

„VASGYÖNGYÖK AZ ÉGBŐL”

A legősibb ember által készített vastárgyak meteorit eredetének igazolása röntgen- és neutronanalízissel

ROSTA LÁSZLÓ¹, BELGYA TAMÁS², KÁLI GYÖRGY¹, KASZTOVSZKY ZSOLT², KIS ZOLTÁN², KOVÁCS IMRE³, MARÓTI BOGLÁRKA², SZENTMIKLÓSI LÁSZLÓ², SZÓKEFALVI-NAGY ZOLTÁN³, ALBERT JAMBON⁴, THILO REHREN⁵

Éppen száz évvel ezelőtt az egyiptomi el-Gerzeh piramis egyik sírkamrájában brit régészek kilenc vasgyöngyöt találtak. A régészeti vizsgálatok szerint az említett ékszereket 3200 évvel időszámításunk előtt készíthették, és a feltételezések szerint ezek az emberiség legrégebbi vastárgyai. Először 1928-ban, később az 1980-as években alapos vizsgálatokat végeztek rajtuk, de mindvégig csak a felszínen lévő vasoxid-réteget tudták tanulmányozni, mivel mintavétellel, szétbontással vagy egyéb roncsolással járó vizsgálat szóba sem jöhetett ezeknek a felbecsülhetetlen értékű leleteknek az esetében. A CHARISMA elnevezésű EU-FP7 projekt keretében Thilo Rehen brit régész a vasgyöngyök közül hármat az MTA Wigner FK és az MTA EK által működtetett Budapest Neutron Központba (BNC) hozott, hogy a csillebérci kísérleti nagyberendezéseknél (a kutatóreaktornál és a részecskegyorsítónál) dolgozó magyar kutatókkal együtt mintavétel nélküli, roncsolásmentes méréseket végezzen a leletek felületi és tömbi összetételének, szerkezetének megismerése céljából.

A neutrondiffrakciós és a prompt gamma aktivációs analitikai mérések alátámasztották azt a feltételezést, hogy a vasgyöngyök anyaga meteorit, a részecskék keltette karakterisztikus röntgensugárzás spektrometriai mérései pedig a germánium jelenlétének kimutatásával új bizonyítékot is szolgáltatottak. Sőt, a neutronradiográfiai átvilágítással először sikerült kimutatni a rendkívül korrodált, ötezer éves vasdarabokról, hogy azok hajtogatott lemezek, vagyis először szétlapították a rendkívül kemény meteoritvasötvözetet, majd hengerré tekerték, és az így keletkezett lyukon keresztül fűzték fel nyakéknek.⁶

Az alsó-egyiptomi el-Gerzeh-ben 1911-ben végzett ásatások óta kételyek és viták övezték az emberiség legrégebbi vastárgyainak eredetét. Az ásatásokon kilenc darab hosszúkás vasgyöngy került elő egy predinasztikus temető két sírjából, valamennyi zárt régészeti kontextusból, jól keltezhetően. A kilencből négy gyöngyöt eredeti elrendezésben – lápisz lazuli, karneol-, agát- és aranygyöngyökkel együtt nyakékké fűzve – találtak meg a korabeli régészek (William Flinders Petrie és munkatársai).⁷ Ez a leletekben igen gazdag sír három további vasgyöngyöt, egy mészkőből készült buzogányfejet, egy rézszigonyt, két kis elefántcsontedényt, egy agyagból készült, halformájú palettát, egy elefántcsont-kanalat, egy tűzkő pengét, két kő- és tizenkét kerámia edényt is tartalmazott. A kilencből két vasgyöngy egy másik sírból

¹ MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

² MTA Energiatudományi Kutatóközpont

³ MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont, Részecske és magfizikai Intézet

⁴ Université Pierre et Marie Curie, Paris

⁵ University College London, Qatar, a UCL department at Hamad bin Khalifa University, Doha

⁶ Az eredményeket a 2013 augusztusában a *Journal of Archaeological Science* című folyóiratban megjelent tanulmányunkban mutattuk be először. Rehen, Thilo – Belgya, Tamás – Jambon, Albert – Káli, György – Kasztovszky, Zsolt – Kis, Zoltán – Kovács, Imre – Maróti, Boglárka – Martinón-Torres, Marcos – Miniaci, Gianluca – Pigott, Vincent C. – Radivojevi, Miljana – Rosta, László – Szentmiklósi, László – Szókefalvi-Nagy, Zoltán: 5,000 Years Old Egyptian Iron Beads Made from Hammered Meteoritic Iron. *Journal of Archaeological Science* 40 (2013)/12, 4785–4792, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jas.2013.06.002>. A cikk internetes megjelenését illetve a Londonban megjelentetett sajtóközleményt követően a hír a világsajtót is bejárta (Times, Guardian, Le Monde, Popular Science stb.). A Wikipedia pedig azóta „Meteoric iron” címen új szócikket közöl, amelyben a cikküket is idézi: http://en.wikipedia.org/wiki/Meteoric_iron.

⁷ Petrie, William M.F. – Wainwright, Gerald A. – Mackay, Ernest J.H.: *The Labyrinth, Gerzeh and Mazghuneh* (London, British School of Archaeology in Egypt, University College, 1912).

Rosta László et al. • „Vasgyöngyök az égből”

származott, amely a temető sírjai közül a legváltozatosabb anyagú (lapisz lazuli, obszidián, arany, karneol, kalcit, kalcedon, szteatit (zsírkő), fajansz, gránát, serpentin) gyöngyöket rejtette (1. ábra). A két sír leletanyagának változatosságából és gazdagságából következtethetünk az elhunytak társadalmi és gazdasági szempontból megkülönböztetett szerepére, státuszára és vagyonára. Alice Stevenson szerint a leletek talán azt is jelzik, hogy az egykori tulajdonosok különleges szerepet töltöttek be a cserekereskedelemben.⁸

Benjamin Roberts szerint az el-gerzeh-i vasgyöngyök alátámasztják azt az elképzelést, hogy kezdetben a fémeket (pl. vasat, rezet, aranyat) „a szociális, kulturális vagy ideológiai alapú identitás vizuális, esztétikumon keresztül való kifejezésére alkalmas új anyagoknak” tekintették.⁹

Mivel mind a két sír pontosan keltezett a Naqada IIC–IIIA korszakra (Kr.e. 3400–3100), a vasgyöngyök mintegy 2000 évvel megelőzik a vasolvasztás megjelenését, és több mint 1000 évvel a meteorvas tárgyak eddigi legkorábbi megjelenését – ezzel különleges szerepet játszanak a fémművesség történetében. A leletek kora alapján feltételezhető, hogy a gyöngyök meteorvasból készültek. Habár a sírokat érintetlenül találták, a tafonómiai folyamatok által, illetve az ásatások során a vasleletek szennyeződhetnek későbbi készítésű vassal. Jelen írásban a vasgyöngyök meteorit eredetének bizonyítékait mutatjuk be, amelyekkel megerősítjük azt az érvelést, hogy ezek a tárgyak valóban az ember által készített legrégebbi vastárgyak.

A meteorvas, számos jellegzetes tulajdonságának köszönhetően, jól megkülönböztethető az olvasztott vastól. A legfontosabbak ezek közül a nagy kristályszemcseméret, az ún. Widmannstaetten mintázat, valamint a teljes mintadarab nagy átlagos nikkellkoncentrációja (1–10 tömeg %), kobalt- (1000–10000 ppm) és germániumtartalma (többnyire 200–400 ppm), továbbá ásványos fázisok jelenléte, például schreibersit ([Fe,Ni]3P), troilit [FeS] és szfalerit [ZnS]. Ezen jellemzők közül azonban önmagában nem mindegyik diagnosztikus. Az olvasztott vasban nem fordul elő germánium 10 ppm-nél nagyobb mennyiségben, ugyanakkor a nikkelt és kobalt általános ötvözőelemeknek számítanak a modern acélok esetén, és hasonló koncentrációban megtalálhatóak ókori olvasztott vasban is. Megnövekedett foszfor- és kénkoncentráció ugyancsak megfigyelhető az olvasztott vasban. A meteorvas kémiai és mikroszerkezeti jellemzőiből nyerhető információ módosulhat, illetve el is vesztethet a megmunkálás, valamint a betemetődés során fellépő korróziós folyamatok következtében.

BUDAPESTI KÍSÉRLETEK

A jelenleg a Petrie Museumban (University College of London, Petrie Museum of Egyptology) őrzött mindhárom vasgyöngyöt (2. ábra) roncsolásmentes módszerekkel vizsgáltuk. A vizsgálatok során a kémiai összetétel meghatározása mellett megkíséreltük feltárni az esetleg épen maradt anyagrészek mikro- és makroszerkezetét. A brit kutatók által korábban hordozható készülékkel végzett röntgenfluoreszcencia analízis (pXRF) a tárgyak felszínén magas – néhány százaléknyi – nikkeltartalmat mutatott, mágneses tulajdonságaik pedig arra utaltak, hogy belsejükben fémes állapotú vas lehet jelen. Erre alapozva a tömbi és felületi összetétel vizsgálatára prompt-gamma aktivációs (PGAA) és részecske indukált röntgenemissziós (PIXE), az atomi mikroszkopikus szerkezet tanulmányozására neutrodiffrakciós (ún. nagyfelbontású repülési-idő – Tof-ND) módszert alkalmaztunk, a belső alakzat megjelenítésére pedig neutron radiográfiai



1. kép: Kő- és fajanszgyöngyök az el-Gerzeh piramis melletti 67-es sírből – a nyakék mai, vasgyöngyök nélkül újrafűzött állapota

⁸ Stevenson, Alice: *The Predynastic Egyptian Cemetery of el-Gerzeh: Social Identities and Mortuary Practices*. *Orientalia Lovaniensia Analecta* 186 (Leuven – Paris – Walpole, Peeters, 2009), 192–199.

⁹ Roberts, Benjamin W. – Thornton, Christopher P. – Pigott, Vincent C.: Development of Metallurgy in Eurasia. *Antiquity* 83 (2009)/322, 1019.



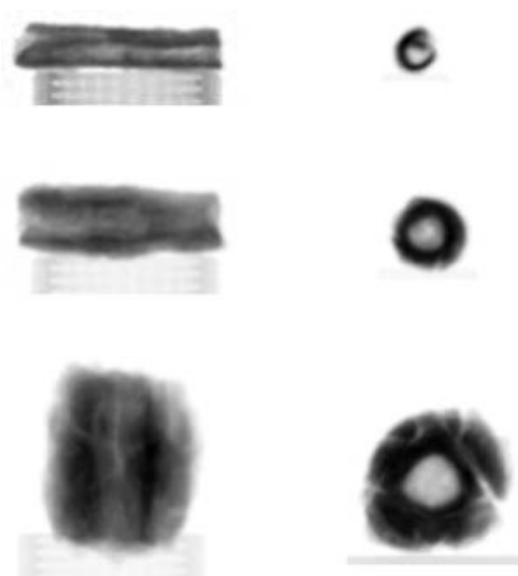
2. kép: Az el-Gerzeh-nél (Alsó-Egyiptom) talált kilenc vasgyöngy közül három került a londoni Petrie Museumba (balról: UC10738, UC10739 és UC10740)

(NR) felvételeket készítettünk a Budapesti Neutron Központ műszerein.¹⁰ (A kulturális örökség tárgyainak neutronokkal történő vizsgálati lehetőségeiről az ajánlott irodalom ad ismertetést.)

A diffrakciós (Tof-ND) vizsgálat elsősorban a fémes állapotú vas illetve vas-nikkel ötvözet kristályszerkezetének, szemcseméretének, textúrájának meghatározására irányult. Azonban még kifejezetten hosszúidejű precíziós méréssel sem sikerült kimutatni fémes fázist. Egyéb határozott diffrakciós csúcsok sem voltak megfigyelhetők, ami arra utal, hogy a tárgyak tömegét sokféle, változó összetételű korróziós termék teszi ki: alacsony kristályszimmetriájú oxidok, még komplikáltabb esetleg amorf hidroxidok és egyéb vegyületek. Ez a vas korróziós termékeinél – speciális esetektől eltekintve – általánosnak mondható.

A neutron radiográfias felvételekkel először pillanthattuk meg a tárgyak eredeti alakját, belső morfológiáját, és ezáltal következtethettünk a készítési folyamat részleteire. Mint kiderült, a gyöngyök hosszanti tengelye mentén lyuk húzódik, a kiterjedt korrózió miatt ez nem volt szabad szemmel látható. A képek azt is megmutatták, hogy a gyöngyök felgöngyölt lemezből készültek. Ez legjobban az UC10740 számú gyöngy összeillesztése mentén ismerhető fel, ahol az egymással átfedő fémrétegek V-alakú nyílásban végződő hengert alkotnak. Az ilyen morfológia feltételezi a szakaszosan ismétlődő hevítést (lágúytást) és kalapálást; ehhez hasonló technikát már a Kolumbusz-előtti Hopi indiánoknál talált meteoritikus gyöngyök kapcsán is leírtak.¹¹

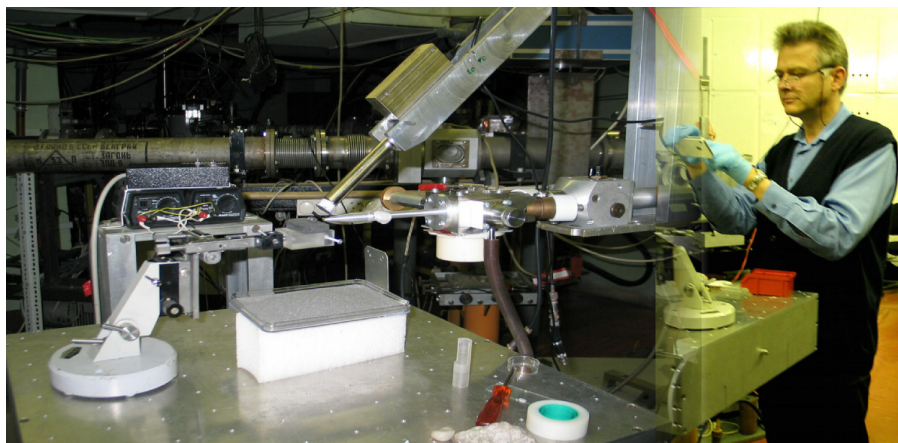
A PGAA mérések eredményei azt mutatták, hogy a gyöngyök túlnyomó részben vasat és oxigént tartalmaztak hozzávetőleg hasonló mennyiségben, ami megfelel a gyöngyök korrodált állapotának. Ami sokkal érdekesebb, a gyöngyök 2,8 és 4,1 súlyszázalék közötti mennyiségben tartalmaztak nikkelt, 0,6 és 1,0 súlyszázalék közötti mennyiségben foszfort, és 1700–2400 ppm kobaltot. A kis mennyiségben talált könnyebb elemek a korrózióknak és az ásatáskor a leletekre került talajrészecskéknek tulajdoníthatók. A gyöngyök felületi rétegének PIXE analízise (4. ábra) megerősítette, hogy a vas a fő összetevő, amit az 5 súlyszázaléknyira becsült nikkelt követ. Az egyes mérési pontok különböző, akár néhány száz ppm-nyi koncentrációban tartalmaztak rezt, ólmot, arzént, cinket és mangánt. A három gyöngy közül kettőben találtunk olyan foltokat, amelyek a mintegy 30 ppm-re becsült kimutathatósági határ feletti mennyiségben tartalmaztak germániumot, sőt a Ge koncentrációja egyes helyeken a 100 ppm értéket is elérte. A PGAA



3. kép: Neutron radiográfias hosszanti és oldalnézeti felvételek a három vasgyöngyről (fentről: 10740, 10739, 10738)

¹⁰ Kasztovszky, Zsolt – Rosta, László: How can Neutrons Contribute to Cultural Heritage Research? *Neutron News* 23 (2012), 25–29; Rosta László: A neutronkutatók nyolcvan éve és mai társadalmi haszna. *Magyar Tudomány* 2013/4, 488–497.

¹¹ McCoy, Timothy J. – Marquardt, A. E. – Vicenzi, Edward P. – Ash, Richard D. – Wasson, John T.: Meteoritic Metal Beads from the Havana, Illinois, Hopewell Mounds: A Source in Minnesota and Implications for Trade and Manufacture. *39th Lunar and Planetary Science Conference* (2008), Abstract #1984.



4. kép: Prof. Thilo Rehren (University College London) az egyik vasgyöngy beállítását figyeli a csillebérci protongyorsító röntgenemissziós mérőállomásánál (MTA Wigner FK)

módszerrel azért nem lehetett ilyen kis mennyiségű germániumot kimutatni, mert a mérésben használt detektor germániumtartalma miatt a legkisebb kimutatható koncentráció erre az elemre 1000 ppm.

A teljes tömbi minta vas-, nikkeltartalma összhangban van a meteor eredettel. A minta felületén a PIXE módszerrel mért germániumtartalom a meteorvasakra jellemző értéknek mintegy fele, de jóval magasabb a kohóvasakban mért értékeknél. Az üde (nem oxidált) meteorvasakhoz képest alacsonyabb germánium tartalmat a minták szelektív oxidációjával, illetve a kovácsolás során fellépő germániumvesztéssel magyarázzuk. Az ismételt hevítés és kalapálás eredményezhette a schreibersite kristályok ([Fe,Ni]₃P) eltűnését, és a Widmannstaetten szerkezet szabálytalan ferrit kristályokká töredezését.¹² Így a meteorvasra jellemző kristályszerkezet már jóval a fém korróziója előtt megsemmisült.

A meteorvasakban réz, cink, arzén és ólom nem fordul elő olyan mennyiségben, amint az az általunk vizsgált tárgyak felületén mérhető volt, kohóvasakban viszont igen. A PIXE módszerrel a fenti nyomelemeket számottevő mennyiségben lehetett kimutatni, a PGAA módszerrel – a rosszabb kimutatási határok miatt – viszont nem. Feltételezzük, hogy az említett nyomelemek jelenléte a tárgyak felszínén valamilyen környezeti szennyeződés, korrózió során végbemenő elektrokémiai folyamat következménye. A réz, arzén és az ólom szennyeződés feltehetően a sírban lévő rézhorogtól származik. Másik eshetőségként a gyöngyök készítéséhez esetlegesen használt rézszerszámok lehettek a szennyezés forrásai. A minták anyagában szintén kimutatott bór és klór valószínűleg az egyiptomi sivatag szikes talajából származik. A cink eredete nehezen azonosítható: lehet környezetből eredő szennyeződés, de lehet magában a meteorvasban jelen lévő cinkszulfid is.

A Petrie Museumban őrzött vasgyöngyökön végzett kutatásainkat követően nemrégiben megjelent egy publikáció egy másik vasdarabon végzett vizsgálatokról.¹³ Az el-gerzeh-i ásatáson ugyanis kilenc vasgyöngyöt találtak, ezek közül három került a Petrie Museumba, egy pedig a University of Manchesterbe (a többi feltehetőleg Egyiptomban maradt). A University of Manchester kutatócsoportja röntgensugárzásos módszereket alkalmazott, vagyis egészen más technikát, ugyanakkor nagyon hasonló eredményekre jutottak, mint a mi kutatásaink. Fontos viszont kihangsúlyozni, hogy a manchesteri csoport által a cikkben bemutatott röntgenanalitikai módszerek csak felületi vagy felületközeli anyagmintákról tudnak információt adni, ellentétben az általunk elvégzett neutronos mérésekkel, amelyek tökéletes roncsolásmentességgel tárják föl a teljes objektum tömbi szerkezetét. Végeredményben az azonos régészeti összefüggésből származó mintákon alkalmazott kétféle módszer egymást kiegészítő, hasonló eredményei kiválóan megerősítik az adott tudományos kérdésre adott válaszokat.

¹² Ibid.

¹³ Johnson, Diane – Tyldesley, Joyce – Lowe, Tristan – Withers, Philip J. – Grady, Monica M.: Analysis of a Prehistoric Egyptian iron Bead with Implications for the Use and Perception of Meteorite Iron in Ancient Egypt. *Meteoritics & Planetary Science* 48 (2013)/6, 997–1006, doi: 10.1111/maps.12120

KONKLÚZIÓ

Egyértelműen bizonyítottnak tekinthetjük a vasgyöngyök fémes anyagának meteorit eredetét, ami az elemösszetétel komplex analiziséből következik. A meteorvasakra nem jellemző elemek jelenléte a környezeti szennyeződésekkel, elsősorban korróziós jelenségekkel, illetve a közelben talált nagyméretű réztárgy hatásával magyarázható. A gyöngyök formáját kalapálás, esetleg hengerlés révén hozták létre – például a lapítás ciklikus kalapálás-hőkezeléssel történt, majd a lemezt hengerré formálták. Mindez eltért a vésést, fúrást alkalmazó ékkő-megmunkálási technikától, amivel vélhetően a sírkamrában talált többi gyöngyöt alakították. A roncsolásmentes vizsgálat fontos megállapítása, hogy fémes szerkezet (állapot) nem mutatható ki a mintákban az idők folyamán bekövetkezett teljes korrózió miatt. Továbbá azt a következtetést is levontuk, hogy a meteorvasakra jellemző eredeti fémes textúrák (mintázatok) a kalapálásos-hőkezeléses megmunkálás során, vagyis már a teljes korróziót megelőzően eltűntek. A ciklikus kalapálásos-hőkezeléses eljárás hasonló gyöngyök alakítására már a neolitikumi és kora bronzkori lágy réztárgyak esetében is kimutatható, a meteorit vasgyöngyök anyaga viszont sokkal keményebb, természetes ötvözet, így ezeket valóban a legkorábbi kovácsoltvas-tárgyaknak tekinthetjük. Az elemösszetétel és a készítési technika alapján kizárhatjuk ezeknek a gyöngyöknek a késői származását vagy azt, hogy a 67-es és 133-as sírokba később helyezték volna el őket, tehát valóban az el-gerzeh-i lelet ékszerdarabjait tekinthetjük az eddig ismert legősibb, ember által készített vastárgyaknak.

AJÁNLOTT IRODALOM

KIS ZOLTÁN – BELGYA TAMÁS – SZENTMIKLÓSI LÁSZLÓ – KASZTOVSZKY ZSOLT

Műtárgyak roncsolásmentes vizsgálata neutronokkal – az EU Ancient Charm projekt. *Fizikai Szemle* 2011/7–8, 235.

KASZTOVSZKY ZSOLT

A Budapesti Neutronközpont szerepe az európai kulturális örökség kutatásában – CHARISMA. *Magyar Tudomány* 2011/10, 1238–1246.

KASZTOVSZKY, ZSOLT – ROSTA, LÁSZLÓ

How can Neutrons Contribute to Cultural Heritage Research? *Neutron News* 23 (2012), 25–29.

REHREN, THILO – BELGYA, TAMÁS – JAMBON, ALBERT – KÁLI, GYÖRGY – KASZTOVSZKY, ZSOLT – KIS, ZOLTÁN – KOVÁCS, IMRE – MARÓTI, BOGLÁRKA – MARTINÓN-TORRES, MARCOS – MINIACI, GIANLUCA – PIGOTT, VINCENT C. – RADIVOJEVI, MILJANA – ROSTA, LÁSZLÓ – SZENTMIKLÓSI, LÁSZLÓ – SZŐKEFALVI-NAGY, ZOLTÁN

5,000 Years Old Egyptian Iron Beads Made from Hammered Meteoritic Iron. *Journal of Archaeological Science* 40 (2013)/12, 4785–4792.

ROBERTS, BENJAMIN W. – THORNTON, CHRISTOPHER P. – PIGOTT, VINCENT C.

Development of Metallurgy in Eurasia. *Antiquity* 83 (2009)/322, 1012–1022.

ROSTA LÁSZLÓ

A neutronkutatások nyolcvan éve és mai társadalmi haszna. *Magyar Tudomány* 2013/4, 488–497.