

MINTAGYŰJTÉS, MINTA-ELŐKÉSZÍTÉS, MINTAVESZTESÉG TL KORMEGHATÁROZÁS SORÁN

SAMPLING, SAMPLE TREATMENT AND SAMPLE LOSS DURING TL DATING

SIPOS GYÖRGY¹, KISS TÍMEA¹, PÁLL DÁVID GERGELY², TÓTH ORSOLYA¹,
SCHUBERT GÁBOR¹, TÓTH MÁRIA³

¹Szegedi Tudományegyetem, Természeti Földrajzi és Geoinformatikai Tanszék, 6722 Szeged, Egyetem u. 2-6.

²Szegedi Tudományegyetem, Földtani és Őslénytani Tanszék, 6722 Szeged, Egyetem u. 2-6.

³Magyar Tudományos Akadémia Geokémiai Kutatóintézete, 1112 Budapest, Budaörsi út 45.

E-mail: gysipos@geo.u-szeged.hu

Abstract

Concerning archaeometrical research sampling has always been a hot issue in the relationship of the owner or the person who is in charge of the studied object and the archaeometrical expert. This is also true of course in the case of luminescence dating, which usually requires sample extraction by drilling from the studied object. As a consequence it is considered to be important to inform the archaeological and restorer community on the necessary amount of sample for performing a valuable analysis. This way the size of the expected damage can be determined, and thus future compromises between the two parties during the sampling procedure might be facilitated. In the present short communication therefore we outline the process of sampling and sample treatment, and based on our previous experience we attempt to determine the amount of sample loss during these. Based on the necessary amount of treated sample for the direct measurements and the calculated ratio of sample loss, we also determine the preferable or minimum amount of material that should be extracted during sampling.

Kivonat

Archeometriai vizsgálatok esetében a mintagyűjtés általában neuralgikus pont a vizsgált tárgy tulajdonosa vagy kezelője, valamint a vizsgálatot végző szakember viszonyában. Nincs ez másként a lumineszcens kormeghatározás esetében sem, ahol a mérésekhez szükséges mintát általában fúrással lehet eltávolítani. Mindezek kapcsán fontosnak tartjuk a régész és restaurátor szakma informálását azzal kapcsolatban, hogy az eredményes mérések kivitelezéséhez hozzávetőleg mennyi minta gyűjtésére van szükség, milyen mértékű roncsolással kell számolni. Ezáltal talán könnyebben megköthetőek az esetleges kompromisszumok a két fél között a mintagyűjtés során. Rövid tanulmányunkban ezért áttekintjük a mintavétel és a feltárás menetét, valamint eddigi tapasztalataink alapján számszerűsítjük, hogy mekkora a mintaveszteség utóbbi során. A tényleges mérésekhez szükséges feltárt mintamennyiség, és a feltárás során várható anyagveszteség alapján pedig megadjuk, mennyi az a minimális minta, amivel érdemes nekifogni a termolumineszcens (TL) kormeghatározásnak.

KEYWORDS: LUMINESCENCE DATING, CERAMICS, SAMPLING, SAMPLE LOSS

KULCSSZAVAK: LUMINESZCENS KORMEGHATÁROZÁS, KERÁMIA, MINTAGYŰJTÉS, ANYAGVESZTESÉG

Bevezetés

A lumineszcens kormeghatározás (termolumineszcencia/optikailag stimulált lumineszcencia – TL/OSL) jelentősége az archeometriai és régészeti kutatások terén vitathatatlan. Segítségével kerámiák, cserép tárgyak, terrakotta műalkotások valamint téglák és egyéb iparrégészeti vonatkozású objektumok kiégetési ideje adható meg. A módszer fizikai alapjairól, mérés technikai sajátosságairól számos tanulmány ad áttekintést (pl.: Aitken 1982, 1998, Wintle 2008; magyarul: Novothny és Újházi 2000, Sipos és Papp 2009). A kormeghatározás során a minta kvarc és földpát alkotóiban természetes radioaktív sugárzás (minta anyaga +

környezet) hatására kialakuló lumineszcens jelet mérjük melegítés (TL), vagy megvilágítás (OSL) segítségével. Ezt követően mesterséges besugárzások és az ezek által előidézett lumineszcens válaszok alapján következtetünk a minta által a kiégetés óta elnyelt dózis nagyságára. Az így megállapított dózis és a radioaktív dózisteljesítmény ismeretében a kiégetés óta eltelt idő számítható (Sipos 2010)

Az alábbiakban főként a mintagyűjtés és a feltárás során általunk alkalmazott eljárásokat mutatjuk be, valamint igyekszünk számszerűsíteni a minta-előkészítés során elvesző anyag mennyiségét.

Mindezt annak érdekében tesszük, hogy rávilágítsunk az eltérő kormeghatározási problémák megoldásához szükséges minimum mintamennyiségekre, így készítve fel a módszert alkalmazni kívánó régész és restaurátor szakembereket a tárgyon végzett „beavatkozás” mértékére. A mintagyűjtés során ugyanis, ha kis mértékben is, de elkerülhetetlen a tárgy fűrésszel történő „roncsolása”, ezért kölcsönös kompromisszumra van szükség a tárgy vagy műalkotás kezelője (lehetőleg kis furat → túl kevés minta) és a természettudományos szakember (lehetőleg nagyon sok minta → túl nagy furat) között.

Mintagyűjtés

Régészeti tárgyak és műalkotások lumineszcens eredetiség vizsgálata, illetve kormeghatározása kizárólag roncsolásos mintagyűjtést követően végezhető el. Ennek több oka is van: 1) a mérésekhez a tárgy belsejéből (legalább 2-3 mm mélységtől kezdve) kell mintát gyűjteni, mert a lumineszcens jel fény hatására is törlődik, illetve 2) így lehet valamelyest garantálni, hogy a vizsgált minta lumineszcens jelének felépítésében közreműködő α és β sugárzás nagyrészt magából a tárgy anyagából származzék, s a tárgy környezete (sokszor ismeretlen) csak a nagy hatótávolságú γ sugárzásért legyen felelős. Végül 3) a jelenleg alkalmazott mérés technikák poranyagú, esetleg hajszálvékony szeletekben (porcelán esetében) rendelkezésre álló mintát, mintarészeket igényelnek.

A mintázás során ezért legtöbbször poranyag gyűjtése a cél (1. ábra). Ha a vizsgált tárgy nem képvisel nagyobb értéket, akkor a külső 2-3 mm-es réteg eltávolítását követően a tárgy összezúzásával és őrlésével is előállíthatjuk az anyagmintát. Ennél sokszor hatékonyabb, kevésbé drasztikus és az értékesebb tárgyak esetében is jól alkalmazható a fűrésszel történő mintavétel.



1. ábra: Mintavétel alacsony fordulatszámu fűró és speciális fűrófejek segítségével, kis nyomású Na lámpa fénye mellett

Fig. 1.: Sampling by the light of low pressure Na lamp using special drill bits and a low rpm drill

Mintagyűjtéskor ezért általában ez utóbbi eljárást szoktuk alkalmazni (1. ábra). A mintavétel 2,5, illetve 2,8 mm átmérőjű Dremel típusú wolfrám-karbid fűró- és marószárakkal történik (2. ábra) alacsony fordulatszám mellett, a túlhevülés megakadályozása végett. Az optikai úton történő jelvesztést elkerülendő a műveletet hordozható, kis nyomású Na fényforrások tompított sárga fényénél végezzük (1. ábra). A lámpák kibocsátási spektruma 581 nm maximummal igen szűk, az OSL szempontjából semleges hullámhossztartományra szorítkozik, így mind a földpát, mind a kvarc kristályok fény általi stimulációja elkerülhető.

A mintavételi lyuk felszíni kiterjedése és mélysége erősen függ a kormeghatározási feladattól. Kevesebb mintára van szükség, ha hamisítványokat szeretnénk kiszűrni (20-30 %-os hiba a korban), és többet kell gyűjtenünk, ha ugyanazon az anyagon több mérést szeretnénk elvégezni, azaz pontosabb adatokat szeretnénk kapni (10-15 %-os hiba a korban). A kormeghatározási feladat így alapvetően determinálja a szükséges mintamennyiséget, a későbbi feltérési folyamatot és a mérések menetét (1. és 2. táblázat).

A mintavételi lyuk mélységét mindezen túl elsősorban a tárgy falvastagsága határozza meg. Általános szabály még, hogy a külső 2-3 mm-t több okból is külön kell választani (lásd előbb). Az így kapott anyag mindamellett a tárgy anyagára jellemző radioaktív elemkoncentráció meghatározását (ICP MS, μ XRF), illetve más archeometriai vizsgálatok elvégzését is lehetővé teszi (pl. XRD). Annak érdekében, hogy a lumineszcens vizsgálatokra szánt mintába ne kerüljön felszínhez közeli anyag, a furat külső 2-3 mm-et nagyobb méretűre érdemes kialakítani, mint a furat belső részét ($\varnothing$ 2,5 mm).



2. ábra: A mintavételhez használt nagy keménységű wolfrám-karbid fűró- és marófejek (balról a második és harmadik $\varnothing$ 2,5 mm, balról a negyedik $\varnothing$ 2,8 mm)

Fig. 2.: Tungsten carbide drill and groove bits of high hardness (2nd and 3rd from the left $\varnothing$ 2,5 mm, 4th from the left $\varnothing$ 2,8 mm)



3. ábra: Laboratóriumi munka, a lumineszcens mérésekre szolgáló RISØ típusú műszer, valamint a feltárások folyamatábrája

Fig. 3.: Laboratory works, RISØ type luminescence reader, and the flow chart of sample preparation

Amennyiben nem adott a kellő falvastagság, egy kevésbé mély horony kialakításával is meggyűjthető a szükséges mennyiség.

Laboratóriumi feltárás és mintavesztés

A gyűjtött mintát több lépésben készítjük elő a lumineszcens mérésekre (**3. ábra**). Először 10 %-os HCl segítségével eltávolítjuk a minta karbonát tartalmát, majd ezt követően 30 %-os H₂O₂ oldattal az esetleges szervesanyag tartalmat is elmaratjuk. A savas kezelést a pH semlegesítése követi. Centrifuga alkalmazása és körültekintő dekantálás mellett is átlagosan 20-30 %-os anyagvesztéssel kell számolnunk (**1. és 2. táblázat**).

Amennyiben nagyobb mennyiségű minta áll rendelkezésre, a vizsgált anyag szemcseméret szerinti szeparációját is elvégezzük. Így növelhető a szemcsék méretbeli homogenitása, ezáltal az általuk abszorbeált radioaktív besugárzás hatékonyságának egyöntetűsége. A méret szerinti elkülönítést centrifugacsőben, 6 cm-es acetonszlopban az eltérő szemcseméretű eltérő ülepedési idejét kihasználva végezzük. A cél a 4-11 µm közötti szemcsefrakció szeparálása. Az eljárás végére a mérésekhez felhasználható anyag mennyisége további 40-45 %-kal csökken, így végül az eredeti mennyiség kb. 30 %-a marad meg (**1. táblázat**).

Legvégül a megmaradt polimineralikus anyagból acetonszuszpenziót készítünk, melyet üvegcsővekben elhelyezett 9,8 mm átmérőjű alumínium korongokra ülepítünk úgy, hogy hozzávetőleg 2,0-2,5 mg mennyiségű anyag jusson egy-egy korongra (**1. és 2. táblázat**). A korongokra felvitt anyag fedése és összefüggősége sajnos nem minden esetben megfelelő, átlagosan a korongok 80-90 %-a alkalmas a további mérésekre (**4. ábra**).

Mennyi minta gyűjtésére van tehát szükség?

A TL/OSL mérések menetét ehelyett nem áll módunkban részletezni, azt viszont fontos számba vennünk, hogy a különböző vizsgálatokhoz hozzávetőleg hány korong szükséges, ebből ugyanis megadható az optimális gyűjtési mennyiség is.

Amennyiben nagyobb mérési pontosságra törekszünk minimum 24 korongra van szükségünk (hozzáadott dózis módszer: min. 12 korong, regenerációs mérések a pontosításhoz: min. 9 korong, fakulási teszt: min. 3 korong (Sipos és Papp 2009)).



4. ábra: Előkészített mintahordozó alumínium korongok. Bal oldalon jó fedettségű korongok, jobb oldalon nem megfelelő fedettségű korongok, alul tiszta korongok minta nélkül

Fig. 4.: Sample bearing aluminum discs ready for the measurements. On the left discs with complete sample cover, on the right discs with incomplete sample cover, at the bottom clear discs can be seen

1. táblázat: A gyűjtött és a kormeghatározáshoz felhasznált mintamennyiség alakulása részletesebb mérések esetén. A 4-11 µm-es frakció leválasztásával csökken a legjelentősebben a felhasználható anyag mennyisége.

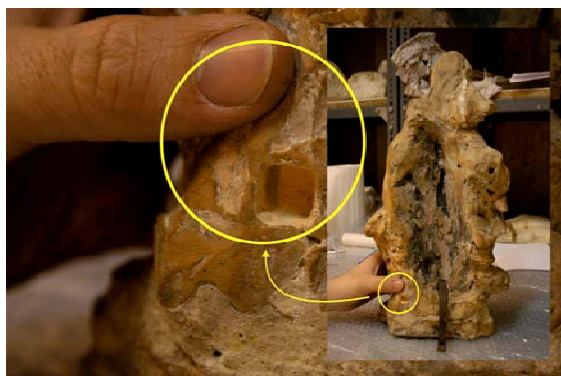
Table 1.: Change of sample quantity throughout laboratory procedures when aiming at more precise measurements. The greatest loss is experienced during the separation of the 4-11 µm grainsize fraction.

lab. kód	gyűjtött (mg)	feltárás után (mg)	4-11 µm (mg)	korongok (db)	minta/korong (mg)
osz179	390	300	120	55	2.18
osz180	440	380	110	51	2.16
osz181	390	290	90	40	2.25
osz182	230	210	60	28	2.14
osz183	460	410	110	51	2.16
osz184	340	250	110	52	2.12
osz185	490	430	210	50	2.50
osz186	430	220	110	40	2.75
osz187	460	270	90	32	2.81
osz188	590	430	200	40	2.50
osz189	510	450	280	40	2.50
osz192	400	250	120	44	2.73
osz193	560	250	140	48	2.92
osz194	500	230	100	40	2.50
osz195	280	180	100	40	2.50
osz196	260	170	80	28	2.86
osz197	350	220	100	36	2.78
osz198	390	290	110	40	2.75
osz199	500	210	110	40	2.75
osz369	1230	980	287	40	2,50
osz372	820	740	290	40	2,50
osz377	970	850	300	40	2,50
osz382	310	220	60	30	2,00
osz391	438	309	89	36	2.47
osz392	217	151	43	21	2.05
átlag	479 (100 %)	348 (73 %)	139 (29 %)	40.1	2.47

2. táblázat: A gyűjtött és a kormeghatározáshoz felhasznált mintamennyiség alakulása egyszerűbb eredetiségvizsgálat esetén. A 4-11 µm-es frakció leválasztására a kevés minta miatt ez esetben nincs lehetőség.

Table 2.: Change of sample quantity throughout laboratory procedures when aiming at less precise authenticity testing. The separation of the 4-11 µm grainsize fraction in this case is not possible.

lab. kód	gyűjtött (mg)	feltárás után (mg)	4-11 µm (mg)	korongok (db)	minta/korong (mg)
osz240	60.5	32		18	1.78
osz274	41	33		18	1.83
osz275	41	35		15	2.33
osz367	48	28		14	2.00
osz385	53	49		20	2.45
osz386	77	72		28	2.57
osz387	45	41		16	2.56
osz388	73	40		20	2.00
osz389	75	60		28	2.14
osz486	34	17		9	1.89
osz487	49	36		18	2.00
osz542	39	32		16	2.00
osz543	34	29		15	1.93
osz544	40	33		16	2.06
osz545	60	49		24	2.04
osz546	45	43		22	1.95
osz547	44	39		20	1.95
osz548	48	39		20	1.95
osz549	43	35		17	2.06
osz550	27	22		11	2.00
átlag	48.8 (100 %)	38.2 (78 %)		18.25	2.07



5. ábra: Fúró- és marófejekkel kialakított 1x1 cm-es, 5-6 mm mély mintavételi lyuk, melyből 400-500 mg anyag gyűjthető. A méretes műtárgy hátulján még ez a roncsolás sem feltűnő.

Fig. 5.: An approximately 1x1 cm size, 5-6 mm deep sampling pit adequate for the extraction of 400-500 mg powdered sample. On the non-refined back of the relatively large artwork the harm is hardly distinguishable.

Mindazonáltal sokszor előfordul, hogy a mérést ismételni kell, esetleg más protokollal is ellenőriznünk kell az eredményeket, ezért optimálisan 36-40 korong előkészítése célszerű. Ez hozzávetőleg 90-100 mg anyag meglétét jelenti a feltárásokat követően. Mintegy 70 %-os teljes veszteséggel számolva így tehát minimum 250-300 mg ($1,8 \text{ g/cm}^3$ átlagos sűrűséget feltételezve $\approx 0,14\text{-}0,17 \text{ cm}^3$) minta gyűjtése célszerű, ami a külső 2-3 mm-es réteg eltávolításán túl egy 10x10 mm-es gyűjtési felület esetében további 2-3 mm-es (**5. ábra**), egy 5x5 mm-es gyűjtési felület esetében pedig további 6-7 mm-es mélységű anyagkitermelést igényel.

Kevésbé pontos eredetiség vizsgálat esetén a minimális mennyiség 12 (hozzáadott dózis módszer), némi ráhagyással 18 korong, azaz legalább 36 mg anyagra van szükség a minta korongra ülepítéskor, ami hozzávetőleg 45-50 mg ($1,8 \text{ g/cm}^3$ átlagos sűrűséget feltételezve $\approx 0,025\text{-}0,027 \text{ cm}^3$) minta gyűjtését feltételezi. Ez egy 2,5 mm átmérőjű fúrófej esetében a 2-3 mm-es felületi réteg eltávolításán túl további kb. 5 mm-es mélységű furatot igényel (**6. ábra**).

A kor kiszámításához elengedhetetlen másik alapvető paraméter, azaz a dózisteljesítmény meghatározásához szükséges anyagmennyiséget a mintagyűjtés elején különválasztott külső furatanyag általában fedezi. Nagyobb felületre kiterjedő mintavétel esetén a begyűjtendő 100-300 mg mennyiségű anyag ICP MS-sel történő elemösszetétel vizsgálatot is lehetővé tesz, ennek mintaigénye ugyanis 50 mg. Előnye, hogy segítségével a minta U, Th és K koncentrációja is meghatározható, ezáltal a dózisteljesítmény, illetve a kor is pontosabban számítható.



6. ábra: Mintavételi furat eredetiség vizsgálathoz. A furat külső része nagyobb ($\varnothing 2,8 \text{ mm}$), belső része kisebb ($\varnothing 2,5 \text{ mm}$) átmérőjű fúrófejjel lett kialakítva. A mintát a tárgy eldugott, nagyobb anyagvastagságot biztosító részéről gyűjtöttük.

Fig. 6.: Sampling hole for authenticity testing. The outer part of the drill hole was made with a larger ($\varnothing 2,8 \text{ mm}$), the inner part with a smaller ($\varnothing 2,5 \text{ mm}$) diameter drill bit. The sample was taken from a hidden location where material thickness was greater.

Amennyiben kis átmérőjű furatból gyűjtünk, a külső anyag mennyisége 20-30 mg-nál nem több, azaz az ICP MS vizsgálatokat nem lehet elvégezni. Ilyen esetekben azonban a K-tartalom (részaránya a dózisteljesítményben 40-50 %) meghatározása továbbra is megoldható, pl. μXRF segítségével. Az U és Th mennyisége a K-tartalom ismeretében becsülhető. Eredetiség vizsgálat esetén a 20-30 %-os pontosság kivitelezéséhez mindez elegendő.

Összegzés

Eddigi tapasztalataink alapján a TL vizsgálatokhoz előkészített minták feltárása során jelentkező anyagvesztesség 70 %, illetve 20 % attól függően, hogy milyen mérési pontosságot igénylő kormeghatározási feladattal állunk szemben, és az milyen feltárási procedúrát igényel. Ez alapján, illetve a konkrét mérésekhez szükséges korongmennyiség alapján minimálisan 250-300, illetve 45-50 mg minta gyűjtésére van szükség, ami 10x10x6 mm-es mintavételi árok, illetve $\varnothing 2,5 \times 8 \text{ mm}$ -es mintavételi furat elkészítését feltételezi. A kormeghatározáshoz szükséges további, elemösszetételre vonatkozó mérések mintaigényét fedezi az árok, illetve a furat külső 2-3 mm-éből származó anyag. A mintagyűjtést megelőzően a régész és művészettörténész szakembernek tehát a fentebb említett minimum dimenziókkal kell számolnia, ha értékelhető mérési eredményeket szeretne a tárgy keletkezési korára vonatkozóan. Laboratóriumunk szakemberei ugyanakkor mindent elkövetnek azért, hogy a lehető legkisebb sérülést okozzák a tárgy lehető legeldugottabb részén a tárgy kezelőjével remélhetőleg teljes egyetértésben.

Hozzá kell még azt is tenni, hogy a TL-el meghatározott kor, illetve az ezzel járó „sebhely” (ha a restaurátor el nem tünteti) mint bizonyíték akár még emelhet is a tárgy értékén. Mindezek alapján reméljük, hogy a TL és más archeometriai vizsgálatokhoz szükséges roncsolásos mintagyűjtéssel szemben táplált természetszerű ellenérzés valamelyest csökken a régészek és művészettörténészek körében.

Irodalom

- AITKEN, M. J. (1982): *Fizika és régészet*. Akadémiai Kiadó. Budapest.
- AITKEN, M. J. (1998): *An Introduction to Optical Dating*. Oxford University Press. London.
- NOVOTHNY, Á., UJHÁZY, K. (2000): A termo- és optikai lumineszcens kormeghatározás elméleti alapjai és gyakorlati kérdései a negyedidőszaki kutatásokban. *Földrajzi Értesítő* **49/3-4**: 165–187.
- SIPOS, GY. (2010): A lumineszcens kormeghatározás régészeti és művészettörténeti alkalmazása I. *Természet Világa* **141/6**: 279–282.
- SIPOS, GY., PAPP, SZ. (2009): Terrakotta műalkotások eredetiségvizsgálata és kormeghatározása termolumineszcens módszerrel, Szépművészeti Múzeum, Budapest. *Archeometriai Műhely* **VI/1**: 61–74.
- WINTLE, A. G. (2008): Fifty years of luminescence dating. *Archaeometry* **50/2**: 276–312.