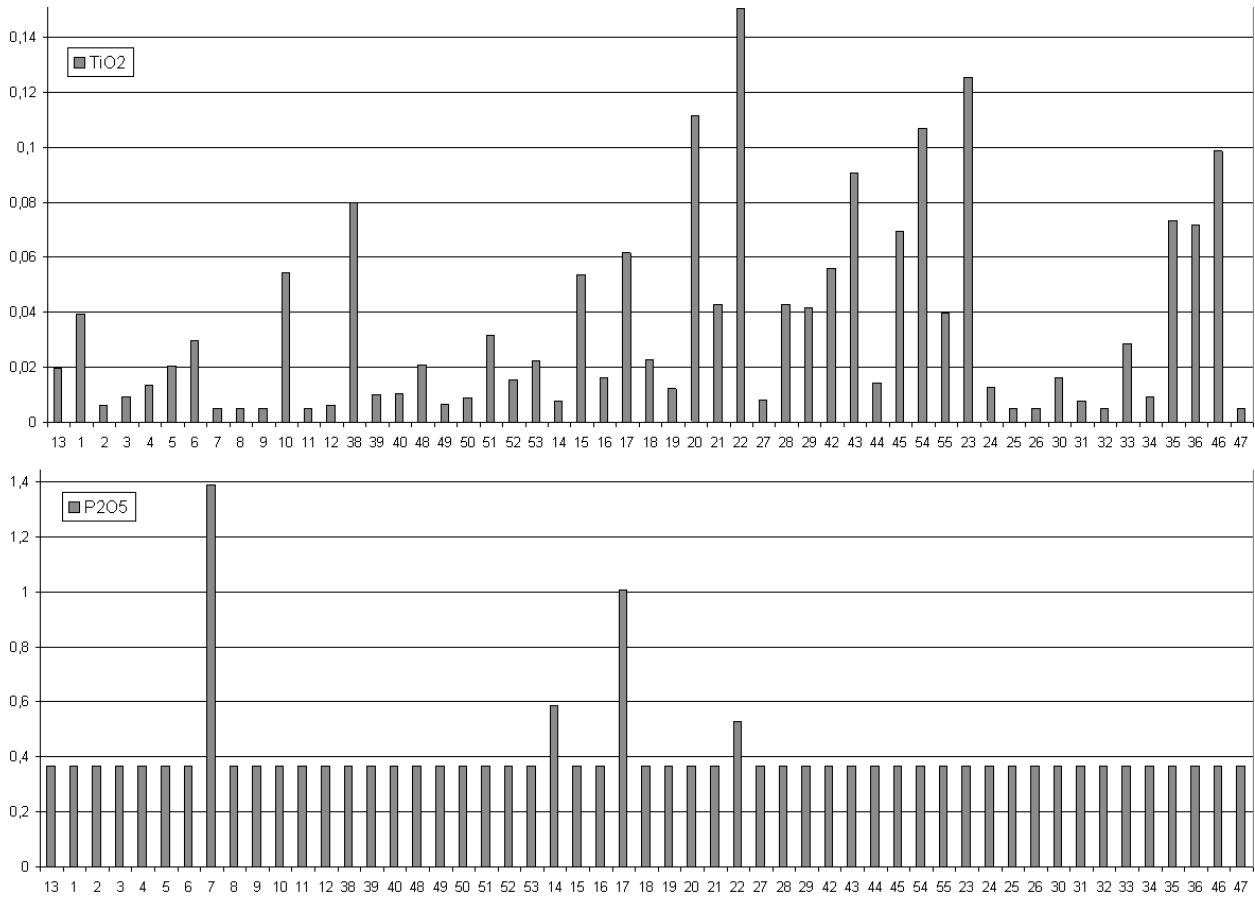
A rubidiumtartalom jellemzően a kimutatási

határ körül mozog: magasabb Rb értékeket figyelhetünk meg a gerecsei, némileg a kárpáti és főként a Bécs környéki radiolaritok esetében. A kővelő minta kiemelkedően magas Rb tartalmú.

A Sr megoszlás a csoportokon belül is meglehetősen egyenetlen, a bakonyi minták körében alacsonyabb, a kárpáti és mecseki minták körében jellemzően magasabbnak tűnik.

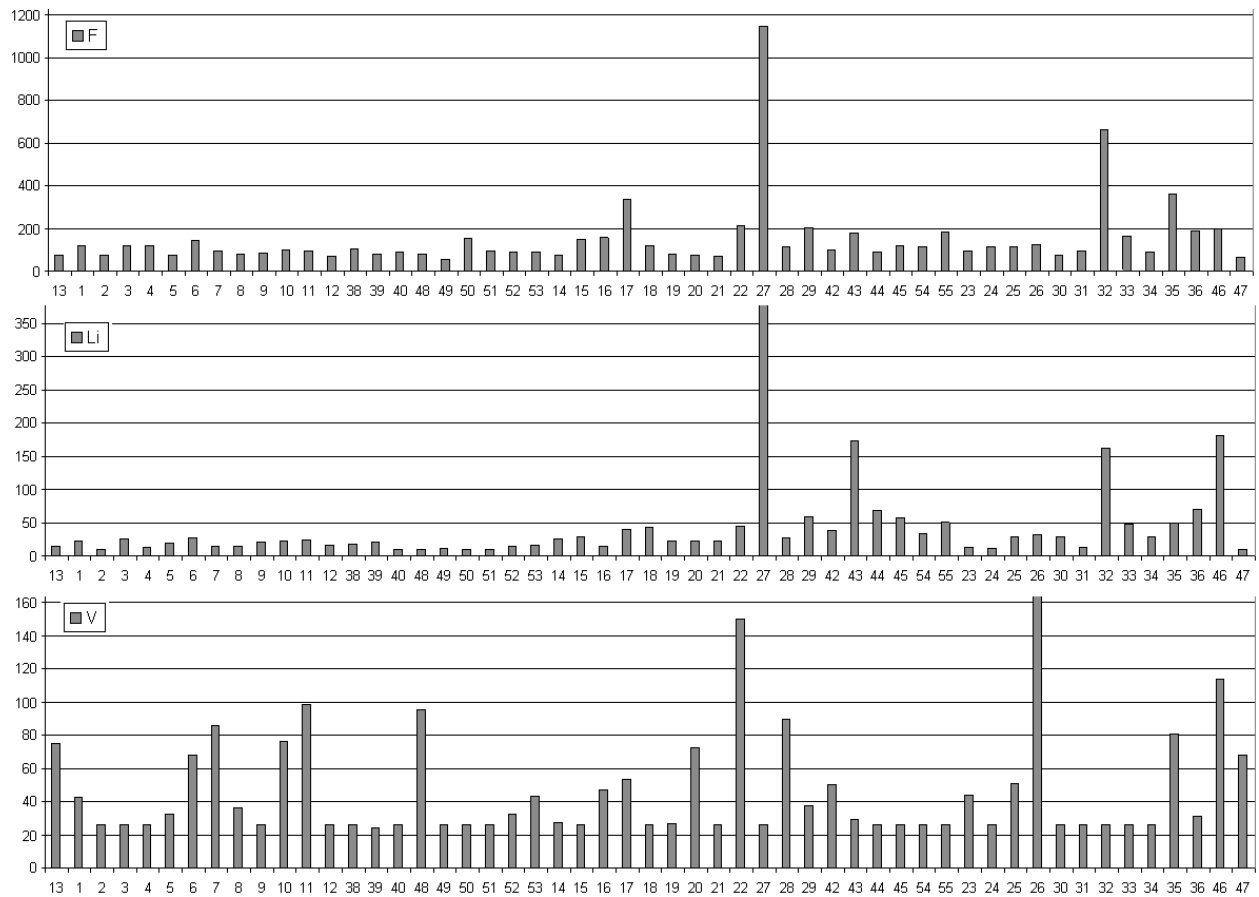
Az itriumtartalom többnyire a kimutatási határ alatt maradt. Kiemelkedő értékeket a Bécs környéki radiolaritok esetében tapasztaltunk, a kárpáti és gerecsei radiolaritok esetében valószínűleg magasabb, mint a bakonyi és mecseki radiolaritok körében.

Vizsgálataink alapadatoknak tekinthetők, amelyek fontos lépéseket jelentenek a radiolaritok objektívebb elkülöníthetősége irányába. További, nagy sorozatokban mért vizsgálatok, egyes elemek esetében a kimutatási határ alatti tartomány pontosabb mérése szükséges a radiolaritok megnyugtató elkülönítéséhez.



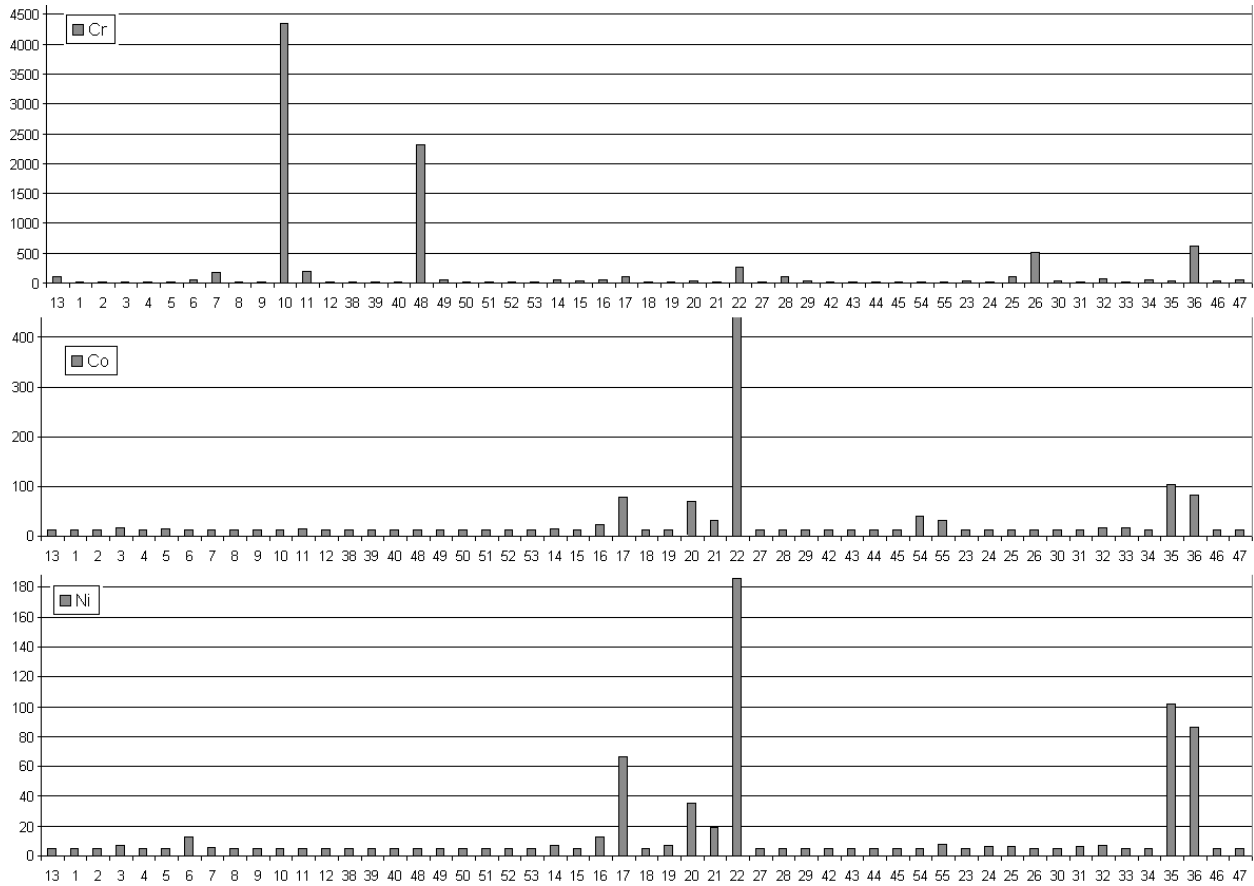
10. kép. A vizsgált minták főalkotó összetétele (%), TiO₂, P₂O₅. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziaakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 10. Main element composition of the investigated samples (%), TiO₂, P₂O₅



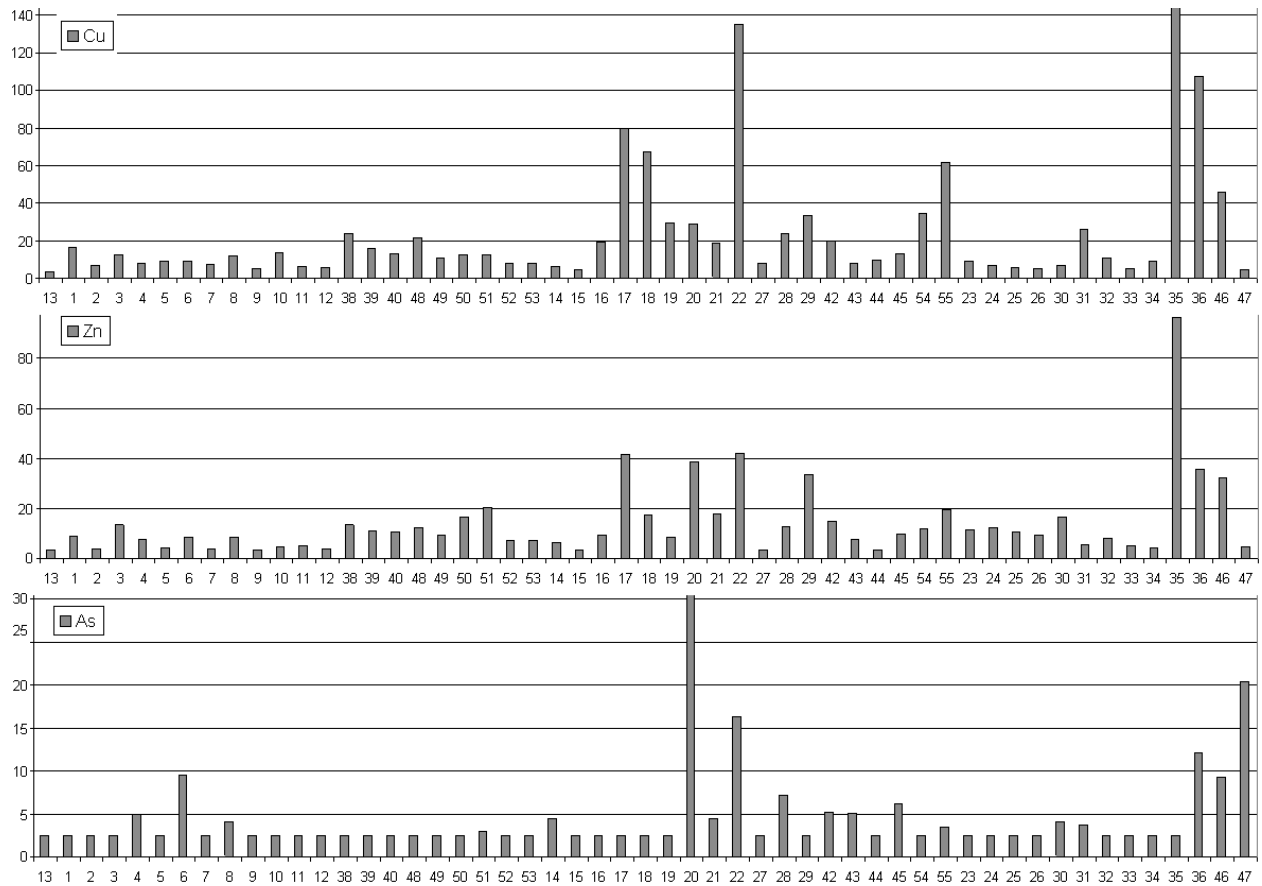
11. kép. A vizsgált minták nyomelem tartalma (ppm), F, Li, V. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 11. Trace element composition of the samples investigated (ppm), F, Li, V



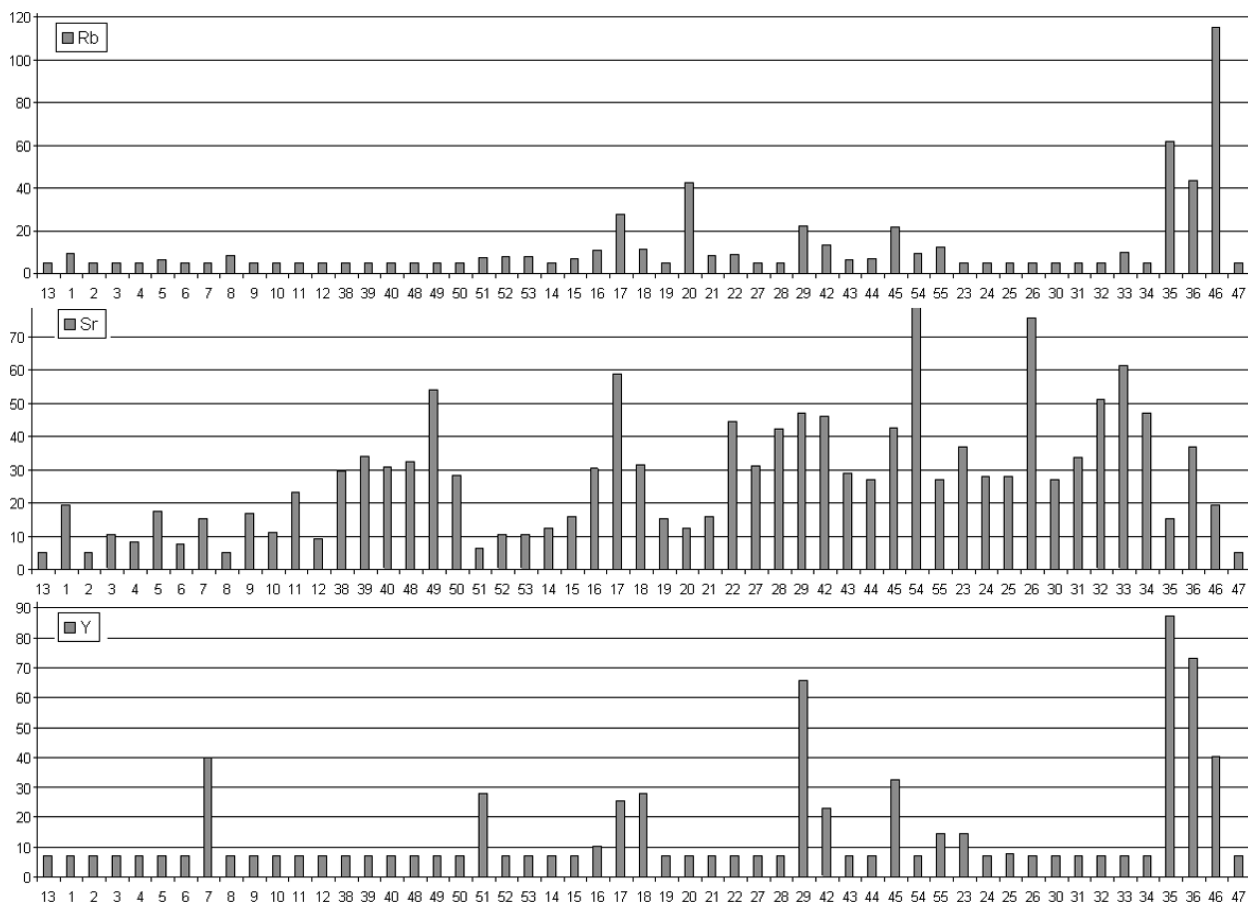
12. kép. A vizsgált minták nyomelem tartalma (ppm), Cr, Co, Ni. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziaakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 12. Trace element composition of the samples investigated (ppm), Cr, Co, Ni



13. kép. A vizsgált minták nyomelem tartalma (ppm), Cu, Zn, As. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogkeresztúr RL kővelő 46; Bodrogkeresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 13. Trace element composition of the samples investigated (ppm), Cu, Zn, As



14. kép. A vizsgált minták nyomelem tartalma (ppm), Rb, Sr, Y. Bakony J1 GL 13; Bakony J2 GL 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 38, 39, 40; Bakony J2 RL 48, 49, 50, 51, 52, 53; Bakony K1 GL 14, 15; Gerecse GL 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22; Kárpáti radiolarit GL 27, 28, 29; Kárpáti radiolarit RL 42, 43, 44, 45; Koziakas, Thessalia GL 54, 55; Mecsek GL 23, 24, 25, 26; Mecsek RL 30, 31, 32, 33, 34; Wien-Mauer GL 35, 36; Bodrogresztúr RL kővelő 46; Bodrogresztúr RL limnokvarcit 47

Fig. 14. Trace element composition of the samples investigated (ppm), Rb, Sr, Y

IRODALOM

Webhelyek:

<http://www.earthref.org/germ/>

<http://www.webelements.com>

ANDERSON, J.-MADSEN, TH.-SCOLLAR, I. eds.

1993 *Computer Applications in Archaeology*. 1992 meeting, Aarhus.

ANTONI, J.

1982 *Őskori elődeink Csabdiiban* (Our prehistoric ancestors in Csabdi). Régészeti kutatások a Dunántúlon. Exhibition Guide Tata.

ARDAENS, A.

1978 Geologie de la chaine du Vardussia, comparaison avec le massif du Koziakas (Greece continentale). *These 3e q. Lille France (Separata)* 181-226.

BÁCSKAY, E.

1980 Zum Stand der Erforschung prähistorischer Feuersteinbergbau. In: WEISGERBER (ed.) 1980, Bochum 179-182.

1990 New investigations into the processing and distribution of flint from the Sümeg-Mogyorósdomb flint mine in Hungary. *Cahiers du Quaternaire* 17 Bordeaux C.N.R.S. 239-250.

1995 Hungary (with contributions of K. Simán and K. Biró). In: LECH, J. (ed.) Catalogue of flint mines. *APolona* 33, 390-410.

BÁCSKAY, E.-BIRÓ, K.

1984 A lengyeli lelőhely pattintott kőszközeiről. *BÁMÉ* 43-67.

BÁNYFY, E.

1999 Újabb adatok a Nyugat-Dunántúl őskorának kereskedelmi és kulturális útvonalaihoz (Data to the trade and cultural routes of prehistoric Western Transdanubia). *SAVARIA* 24/3, 51-64.

BARABÁS, M.

1986 Upper Jurassic - Lower Cretaceous Radiolaria of the Mecsek Mountains. *Sümeg Papers Vol. (1), International Conference of Flint Mining and Lithic Raw Materials...* Budapest KMI Rota 131-140.

BÁRDOSSY, GY.-KONDA, J.-RAPP-SIK, S.-TOLNAL, V.

1965 Krisztobalit v Bat-Kellovejszkih radiolaritah gor Bakony. *Problemi Geologii*. Moszkva.

BÁRTA, J.

1961 K problematike paleolitu Bielych Karpat. *SlA* 9, 19-32.

1965 *Slovensko v staršej a strednej dobe kamennej* (Die Slowakei in der älteren und mittleren Steinzeit). Bratislava 1.

1979 K problematike proveniencie surovin na vyrobu stiepanej kamennej industrie v paleolite Slovenska. *SlA* 27, 5-15.

BIRÓ, K.

1984 Őskőkori és őskori pattintott kőszközeink nyersanyagának forrásai. *ArchÉrt* 111, 42-52.

1986 The Szentgál workshop complex (Preliminary report). *Sümeg Papers Vol. (1), International Conference of Flint Mining and Lithic Raw Materials...* Budapest, KMI Rota 101-106.

1987 Comments on the distribution maps. *Sümeg Papers Vol. (2), International Conference of Flint Mining and Lithic Raw Materials...* Budapest, KMI Rota 141-162.

1988 Distribution of lithic raw materials on prehistoric sites. *ActaArchHung* 40, 251-274.

1989 A lengyeli kultúra dél-dunántúli pattintott kőszköz-leletanyagainak nyersanyagáról I. (On the Raw Material of the Chipped Stone Industry of South-Transdanubian Lengyel-Culture sites). *ComArchHung* 22-31.

1990 A lengyeli kultúra dél-dunántúli pattintott kőszköz-leletanyagainak nyersanyagáról II. (On the Raw Material of the Chipped Stone Industry of South-Transdanubian Lengyel-Culture sites). *ComArchHung* 66-76.

1993 Good or bad? Raw material procurement criteria in the Carpathian Basin. In: ANDERSON-MADSEN-SCOLLAR 1993, 405-413.

1998 *Lithic implements and the circulation of raw materials in the Great Hungarian Plain during the Late Neolithic Period*. Budapest, Magyar Nemzeti Múzeum 1-350.

BIRÓ, K. ed.

1986 Őskori kovabányászat és kőszköz-nyersanyag azonosítás a Kárpát-medencében. International Conference on Prehistoric Flint Mining and Lithic Raw Material Identification in the Carpathian Basin. *Sümeg Papers Vol. (1)*, Budapest KMI Rota 1-342.

1987 Őskori kovabányászat és kőszköz-nyersanyag azonosítás a Kárpát-medencében. International Conference on Prehistoric Flint Mining and Lithic Raw Material Identification in the Carpathian Basin. *Sümeg Papers Vol. (2)*, Budapest KMI Rota 1-281.

- BIRÓ, K.–DOBOSI, V.
1991 *LITOTHECA – The Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum. Catalogue.* Budapest, 1–268.
- BIRÓ, K.–DOBOSI, V.–SCHLÉDER, Zs.
2000 *LITOTHECA II – The Comparative Raw Material Collection of the Hungarian National Museum. Catalogue.* Budapest, 1–320.
- BIRÓ, K.–PÁLOSI, M.
1986 A pattintott kőszközők nyersanyagának forrásai Magyarországon. *MÁFIÉvi Jel az 1983-as évről*, Budapest, 407–435.
- BIRÓ, K.–REGENYE, J.
1991 Prehistoric workshop and exploitation site Szentgál-Tűzköveshegy. *ActaArchHung* 43, 337–375.
- BORZA, K.
1984 The upper Jurassic-Lower Cretaceous parabiostatigraphic scale on the basis of Tinntinnidae, Cadosinidae, Stomiosphaeridae, Calcisphaerulidae and other microfossils from the West Carpathians. *Geologica Carpathica* 35, 539–550.
- BUSTILLO, M. A.–BUSTILLO, M.
1997 Geochemistry of Radiolarites from the Betic Cordillera: Implications for Source Determination of Raw Materials in Archaeology. In: RAMOS–MILLÁN–BUSTILLO (eds), *Siliceous Rocks and Culture*. Univ. de Granada, 361–370.
- CHEBEN, I.–ILLÁSOVÁ, L.
1997 Radiolarite mining pits in Blesov, Vlára Pass. In: SCHILD, R.–SULGOSTOWSKA, Z. (eds), *Man and Flint (proceeding of the VIIth International Flint Symposium)*. Warszawa, 57–63.
- DOBOSI, V.
1994 Contribution to the Upper Paleolithic topography. *ActaArchHung* 46, 3–20.
- DOBOSI, V. ed.
2000 *Bodrogkeresztúr-Henye Upper Palaeolithic Site*. Budapest, Hungarian National Museum.
- DOMBAY, J.
1939 *A zengővárkonyi őskori telep és temető* (The prehistoric settlement and cemetery at Zengővárkony). *ArchHung* 23, Budapest.
1960 *Die Siedlung und das Gräberfeld in Zengővárkony*. *ArchHung* 37, Budapest.
- DOSZTÁLY, L.
1986 The history of research of the Radiolaria in Hungary. International Conference of Flint Mining and Lithic Raw Materials... T. BIRÓ, K. (ed.), *Sümegegy Papers Vol. (1)*, Budapest, KMI Rota 145–148.
1998 Jura radiolaritok a Dunántúli-középhegységben (Jurassic Radiolarites in the Transdanubian Range). *Földtani Közlemény* 128, 2, 273–296.
- ELEKES, Z.–KISS, Á. Z.–GYÜRKY, Gy.–SOMORJAI, E.–UZONYI, I.
1999 Application of a Clover-Ge-BGO detector system for PIGE measurements at a nuclear microprobe. *Nuclear Instruments and Methods* B158, 209–213.
- ELEKES, Z.–BIRÓ, K. T.–UZONYI, I.–RAJTA, I.–KISS, Á. Z.
2000 Geochemical analysis of radiolarite samples from the Carpathian Basin. *Nuclear Instruments and Methods* B170, 501.–X./1.
- FÜLÖP, J.
1973 Funde des prähistorischen Silexgrubenbaues am Kálvária-Hügel von Tata. *Acta ArchHung* 25, 3–25.
1984 *Az ásványi nyersanyagok története Magyarországon*. Budapest, Műszaki Könyvkiadó 1–179.
- GEARHART, N. L.–HAUSMANN, H. J.–MORGAN, J. F.–NORTON, G. A.–TSOUPAS, N.
1974 Spectroscopy of ²⁹P via the reaction of ²⁸Si(p,p'γ) reaction. *Phys. Rev.* C10 1739–1747.
- GRONENBORN, D.
1994 Überlegungen zur Ausbreitung der bäuerlichen Wirtschaft in Mitteleuropa – Versuch einer kulturhistorischen Interpretation ältestbandkeramischer Silexinventare *PZ* 69/2 135–151.
1997 *Silexartefakte der ältestbandkeramischen Kultur*. Universitätsforschungen zur Prähistorischen Archäologie 37, Bonn.
- KACZANOWSKA, M.
1985 *Rohstoffe, Technik und Typologie der neolithischen Feuersteinindustrien im Nordteil des Flussgebietes der Mitteldonau*. Warszawa.
- KALICZ, N.
1994 Wenden des Spätneolithikums im Oberen Theißgebiet (Fordulatok a Felső-Tisza-vidék későneolitikumában). *JAMÉ* 36, 263–290.
- KONDA, J.
1973 Ammonitico rosso and radiolarites in the Transdanubian Central Mountains Jurassic. *MÁFIÉvk* 54, 423–427.

- KOZŁOWSKI, J. K.–MANECKI, A.–RYDLEWSKI, J.–VALDE-NOWAK, P.
1981 Mineralogico-geochemical Characteristics of Radiolarites Used in the Stone Age in Poland and Slovakia. *AAC* 21, 171–210.
- LECH, J. (ed.)
1995 Catalogue of flint mines. *APolona* 33, Warszawa.
- MURRAY, R. W.–BUCHHOLTZ, T.–BRINK, M. R.–GERLACH, D. C.–RUSS, G. P.–JONES, D. L.
1992 Interoceanic variation in the rare earth, major, and trace element depositional chemistry of chert, Perspectives gained from the DSDP and ODP record. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1897–1913.
- NAGY, I.
1986 A reverz szedimentáció és a mésziszap-állapot tartósságának bizonyítékai a mecseki felsőjura-alsókréta mélytengeri mészkövekben. (In Hungarian with English abstract). *MÁFI Évi Jel. 1984-ről.* 591–609.
- OSVOLDOVÁ, L.–FRANTOVÁ, L.
1997 Jurassic radiolarites from the eastern part of the Pieniny Klippen Belt (Western Carpathians). *Geologia Carpathica* 48/1, 49–61.
- PELIKÁN, P.
1986 The Mesozoic siliceous rocks of the Bükk Mountains. In: BIRÓ (ed.), *Sümege Papers Vol. (1)*, Budapest, KMI Rota 177–180.
- RAJTA, I.–BORBÉLY-KISS, I.–MÓRIK, GY.–BARTHA, L.–KOLTAY, E.–KISS, Á. Z.
1996 The new ATOMKI scanning proton microprobe. *Nuclear Instruments and Methods* B109/110, 148–153.
- RUTTKAY, E.
1970 Das jungsteinzeitliche Hornsteinbergwerke mit Bestattung der Antonshöhle bei Mauer (Wien 23). *MAG* 100, 70–83.
1980 Katalog der Bergwerke: Österreich. In: WEISGERBER, G. (ed.), *5000 Jahre Feuersteinbergbau*. Bochum, Deutschen Bergbau-Museum 405–410.
- SCHLÉDER, ZS.–BIRÓ, K.
1999 Petroarchaeological studies on polished stone artifacts from Baranya county, Hungary. *JPMÉ* 43, 75–101.
- SZABÓ, GY.–BORBÉLY-KISS, I.
1993 PIXYKLM computer package for PIXE analysis. *Nuclear Instruments and Methods* B75, 123–126.
- TAKÁCS, J.
1983 *Az opál ásványtani jellemzőinek új értelmezése, Kárpát-medencei példákon*. Dokt. Ért. Budapest 1973 1–80.
- TOULHOAT, N.–COUREL, P.–TROCELLIER, P.–GOSSET, J.
1993 Stability and distribution of lithium and boron in minerals. *Nuclear Instruments and Methods* B77, 436–443.
- VÉRTES, L.
1964 Eine prähistorische Silexgrube am Mogyorósdomb bei Sümege. *ActaArchHung* 16, 187–215.
1964–65 Das Jungpaläolithikum von Arka in Nord-Ungarn. *Quartär* 16, 79–132.
1965 *Az őskőkor és az átmeneti kőkor emlékei Magyarországon*. A Magyar Régészet Kézikönyve I. Budapest 1–385.
1966 The Upper Palaeolithic site on Mt. Henye at Bodrogkeresztúr. *ActaArchHung* 18, 3–14.
- VÍZDAL, J.
1986 Rettungsgrabung in Ižkovce. In: CHRAPOVSKÝ, B.–FRIESINGER, H., *Internationales Symposium über die Lengyel-Kultur*. Nitra–Wien. 305–312.
- WEISGERBER, G. (ed.)
1980 *5000 Jahre Feuersteinbergbau*. Bochum Deutschen Bergbau-Museum. 1980. 1–667.
1999 *5000 Jahre Feuersteinbergbau*. Bochum Deutschen Bergbau-Museum. 1999 3rd ed.

INVESTIGATION OF RADIOLARITE SAMPLES BY ION-BEAM ANALYTICAL METHODS

KATALIN T. BIRÓ, ZOLTÁN ELEKES, IMRE UZONYI, ÁRPÁD KISS

The petroarchaeological research of the past few years could demonstrate the special importance of radiolarite among the raw materials of prehistoric (mainly, chipped) stone tools in Hungary. Radiolarite belongs to the group of sedimentary siliceous rocks. As the name indicates, it is formed of *Radiolaria* (Fig. 1), i.e., the skeletal elements of siliceous unicellular beings. Apart from siliceous sponges and diatoms, *Radiolaria* are the most important biogenic sources for the formation of sedimentary siliceous rocks. They are present in the seas and oceans

since at least the Palaeozoic period. Typically, they form only a small fraction of the fauna, even the microfauna and they disappear unnoticed among the multitude of organic and mineral components forming the marine sediments turning to well-known sedimentary rocks by way of diagenesis. They are very small, typically in the range of 10–100 μm . *Radiolaria* are accumulated in rock-forming quantities only among very special circumstances. For this, deep and cold water is ideal where other marine fauna is scarce and the temperature of the

water prevents the accumulation of carbonic rocks. Being small in size radiolarite accumulates from radiolarian silt very slowly, by a rate of some centimeters per million years.

The mass occurrence of *Radiolaria* in the present day Carpathian basin and formation of radiolarite took place in the Mesozoic period when the world ocean (Tethys) was of equatorial position. Radiolarite was formed in a long, west-eastern arch along the Alp-Carpathian system, across the Balkans till the Himalayas. The resulting siliceous rocks can be found at many places in south-central Europe. Our study concentrates on radiolarite within the Carpathian Basin: sampling points are presented on map (Fig. 4).

Radiolarite, as it has been demonstrated by recent petroarchaeological and archaeological research has special importance for prehistory. In large parts of Central and Southern Europe, mainly to the south of the Cretaceous and Tertiary flint zones, the basic supply of siliceous rocks for chipped stone artefacts, "silex" in general, was radiolarite. Recognition of radiolarite among archaeological lithic raw materials is also fairly recent and can be contributed mainly to geological surveys and the study of the siliceous raw material exploitation sites, s.l. "flint mines". Previously, radiolarites were referred to as general term "silex" or, erroneously "flint" because of their role in kindling fire, some clearly mistaken terms – half-opal, jasper were also included. Still, radiolarites are referred to as "jasper" in the practice of several countries, even by mapping geology (e.g., Romania, Italy). Separation of radiolarites is fairly easy from other siliceous raw materials: *Radiolaria* can be observed in masses in the petrographical thin section (Fig. 3). Even under hand magnification glass, especially in water immersion, the presence of *Radiolaria* can be ascertained, clearly differentiating *Radiolaria* from inorganic/hydrothermal jasper and sedimentary flint which has typically sponge spicules in the matrix. At the same time, separating the material coming from different radiolarite sources is far not so easy. There are several colour variants, but the macroscopical type groups separated on the basis of colour do not necessarily agree with actual sources. Several colour variants can occur in the material of one source and the same colour types can occur at several sources. Of course there is a limit to the degree how much the individual sources can be separated at all, but this limit should be also a subject of analytical studies.

Our main question when starting the analyses was the following: To what extent are we able to characterise the radiolarite source areas by the methods applied? In order to answer it we should separate Radiolarite from other raw materials frequently used (e.g. obsidian, limnic quartzite, hydroquartzite) in the Carpathian Basin

- separate the individual source areas from each other
- find out whether existing macroscopical grouping based on physical qualities, mainly colour, has anything to do with differences in chemical composition
- check some "macroscopically grouped" pieces against their potential sources.

For the analytical investigations two non-destructive ion beam techniques were employed. The light elements

in the region of $3 < Z < 14$ were measured by Proton Induced Gamma-Ray Emission (PIGE) method while the heavier ones ($15 < Z < 40$) were studied by Proton Induced X-Ray Emission (PIXE) technique. The PIGE measurements were carried out by exploiting the excellent features of our Clover-Ge-BGO detector system which made the detection of light trace elements possible.

Our investigations served basic data to the knowledge of radiolarite provenance. Chemical data on this subject are altogether rare and even the impressive number of analyses (55 samples containing 37 geological and 18 archaeological pieces) can be considered only as a first effort for source characterisation. The results are published in the form of tables, graphs and clustered diagrams.

For the graphs, the localities were grouped according to geological source region and macroscopically related archaeological pieces first. Thus we get a first approximation of the chemical composition „range” of the samples.

First the most important main constituents were compared (Si, Ca, Al and others: Fig. 7). The SiO₂ content of all radiolarite samples exceeded 80%, that of archaeological specimens was typically over 95%. Geological samples on the whole contain more calcium oxide. CaO was relatively low in the Carpathian radiolarite samples while they are more rich in Al₂O₃. Two "non-radiolarite" items were added for comparison from the Upper Palaeolithic site Bodrogkeresztúr including a "stone marrow" and one limnic quartzite. This latter piece contained the highest amount of silica in all samples while the "stone marrow", supposed to be connected with kaolinite, contained more Al₂O₃.

Examining further main components we find the following ranges: Fig. 8 shows the distribution of alkaline elements (Na₂O and K₂O), Fig. 9 shows manganese and iron content (MnO, Fe₂O₃), on Fig. 10 the percentage distribution of titanium and phosphor are presented (TiO₂, P₂O₅).

Sodium content is uniformly low, typically under 0.2% with two higher values (samples nr. 27 and 32, respectively). Bakony and Gerecse radiolarites tend contain less sodium than the others. Potassium content is lowest in Bakony and Mecsek radiolarites (typically below 0.3%), in the Gerecse samples and Vienna environs it is typically more. Very high potassium value separates the "stone marrow" specimen which is not surprising knowing that the sources are related to the kaolinite occurrences. Potassium content of the limnic quartzite sample was lowest of all studied samples.

Manganese content can be randomly large in certain samples (e.g., sample nr. 6, sometimes local enrichment can be observed also macroscopically as black dendrites. Mn content of Gerecse and Vienna environs samples is generally higher, but this cannot lead to very far-fetched information.

Different oxides of iron are very important for the appearance, colour of the radiolarites. They are present in relatively low and uneven quantities, typically below 0.5%. The iron content of Gerecse and Vienna environs

samples is typically higher: the high iron content of Vienna-Mauer radiolarites (around 2%) can be a perspective factor in fingerprinting the source. Data on the hydrothermal / limnic silices examined are not very different from those of the radiolarites, falling rather in the lower ranges.

Data on Ti content show great variation, seemingly not suitable for the determination of the source. Phosphor content was typically under detection limit, occasional enrichment in some samples (e.g. nrs. 7, 17) cannot be interpreted as useful discriminants of provenance.

Accessory and trace elements were also evaluated. On Fig. 11 fluor, lithium and vanadium, on Fig. 12 chromium, cobalt and nickel, on Fig. 13 copper zinc and arsenic, on Fig. 14 rubidium, strontium and yttrium distribution data are presented.

Fluor content is uniformly low, typically below 200 ppm. Sample 27 gave outstanding high value.

Lithium data seem more relevant for fingerprinting the sources: Bakony radiolarites contain seemingly less lithium than the others. Sample nr. 27 again gave outstanding high results.

Vanadium values were typically around the detection limit, on the basis of the measured data no separation seems likely.

Chromium content was typically below detection limit with some high values (samples nr. 10, 48). No possibility for source separation on the basis of the measured data.

Values of cobalt content were similarly low and mainly below the detection limit: at the same time, it seems a perspective discriminant on the basis of the more Co-rich about Gerecse, Greek and Austrian radiolarites. Samples from the Bakony and Mecsek Mts., as well as the Carpathian radiolarites contain less cobalt than the former localities.

Nickel data also seems perspective as already pointed out in Elekes et al. (2000). The Ni content of Gerecse and Vienna environs radiolarites is typically higher than the

rest, though not always (e.g., Gerecse samples nr. 18, 19 have lower Ni content). The nickel content of Bakony, Carpathian and Mecsek radiolarites is typically around or below detection limit.

Copper content could be measured well and seems characteristic. It was also used for source group separation on Fig. 6 (Cu/Zn distribution ratio). Copper content of Bakony and Mecsek samples were typically low, that of Vienna environs and Gerecse samples was relatively high.

Similarly, zinc also proved useful in source separation, especially the Zn values of the Vienna-Mauer samples stand out among the studied radiolarites. The zinc content of Gerecse samples is relatively high while that of the Bakony samples is typically low.

Arsenic content was typically around or below detection limit: the As content of Gerecse, Carpathian and Vienna environs radiolarites was higher and the two hydrothermal-postvolcanic silices were also relatively rich in arsenic.

Rubidium content was typically close to detection limit: higher Rb values were observed for the Gerecse, partly, the Carpathian and mainly the Vienna environs radiolarites. Stone marrow sample contained specially high Rb.

The distribution of Sr is fairly uneven within the group, lower in the Bakony samples, characteristically higher for Carpathian and Mecsek samples.

Yttrium was mainly below the detection limit. Higher values were met in case of the Vienna environs radiolarites, and it is possibly higher in the Carpathian and Gerecse radiolarites than in the Bakony and Mecsek radiolarites.

Our results can be considered as a starting point in trying to characterise radiolarite provenance in a more objective way. Further large measurement series and the more sensitive measurement techniques for the elements in the range of the detection limit will be necessary for a more reliable differentiation of the source regions.