

BEVEZETÉS

Az olyan kutatásokban, ahol roncsolásmentes, többelemes analízisre van szükség, a legszélesebb körben alkalmazható analitikai eljárás a röntgenfluoreszcencia spektroszkópia.

A muzeális pénzermék és ékszerek ötvözőkomponenseinek minőségi és mennyiségi vizsgálata olyan roncsolásmentes mérési módszert kíván, amelynek alkalmazásával sem a felület, sem a feliratok és a képek nem sérülnek. Ezt a röntgenfluoreszcenciás analitikai módszer biztosítja. Történelmi vélemények szerint a koraközépkor régészeti kutatási lehetőségei lényegében lezárultak, viszont új információt nyújthat az érmék és ékszerek összetételének vizsgálata. A régészeti tárgyak elemanalitikai vizsgálata lehetővé teszi az összehasonlítást az egyes korokból származó tárgyak között, így elősegítheti a származási hely és a gyártási idő beazonosítását. Általában fontos a főkomponensek pontos koncentrációjának ismerete, és egy-egy nyomelem azonosítása is segíti a régészeti feladatok megoldását. A választott kutatási téma szoros összefüggésben van más tudományágakkal, tehát interdiszciplináris jellegű.

Magyarországon talán a két legjelentősebb érmegyűjtemény a Magyar Nemzeti Múzeum és a Magyar Nemzeti Bank érmetárában található. A Ph. D. dolgozatban összefoglalt kutatómunkámban a fenti intézmények gyűjteményéből a történészek szakmai felkérésére végeztem roncsolásmentes analitikai vizsgálatokat, segítséget nyújtva az ott folyó munkához. A mérési igény a Ph. D. munkám megkezdésekor a következő fő területekre esett: a) a korai magyar ezüstpénzverés gyártási körülményeinek tisztázása az ezüsttartalom meghatározásával, b) honfoglalás kori és árpádházi uralkodók idejéből előkerült arany pénzermék és ékszerek összetételének, valamint szennyezőinek meghatározása a gyártási hely beazonosítása érdekében, c) arany- és ezüstérmék összetételének és bányakísérőinek meghatározásával segítséget nyújtani a hamisítványok felismeréséhez például a gyűjtemények gyarapításakor.

A környezeti és biológiai minták elemanalitikai vizsgálata számos területen nagyon fontos feladatnak tekinthető. A toxikus nyomelemek -pl. az ólom, kadmium, arzén, higany- feldúsulása a környezetszennyezés legveszélyesebb formáját jelentik, s ez alapvető egészségügyi, gazdasági és ökológiai jelentőséggel bír. A mikroelemek biológiai felezési ideje és inaktiválódása általában rendkívül hosszú, valamint a tápláléklánc magasabb szintjein felhalmozódó mikroelemek eléri, elérhetik azt a koncentrációt is, amely fogyasztásra alkalmatlanná teszi a húsféle élelmiszereket. A Ph. D. dolgozatban foglalkozik különböző halhús- és halmájminták mikroelem-tartalmának vizsgálatával, valamint az üledékbe lerakódott, de a táplálékláncba visszakerülő nehézfémek meghatározásával.

CÉLKITŰZÉSEK ÉS A PROBLÉMA MEGFOGALMAZÁSA

A dolgozat első részének kutatási célkitűzése XRF analitikai eljárások kidolgozása volt ezüst és arany pénzérmék, valamint arany ékszerek ötvözőkomponenseinek mennyiségi, illetve a bányakísérő fémek minőségi meghatározására. A kifejlesztett analitikai eljárás alkalmazásával a muzeológusok, numizmatikusok számára hasznos információkat nyerünk az érmék összetételéről, mely segítséget nyújthat az adott tárgy eredetiségének, eredetének, korának megítélésében, az adott kor nemesfémkohászatának, pénzügyi rendszerének megismerésében.

A röntgenfluoreszcencia analízis talán az egyik leginkább mátrixérzékeny analitikai eljárás, ahol a minták elemösszetevőiből a detektorba jutó karakterisztikus röntgenfotonok intenzitása a mintában jelenlévő ötvözőelemek mennyiségén kívül még számos más paramétertől is függ.

Ezért ezen analitikai módszer esetében szinte minden mátrixfajta-hoz egy-egy külön mennyiségi spektrumkiértékelő eljárás kidolgozása szükséges, ami önálló kutató-fejlesztő munkát igényel. Speciálisan az érmék és ékszerek, mint nemesfémötvözetek roncsolásmentes vizsgálata több olyan mérés-technikai problémát vet fel, amelyek együttes hatását figyelembe véve kell kidolgozni a mennyiségi meghatározási módszert.

- Az ezüstérmék fő komponensei az Ag és a Cu, az aranyérméké az Au, Ag, Cu, melyek mellett egyéb szennyező anyagok csak nyomnyi mennyiségben fordulnak elő. A főkomponensek nagy rendszáma miatt erős mátrixeffektussal kell számolni.
- A minták muzeális értéke nem teszi lehetővé a minta kémiai vagy fizikai előkészítését, és ezzel kizárja annak a lehetőséget, hogy sorozatmérésekhez standardizáljuk a minta méretét és szerkezetét. A vizsgált pénzérmék, ékszerek alakja, vastagsága természetesen különbözik egymástól és az egyes ismert összetételű, etalonként használható érmék tulajdonságaitól is.
- A röntgenfluoreszcencia mennyiségi analízis akkor alkalmazható módszer, ha a felület összetétele az egész érmét reprezentálja. A pénzérmék vizsgálatánál figyelembe kell venni az ötvözőkomponensek arányát is, mivel a gyártástechnológia, és az érmék tárolási, restaurálási körülményei befolyásolhatják az érmék homogenitását.

A dolgozat második részének kutatási célkitűzését jelentette a mátrixeffektus, valamint a részecskeméret különbözőségekből adódó mérés-technikai problémák megoldása biológiai és környezeti minták esetében. A hal- és üledékminták vizsgálatára minta-előkészítési eljárás kidolgozására volt szükség, tehát a spektrumkiértékelés során a megfelelő etalonok kiválasztása, a mérési idő meghatározása és a mennyiségi kalibráció elkészítése tette szükségessé a kutatómunkát.

ALKALMAZOTT MÓDSZEREK ÉS ANYAGOK

Az elemanalitikai mérésekhez izotópperjesztésű energiadiszipatív röntgenfluoreszcenciás technikát alkalmaztunk. A gerjesztéshez gyűrű alakú ^{125}I izotóp sugárforrást használtunk, melyet talán 60 napos felezési ideje miatt ritkán alkalmaznak a nemzetközi, de elsősorban angolszász gyakorlatban. Ez az izotóp lehetővé teszi mindhárom összetevő (Au, Cu és Ag) jó gerjesztését, szemben a széles körben használt ^{109}Cd izotóppal. A mérési idő megállapítását az izotóp aktuális aktivitása határozza meg, az ezüstérménél 300 s, az aranyérménél 120 s, a környezeti minták, valamint az érmék nyomelem-tartalmának méréséhez 24 órás mérési időt használtunk.

Az ezüst- és aranyötvözetek vizsgálatára a mennyiségi spektrumkiértékelő eljárások kidolgozásához a Nemesfém Hitelesítő Intézet által rendelkezésre bocsátott ismert összetételű, műbizonylattal ellátott ezüst és arany etalonsort használtunk fel. Az eljárások megbízhatóságának vizsgálata a Magyar Nemzeti Bank és a Nemesfém Hitelesítő Intézet különböző hiteles ezüst- és aranyérméinek, valamint aranylapjainak a segítségével történt. A mérési eredményeket néhány esetben a prompt-gamma aktivációs analízissel történő összeméréssel is teszteltünk.

A hal és üledék minták mennyiségi meghatározáshoz az AXIL elnevezésű számítógépes programot alkalmaztam, éspedig a beütésszámok direkt összehasonlításával történő koncentráció meghatározási módszert. A módszer tesztelésére nemzetközi referencia anyagokat használtunk fel (üledék IAEA-SL-1; talaj IAEA-SOIL-7, cápahús NRC-DORM-2; cápamáj NRC-DOLT-2). Összehasonlító vizsgálatokat grafitküvetés és lángatomizációs atomabszorpciós készüléken végeztünk a biológiai minták esetében, ahol a minta-előkészítéshez mikrohullámú roncsoló berendezést használtunk savas feltárás követően.

A kidolgozott spektrumkiértékelő eljárásokkal több száz arany- és ezüstérmének, régi ékszereknek, valamint különböző hal- és üledékmintáknak az összetételét határoztuk meg.

EREDMÉNYEK

1. Egyedi, specifikus, mátrix- és geometriai korrekciós spektrumkiértékelő eljárás kifejlesztése, amely alkalmas mind a kétkomponensű ezüst-, mind a háromkomponensű aranyérmék spektrumának kiértékeléséhez.

Az XRF méréstechnikánál általánosan bevett gyakorlat, hogy a mintákat standardizált geometriai formába hozzák (pl. a porokat tablettázzák), ami után átmérőjük, felületük, sűrűségük és vastagságuk is azonos. A muzeális érmék esetében a minta-előkészítés fizikai és kémiai módszerei kizártak, azaz nem standardizálhatjuk a minták méretét és alakját. Az érmék alakja, felülete (átmérője, vastagsága, mintázata, a rajta lévő reliefek, szövegek) különbözőek. Az XRF spektrum kiértékelésére **ezüst-réz** ötvözetek esetén a következő összefüggést írtuk fel:

$$\frac{c_{Cu}^m / c_{Ag}^m}{c_{Cu}^s / c_{Ag}^s} = \frac{I_{Cu}^m / I_{Ag}^m}{I_{Cu}^s / I_{Ag}^s} \cdot \frac{\mu_{Ag}^m(E_{Ag}) / \mu_{Cu}^m(E_{Cu})}{\mu_{Ag}^s(E_{Ag}) / \mu_{Cu}^s(E_{Cu})} \quad (1)$$

Ahol: m index a mintára, s a standardra vonatkozik, c = koncentráció, I = fluoreszcens intenzitás, μ = tömegabszorpciós együttható, E = a karakterisztikus röntgensugárzás energiája.

A méréskiértékeléshez I_{Ag}/I_{Cu} - c_{Ag}/c_{Cu} kalibrációs görbét készítettünk olyan standardok alkalmazásával, amelyek összetétele közel van a minta várható összetételéhez. Ezzel a tömegabszorpciós együtthatók hányadosa megközelítőleg 1-nek vehető és a kapott kalibrációs görbe jó közelítéssel egyenesnek tekinthető.

$$\text{A kalibrációs egyenes egyenlete: } I_{Ag}/I_{Cu} = s \cdot c_{Ag}/c_{Cu} + i \quad (2)$$

Ahol: s = az egyenes meredeksége, i = az egyenes tengelymetszete. Az s és i értéke a kalibrációs egyenesből határozható meg.

Az ismeretlen ezüstkoncentráció meghatározása a fenti egyenlet segítségével a következőképpen történik:

$$c_{Ag} = \frac{M \cdot \left(\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}} - i \right)}{\frac{I_{Ag}}{I_{Cu}} + s - i} \quad (3) \quad \text{ahol: } M = c_{Ag} + c_{Cu}$$

A háromkomponensű **arany-ezüst-réz** ötvözetek esetén a kiértékelő eljárás alapösszefüggése a következőképpen írható fel:

$$\frac{c_{Ag}^m / c_{Au}^m}{c_{Ag}^s / c_{Au}^s} = \frac{I_{Ag}^m / I_{Au}^m}{I_{Ag}^s / I_{Au}^s} \cdot \frac{\mu_{Au}^m(E_{Au}) / \mu_{Ag}^m(E_{Ag})}{\mu_{Au}^s(E_{Au}) / \mu_{Ag}^s(E_{Ag})} \quad (4)$$

$$\frac{c_{Cu}^m / c_{Au}^m}{c_{Cu}^s / c_{Au}^s} = \frac{I_{Cu}^m / I_{Au}^m}{I_{Cu}^s / I_{Au}^s} \cdot \frac{\mu_{Au}^m(E_{Au}) / \mu_{Cu}^m(E_{Cu})}{\mu_{Au}^s(E_{Au}) / \mu_{Cu}^s(E_{Cu})} \quad (5)$$

A mérési kiértékeléshez $I_{Au}/I_{Ag} = f(c_{Au}/c_{Ag})$; $I_{Au}/I_{Cu} = f(c_{Au}/c_{Cu})$ kalibrációs függvényeket készítettünk az ezüstérmékhez hasonlóan olyan standardok alkalmazásával, amelyek összetétele közel van a minta várható összetételéhez; ezzel a tömegabszorpciós együtthatók hányadosa jó közelítéssel ebben az esetben is 1-nek vehető, és ennek következtében a kapott kalibrációs görbék egyenesnek tekinthetők.

A kalibrációs egyenesek egyenleteit a következő alakban írjuk fel:

$$I_{Au}/I_{Ag} = S_1 \cdot c_{Au}/c_{Ag} + i_1 \quad (6)$$

$$I_{Au}/I_{Cu} = S_2 \cdot c_{Au}/c_{Cu} + i_2 \quad (7)$$

Ahol: S_1, S_2 az egyenesek meredeksége, i_1, i_2 a tengelymetszetük, értékük az etalonok segítségével a kalibrációs görbékből számolható.

Az aranyérmék esetében $M = c_{Au} + c_{Ag} + c_{Cu}$ feltételezésünk szerint $M = 0,99$.

A fenti egyenletek felhasználásával az ismeretlen arany-, ezüst- ill. rézkoncentráció a következőképpen számolható a mért fluoreszcens intenzitások ismeretében:

$$c_{Au} \left(\frac{S_1 \cdot I_{Ag}}{I_{Au} - i_1 \cdot I_{Ag}} + \frac{S_2 \cdot I_{Cu}}{I_{Au} - i_2 \cdot I_{Cu}} + 1 \right) = 0,99 \quad (8)$$

$$c_{Ag} = \frac{c_{Au} \cdot S_1 \cdot I_{Ag}}{I_{Au} - i_1 \cdot I_{Ag}} \quad (9)$$

$$c_{Cu} = \frac{c_{Au} \cdot S_2 \cdot I_{Cu}}{I_{Au} - i_2 \cdot I_{Cu}} \quad (10)$$

2. A csúcsaránypáron alapuló kiértékelő eljárás tesztelése hiteles két- vagy többkomponensű homogén ezüst- és aranyminták segítségével.

A kétkomponensű geometriai korrekciós spektrumkiértékelő eljárás tesztelésére egy 90 %-os ezüsttartalmú referencia mintát, valamint ismert összetételű, 50 %-os ezüsttartalmú ezüst – réz ötvözetű pénzérméket alkalmaztunk.

A 90 %-os referencia minta ezüstkonzentráció értéke az 50 % - 100 % ezüstkonzentráció tartományra felvett kalibrációs egyenesből számolva 89,59 %-nak adódik, a relatív hiba értéke 0,65 %. A mátrixhatás csökkenését érhetjük el azzal, ha csak azokat az összetételű etalonokat vesszük figyelembe, amelyek közrefogják a meghatározandó koncentrációt. Így a 83,5 % - 92,5 % tartományt alkalmaztuk a 90 %-os referencia minta koncentrációjának meghatározására. Az ebből számolt ezüstkonzentráció érték 89,8 %, a relatív hiba csupán 0,3 % volt.

Hasonló mérés kiértékelést végeztünk az 50 % ezüsttartalmú mintával is, és ott is hasonló eredményre jutottunk. Az 1. táblázatban a legjobb mérési eredményeinket foglaltam össze. A dolgozatban részletesen bemutatom, hogy ahogy távolodunk az etalonok összetételével a mérendő koncentrációtól, úgy romlik az analízis pontossága. Ennek fő oka a mátrixhatás.

1. táblázat. Néhány referencia minta mérési eredménye

Referencia minták	Elméleti koncentrációk	Mért koncentrációk
90 % Ag tartalmú referenciaminta	90,0±0,5 % Ag	89,8±1,0 % Ag
50 % Ag tartalmú pénzérme, 1995	50,0±2,0 % Ag	50,2±1,0% Ag
„Krügerrand”, aranyérme, Dél-Afrika, 1974	91,6±2,0 % Au	92,1±4,5 % Au
„Ferenc József”, aranyérme, Ausztria, 1915	98,6±1,0 % Au	99,1±4,5% Au

A fenti mérési adatok alátámasztják, hogy a két komponensből álló ezüst-réz ötvözetekre kidolgozott (mindenfajta mintaelőkészítés nélküli) eljárással a geometriai eltérések zavaró hatása okozta mérési hiba jelentősen csökkenthető. A mintában található két komponens

röntgenfluoreszcenciás intenzitásának aránya független a gerjesztési körülmények, a minta geometriája, a felületi egyenetlenség okozta eltérésektől. Ugyanakkor a belső gerjesztés és a mátrixeffektus hatása csak akkor csökkenthető hányadosképzéssel, ha az etalonok és a minta összetétele közelítőleg megegyezik.

A háromkomponensű aranyötvetek geometriai korrekciós spektrumkiértékelő eljárásának tesztelésére hiteles összetételű aranylapocskákat és aranyérméket alkalmaztunk. Ezen mérések során is hasonló megállapításokat tettünk, mint az ezüstérmék esetében. A dolgozatban található mérésekből az 1. táblázatban két aranyérme mérési adatait mutatom be.

3. Különböző időpontokban felvett kalibrációs egyenesek paramétereinek tanulmányozása.

Az izotópperjesztéses röntgenfluoreszcenciás mérések esetén az egyszerű, $I = f(c)$ kalibráció esetében az izotóp bomlása miatt a kalibráló sor és az ismeretlen minta mérése közel azonos időben kell történjen. A hányadosképzéssel történő spektrumkiértékelés esetében ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a különböző időpontokban és a különböző készülékeken felvett kalibrációs egyenesek paramétereik hosszabb időn keresztül sem változtak (a nukleáris szóráson belül). Így az intenzitásarány- koncentrációarány kiértékelő eljárás lehetővé teszi egy kalibráló egyenes használatát az egész vizsgálat során. Ez a szempont különösen fontos a 60 nap felezési idejű I^{125} izotóp esetében.

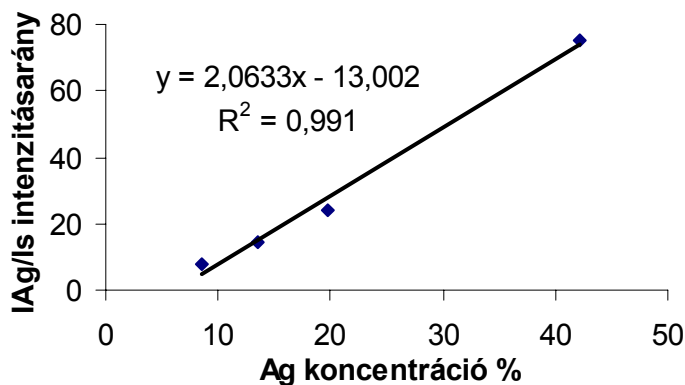
4. A karakterisztikus röntgensugárzás és a szórt sugárzás intenzitásarányán alapuló mátrixkorrekciós eljárás alkalmazása a geometriai eltérések korrigálására.

Ez a spektrumkiértékelő módszer azon a feltételezésünkön alapszik, hogy a mintából kiváltott fluoreszcens sugárzás és a mintán szórt gerjesztő sugárzás intenzitását azonos módon befolyásolja nem csak a minta abszorpciója, vagyis a mátrix, hanem a minta

geometriája, felületi egyenetlensége is. Ezen két sugárzás intenzitásának aránya független a fent említett hatásoktól abban az esetben, ha a fluoreszcens sugárzás energiája és a szórt sugárzás közötti energiasávban a minta nem tartalmaz más abszorbeáló komponenst. Így a kétkomponensű ezüstötvözetek esetén az ezüstkoncentráció meghatározása az $\frac{I_{Ag}}{I_s} = K \cdot c_{Ag}$ kalibrációs függvényt képeztük, ahol I_s az inkoherens szórt sugárzás intenzitása.

A fentebb említett 90 %-os referencia minta ezüstkoncentrációja a fenti kalibrációval 89,4 %-nak adódik, az 50 % os érme számított ezüstkoncentrációja pedig 49,5 %, tehát a geometriai- és mátrixkorrekcióval jó eredményt érhetünk el.

Az **arany-ezüst-réz** ötvözetminták esetében a gerjesztő izotóp 27,4 keV energiájához legközelebb az ezüst 25,5 keV-es abszorpciós éle található. Mind az arany L vonalai, mind a réz K vonalai ennél távolabb vannak. Így a szórt sugárzással képzett hányadoson alapuló módszer aranyötvözetekben várhatóan csak az ezüst koncentrációjának meghatározására használható. Ezt a feltételezést mérési adataim is igazolták



1.ábra. Ezüst kalibrációs görbe a szórt sugárzás figyelembevételével aranyötvözeteknél

Az ábrán látható, hogy a szórt sugárzás intenzitásához viszonyított ezüstcsúcs-intenzitás jó közelítéssel az ezüstkoncentráció lineáris függvényének tekinthető. A fenti kalibrációs egyenes segítségével számolt ezüstkoncentráció értékeket összehasonlítottuk a csúcsarányokon alapuló kiértékelő eljárás adataival. A két módszerrel kapott ezüstkoncentráció-értékek csupán néhány tized százalékkal különböznek egymástól.

Viszonylag nagyobb eltérések az 50 %-nál magasabb ezüsttartalommal rendelkező ötvözetek esetében találhatók. Ennek magyarázata lehet a belső gerjesztésből adódó eltérés, mivel az arany L vonalai (9,7; 11,4; 13,3 keV) a réz K (8,0 keV) vonala és az ezüst K (22,1 keV) vonala között helyezkednek el, így az arany képes elnyelni az ezüst fluoreszcens sugárzását másodlagos fluoreszcenciát létrehozva, melynek eredményeként csökkenhet a detektált ezüstatomok száma és nőhet az aranyatomoké. A magas aranytartalmú érméknél jelentős különbség nem tapasztalható az egyes módszerek ezüst mérési adatai között, az eltérések fő oka csupán a nukleáris szórás.

5. A halhús- és halmájminták, valamint az üledék- és talajminták röntgenfluoreszcenciás méréséhez minta-előkészítési eljárás kidolgozása és standardizálása

A biológiai és a környezeti minták röntgenfluoreszcenciás méréséhez kémiai és fizikai módszereket igénylő minta-előkészítési eljárás kidolgozására volt szükség. A vizsgálatokhoz a talaj-, üledék- és halmintákat szárítás, porítás, szitálás és homogenizálás után azonos méretű pasztillákká préseltük. A pasztillázás kötőanyag használata nélkül történt. A bemért minták tömege 1 gramm volt. Így a megfelelő minta-előkészítéssel a geometriai tényezők, a homogenitás és a részecskeméret különbözőségekből adódó hibaforrásokat sikerült lecsökkenteni.

A mennyiségi meghatározáshoz a CANBERRA AXIL röntgenfluoreszcenciás programcsomagjából a beütésszámok direkt összehasonlításával történő koncentráció-meghatározási módszert választottuk. A talaj, üledék, cápamáj és cápaizom standardok koncentráció-értékei általában jól megfeleltek az egyes standardok referencia értékeinek. A fenti kiértékelő módszer jól alkalmazható a hasonló összetétellel, mátrixszal rendelkező talaj-, üledék-, halhús- és halmájminták esetében. A röntgenspektrumok nyomelem-összetételének minél jobb kiértékeléséhez szükség van egy minimális beütésszámmra a

helyes csúcsillesztés érdekében. A kísérleti tapasztalatok alapján a biológiai és környezeti minták esetében a minimális csúcsmagasság 1000 beütésszám volt.

A röntgenfluoreszcenciás mennyiségi vizsgálatok további tesztelésére összehasonlító vizsgálatokat végeztünk grafitküvetés, valamint lángatomizációs atomabszorpciós készülékkel. A réz, cink és ólom esetében az adatok alapján 0,5-1,5 mg/kg eltérést tapasztaltunk a két módszer koncentráció értékei között.

6. Hal- és üledékminták nyomelem-tartalmának XRF meghatározása nyomán a következő megállapításokat tettük:

- az ólom a keszeg húsában a hal életkorától függő akkumulációt mutat,
- az ezüstkárászban jelentősen magasabb a cink és réz nyomelemek feldúsulása, mint az azonos életkörülmények között lévő más halfajok esetében,
- azokon területeken, ahol a felszíni vizek arzéntartalma magasabb, mint más élőhelyeken, a halhús arzéntartalma is magasabb koncentrációban van jelen,
- a romániai nehézfém szennyezés után a tiszai halak májának nehézfém-tartalma szintén igen változó és az értékek magasak
- a Tisza egyes részein mért üledék nehézfém-tartalma magasabb mint a Körös-holtági vagy más halastavak üledékének összetétele.

AZ EREDMÉNYEK ALKALMAZÁSA

A kifejlesztett módszerek segítségével a Magyar Nemzeti Múzeum és Magyar Nemzeti Bank éremgyűjteményének nagy mennyiségű, különböző korokból származó arany- és ezüstérméjének elemzését végeztük el. A pénzérmék közül elemzésre kerültek I. István (997-1038) által veretett első magyar, valamint X. századi magyar és európai ezüstérmék (bajor, cseh, salzburgi, drezdai). Elemeztem továbbá X. századi magyar és bizánci aranyérméket, arany ékszereket, I. Mátyás (1458-1490) és kortársainak ezüstérméit, Károly Róbert (1308-1342), Nagy Lajos (1342-1382), és Mária (1382-1385) aranyforintjait. Összességében mintegy 600 db muzeális érme került elemzésre.

Vizsgálataink eredményei segítséget nyújtanak a múzeumok munkatársainak a nemzeti vagyon részét képező érmék, műtárgyak megítélésében történelmi munkájuk során (Gedai, 1999, 2000). Az ötvözetek nyomelemspektruma egyes numizmatikusok véleménye szerint az emberi ujjlenyomathoz hasonlóan alkalmas az érclelőhely, bánya azonosítására. A méréseim alapján például a kohász és a geológus szakértők megállapították, hogy I. István pénzérméinek alapanyaga a magyarországi dunai mosásból származott. A Mátyás korabeli pénzérmék elemzése pedig lehetőséget biztosított a numizmatikusoknak az akkori pénzreform pontosabb megismerésére és új koncepciójának megalapozására.

A környezeti minták vizsgálatára kidolgozott elemzési módszer segítségével különböző projektek keretén belül vizsgáltunk eltérő élőhelyekről származó pontymintákat, eltérő méretű egyedeket és különböző halfajokat. A tiszai nehézfém-szennyezés kapcsán összehasonlításra kerültek különböző halfajok hús és máj részei, valamint az egyes mintavételi helyek üledékének nehézfém koncentrációi.

A tudományos munkám eredményeiről számos publikációban és előadáson számoltam be (Sándor, 1997, 1998, 2002, 2002, 2003, 2004), melyekre már több esetben is hivatkoztak különböző folyóiratokban. (J. Anal. At. Spectrometry, J. Radioanal. Chem)

AZ ÉRTEKEZÉS TÁRGYÁHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK:

Tudományos közlemények referált folyóiratokban

- Sándor Zs.**, Tölgyesi S., Gresits I., Solymosi J., Káplánné J.M. (1998): Mátyáskorabeli pénzermék ötvözőelemeinek mennyiségi és minőségi meghatározása röntgenfluoreszcencia módszerrel. **Magyar Kémiai Folyóirat**, Vol. **104**, No.8, pp. 343-348.
- Sándor, Zs.**, Tölgyesi, S., Gresits, I., Káplánné, J.M., (2000): Qualitative and quantitative analysis of medieval silver coins by energy dispersive X-ray fluorescence method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Vol. **246**, No.2, pp. 385-389.
- Sándor, Zs.**, Csengeri, I., Oncsik, M., Alexis, M.N., Zubcova, E. (2001): Trace metal levels in freshwater fish, sediment and water. **Environmental Science and Pollution Research** Vol. **8**, No. 4, pp. 265-268.
- Sándor, Zs.**, Gresits, I., Kasztovszky, Zs., Tölgyesi, S. (2002): Determination of the alloying elements in ancient silver coins by XRF. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Vol. **254**, No. 2, pp. 283-288.
- Sándor, Zs.**, Tölgyesi, S., Gresits, I., Járosi, L., Káplánné, J.M., Tóth, Cs., Bertók, K., Gyöngyössi, M. (2002): Qualitative and quantitative analysis of medieval coins from the reign of King Mathias by energy dispersive X-ray fluorescence method. **Archaeopress-Achaeolingua, BAR-Centr. Eur. Ser. 1.**, Jerem, E- T. Biró, K. (eds.) Proceedings of the 31st International Symposium on Archaeometry, Vol. **II**. pp. 455-459.
- Sándor, Zs.**, Gresits, I., Káplánné, J.M. (2003): XRFA of medieval gold coins and jewellery. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Vol. **256**. No.2, pp. 283-288.
- Sándor, Zs. J.**, Oncsik, M. B., Czuczi, M., Csengeri, I., Gresits, I. (2004): Comparison of different quantitative X-ray fluorescence methods using reference standard materials. **Aarms**, Vol. **3.**, No. 3., pp. 333-337.

Konferencia előadások, poszterek

- Sándor, Zs.**, Tölgyesi, S., Gresits, I., Solymosi, J. (1998): Non-Destructive Elemental Analysis of Medieval Coins by X-ray Fluorescence Analysis. **13th Radiochemical Conference**, (1998. április 19-24., Mariánské Lázně-Jáchymov, Czech Republic), **Book of abstract**, pp. 197.
- Sándor Zs.**, Tölgyesi S., Járosi L., Gresits I., Solymosi J., Káplánné Juhász M.: Mátyáskorabeli pénzermék ötvözőelemeinek mennyiségi és minőségi meghatározása röntgenfluoreszcencia módszerrel. **Őszi Radiokémiai napok** (1997. október 14-16., Tata)

EGYÉB KÖZLEMÉNYEK

Tudományos közlemények referált folyóiratokban és konferencia kiadványokban

- Gresits, I., Tölgyesi, S., **Sándor, Zs.**, Solymosi, J., Ormai, P., Fritz, A., Volent, G. (1997): Determination of Soft X-ray Emitting Isotopes in Radioactive Wastes of Nuclear Power Plants at High Beta and Gamma Background. **Models in Chemistry**, vol. **134**, No. 2-3, pp. 325-335.
- Valyon, J., Engelhardt, J., Lónyi, F., **Sándor, Zs.** (1999): The hydroconversion of n-heptane over reduced and oxidized Pt/H-zeolite catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, vol. **125**, pp. 375.
- Bardócz, T., Kovács, E., Radics, F., **Sándor, Zs.** (1999) Experiments for the improved use of decapsulated Artemia cysts in intensive culture of African catfish (*Clarias gariepinus Burchell*) larvae in Hungary. **Journal of Fish Biology**, vol. **55** (Supplement A), pp. 227-232.
- Csengeri I., **Sándor Zs.**, Lengyel P., Györe K., Szabó P., Pekár F (1999): Minőségellenőrzés és minőségbiztosítás lehetőségei a haltenyésztésben. II. A ponty húsmínőségének függése környezeti, technológiai tényezőktől. **Halászatfejlesztés** vol. **22**, pp. 51-60.
- Sándor, Zs.**, Csengeri, I., Lengyel, P., Pekár, F., Gresits, I., Tölgyesi, S., Oncsik, M. (1999) Trace metal levels in fish meat and some food additives. "AQUACULTURE EUROPE '99" (1999. augusztus 7-10., Trondheim, Norvégia), **Extended abstract**
- Sándor Zs.**, Oncsik M., Csengeri I., Lengyel P. Györe K., Pekár F., Szabó P., E. Zubcova, J. Toderash, M. Alexis (2000): A halhús esszenciális és toxikus elem tartalmának vizsgálata. **Halászatfejlesztés** vol. **24**, pp. 153-160.
- Lengyel P., **Sándor Zs.**, A. Taylor, C. Alasalvar, Csengeri I., M. Alexis (2000): Étkezési ponty tárolási minőségével kapcsolatos elővizsgálatok. **Halászatfejlesztés** vol. **24**, pp. 137-144.
- Lengyel P., **Sándor Zs.**, Györe K., Szabó P., Pekár F., E. Zubcova., M. N. Alexis, Csengeri I. (2001): A ponty és néhány más hazai pontyféle testösszetételének alakulása a takarmányozással összefüggésben. **Halászatfejlesztés** vol. **25**, pp. 153-161.
- Csengeri I., **Sándor Zs.**, Lengyel P., Györe K., Szabó P., Oncsik M., Oncsik E., Pekár F. (2001): A Tisza-tavi üledékbe lerakódott nehézfémek mobilizációja a bentikus táplálékláncon keresztül. „Duna-Tisza medence víz és környezetvédelmi nemzetközi konferencia” (2001. szeptember 19-21, Debrecen), Konferencia kiadvány pp.170-180.
- Zubcova, E., Todorash, I., Zubcova, N., Csengeri, I.; Alexis, M. N., **Sándor, Zs.** Andreev, N. (2001): The seasonal dynamics of trace elements and heavy metal accumulation in freshwater fish. - In: I. Todorash et al., (Eds.): Diversitatea, valorificarea rationala si protectia lumii animale. **Proceeding** of IVth Zoological Conf. Of Republic of Moldavia, pp. 208-215.
- B. Oncsik Mária, Sándor Zs, Klimaj Gy, Oncsik E (2003): Csurgalékvízzel történő mikroöntözés hatása a növények mikroelem-tartalmának változására. **Mikroelemek a táplálékláncon /Trace elements in the food chain** (szerk. Simon László – Szilágyi Mihály) Bessenyei György könyvkiadó, Nyíregyháza, pp. 87-98

Konferencia előadások, poszterek

- Sándor Zs.**, Tölgyesi S., Solymosi J., Gresits I (1996) : Élelmiszerek nyomelemtartalmának vizsgálata röntgenfluoreszcenciás módszerrel. **Őszi Radiokémiai napok** (1996. október 14-16., Balatonkenese)
- Sándor Zs.**, Tölgyesi S., Solymosi J., Gresits I. (1996): Élelmiszerek nyomelemtartalmának vizsgálata röntgenfluoreszcenciás módszerrel. **Vegyészkonferencia** (1996. november 15-17., Kolozsvár, Románia)
- Csengeri I., **Sándor Zs.**, Lengyel P., Györe K., Pekár F. (1999): Tógazdasági és természetesvízi ponty (*Cyprinus carpio*) húsmínőségének vizsgálata környezeti, technológiai tényezőkkel összefüggésben. **Hungalimenteria '99** (1999. április. 27-28., Budapest)
- Gy. Papp Zs, M. Saroglia, G. Terova, **Sándor Zs.** (1999): Takarmányok aminosav-tartalmának meghatározását befolyásoló minta-előkészítési módszerek. **XXIII: Halászati Tudományos Tanácskozás**, (1999. május 26-27., Szarvas)
- Bardócz, T., Radics, F., **Sándor, Zs.**, (2000): On farm experiment to use vitamin C enriched decapsulated artemia cysts as a starter feed for *Clarias gariepinus* larvae. **Aquaculture America 2000 National Conference**, (2nd -5th February, 2000, New Orleans, USA).
- Lengyel, P., Csengeri, I., Györe, K., Oncsik, E., **Sándor, Zs.**, Oncsik, B.M., Szabó, P., Janurik, E., Józsa, V., Pekár, F. (2002): Application of the SEM/AVS method for assessing potential heavy metal toxicity in the Hungarian Upper Tisza Basin- In: Grinzhevskiy, N. V. (ed.) Problemy akvakultury i funkcionirovaniya vodnykh ekosistem. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii molodykh uchenykh, (25th-28th February, 2002, Kiev) pp. 207-208.
- Csengeri, I., Lengyel, P., **Sándor, Zs.**, Oncsik, B.M., Oncsik, E., Szabó, P., Janurik, E., Józsa, V., Pekár, F. (2002): SEM/AVS Levels in Determination of the Ecotoxicity of Heavy Metals in the Sediment of Szamos and Tisza Rivers. **SETAC Europe 12th Annual Meeting. Challenges in Environmental Risk Assessment and Modelling: Linking Basic and Applied Research**, (12nd-16th May, 2002, Wien, Austria) p. 231.
- Csengeri, I., Lengyel, P., **Sándor, Zs.**, Oncsik, B. M., Janurik, E., Györe, K., Józsa, V., Szabó, P., Pekár, F. (2002): Studies on the potential toxicity of heavy metals in oxbow lakes of Tisza River Shallow Lakes. **International Conference on Limnology of Shallow (Non-Stratifying) Lakes**, (25th –30th May, 2002, Balatonfüred) p. 35.
- Lengyel P., Csengeri I., Oncsik E., Györe K., **Sándor Zs.**, B. Oncsik M., Szabó P., Janurik E., Józsa V., Pekár F. (2002): Potenciális nehézfém-toxicitás becslése SEM/AVS módszerrel a felső-tiszai vízgyűjtő üledékeiben. „**JUTEKO 2002**” **Sámuel Tessedik Jubilee Agricultural, Water and Environmental Management Scientific Days**, (2002. augusztus 29-30., Szarvas) pp. 313-315.
- Csengeri, I., Lengyel, P., **Sándor, Zs.**, Oncsik, E., Oncsik, B.M., Janurik, E., Györe, K., Józsa, V., Szabó, P., Pekár, F (2002): Studies on the potential toxicity of heavy metals in main channels and oxbow lakes of Tisza and Szamos Rivers. **US-HU Tisza Workshop**, (16th –19th September, 2002, Budapest).