

## Kínai kerámiák TL vizsgálata, Hopp Ferenc Kelet-Ázsiai Művészeti Múzeum

### BEVEZETÉS

A lumineszcens kormeghatározási eljárások segítségével mód nyílik cseréptárgyak és kerámiák égetési, illetve keletkezési idejének közvetlen meghatározására. A termolumineszcencia (TL) és optikai lumineszcencia (OSL) jelensége félvezető ásványok (esetünkben földpátok és kvarc) azon tulajdonságához köthető, hogy az izzáshoz szükségesnél számottevően kisebb hő, vagy adott hullámhosszú fény hatására igen kis, de mérhető mennyiségű fotont bocsátanak ki. A TL/OSL fény intenzitása arányos az ásványok által korábban elnyelt, természetes radioaktív sugárzásból (U-nat, Thórium-232, Kálium-40, kozmikus sugárzás) eredő dózis nagyságával. A kormeghatározás elvi alapja, hogy a TL/OSL jel a tárgy kiégetésekor nullázódik, ezt követően azonban újból megindul felhalmozódása, és ennek mértékéből következtethetünk a korra. A módszer archeológiai és archeometriai alkalmazása széleskörű.

A TL kialakulásában döntő szerepe van a vizsgált kristályokban, illetve a környezetükben található természetes radioaktív elemek ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{40}\text{K}$ ) bomlásából származó sugárzásnak, valamint a kozmikus sugárzásnak. Ezek ugyanis a kristályrácsokban található töltéseket magasabb energiaszintre emelik, ahol azok egy része csapdázódik. Ez a folyamat tulajdonképpen rögzíti a kristályrácsban elnyelt dózis nagyságát. Az anyagban egységnyi idő alatt elnyelt dózist *dózisteljesítménynek* ( $D^*$ ) nevezzük, amely a radioaktív elemek koncentrációjából bizonyos anyagminőségbeli paraméterek alapján számítható.

A kristályokban elnyelt dózis összes mennyiségére a TL mérések segítségével indirekt módon következtethetünk, az alábbi összefüggéseket alapul véve: 1) a TL stimulálás során leadott fotonok száma arányos a korábban csapdázódott töltések számával, 2) a csapdázódott töltések száma pedig arányos az elnyelt összes dózissal, vagy *paleodózissal* ( $P$ ). Miután indirekt módon meghatároztuk a paleodózis laboratóriumi megfelelőjét az ún. *egyenérték dózist* ( $D_e$ ), valamint a dózisteljesítményt, a kiégetés óta eltelt idő az alábbi összefüggés segítségével számítható:

$$\text{Kor (ka)} = \frac{\text{egyenérték dózis (Gy)}}{\text{dózisteljesítmény (Gy/ka)}}$$

### MINTAVÉTELEZÉS, LABORATÓRIUMI FELTÁRÁS

A mintavételezés során összesen 8 tárgyból gyűjtöttünk mintát (1 táblázat). A mintavételezést 2 mm átmérőjű karbid fúró- és marófejekkel végeztük 4-5 mm mélységig, kis nyomású Nátrium-fényforrás mellett. A furatanyag külső 2 mm-es részét radioaktív elem meghatározásra, belső részét lumineszcens mérésekre tettük félre. A mintagyűjtés és a laboratóriumi feltárások során a jegyzőkönyvekben leírt módon jártunk el. A lumineszcens méréseket alumínium korongokra applikált polimíneralikus mintákon végeztük el. Az egyes mintákból számos mintarészt, korongot készítettünk elő (lásd jegyzőkönyvek).

1. Táblázat: A vizsgált műtárgyak laboratóriumi és múzeumi azonosítói, illetve megnevezése.

Laboratóriumi azonosító	Múzeumi azonosító	Megnevezés
OSZ367	H. lt. sz.: 53.685	Lovas
OSZ493	H. lt. sz.: 50.153	Bika
OSZ494	H. lt. sz.: 4345	Hun harcos
OSZ495	H. lt. sz.: 614	Korsó
OSZ496	H. lt. sz.: 9973	Kutya
OSZ497	H. lt. sz.: 9800	Barbár lovász (karja)
OSZ498	H. lt. sz.: 9800	Barbár lovász (feje)
OSZ499	H. lt. sz.: 1938	Kútkáva
OSZ500	H. lt. sz.: 54.308.	Álló kapuőr (ülepe)
OSZ501	H. lt. sz.: 54.308.	Álló kapuőr (talpa)

## MÓDSZER

A lumineszcens mérések célja, hogy utólag besugárzott mesterséges dózisok és az általuk gerjesztett lumineszcens intenzitások segítségével meghatározzuk, hogy a mintából kinyert természetes lumineszcens intenzitás (TL vagy OSL) mekkora elnyelt dózisnak (*egyenérték dózis*) felel meg. A mérések automatizált RISOE DA-15 műszeren történtek a Szegedi Tudományegyetemen. A mesterséges besugárzást 0.089 Gy/s dózisteljesítményű (alumínium korongra kalibrált)  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  béta sugárforrással, a detektálást Corning 7-59, illetve illetve Hoya U340 típusú szűrőn keresztül végeztük.

Az egyenérték dózis indirekt meghatározására több mérési protokoll is ismert a szakirodalomban. Méréseink során a „hozzáadott dózis módszerét” (Multiple Aliquot Additive Dose Protocol – *MAAD protokoll*) alkalmaztuk. A MAAD lényege, hogy mesterségesen hozzáadott, növekvő nagyságú dózisok segítségével vizsgáljuk a mintában a TL jel növekedését. Elviekben a telítődés szintje alatt a dózis növekmény és az ez által előidézett TL növekmény között lineáris összefüggés van (lásd jegyzőkönyvek). Amennyiben feltételezzük, hogy a lumineszcens jel növekedése a kezdeti időponttól kezdve lineáris, akkor a TL mérések alapján számítható összefüggés extrapolálásával megadható a minta által a kezdőidőponttól abszorbeált paleodózis nagysága.

Mindazonáltal a természetes besugárzódás kezdetén a lumineszcens jel növekedése sokszor nem lineáris, így szükség volt az ún. szupralinearitás mértékének meghatározására. Ezt regenerációs dózisok (Regeneration protocol – *REG*) segítségével végeztük el a természetes lumineszcens jel mérése során felhasznált korongokon. Több rész minta csoportot ismét növekvő dózisokkal sugároztunk be, majd meghatároztuk az általuk előidézett lumineszcens jelek nagyságát (lásd jegyzőkönyvek). Kezdeti egyenletes jelnövekedés esetén a felrajzolható egyenesnek az origóba kellene tartania, azonban legtöbbször máshol metszi a vízszintes tengelyt, mégpedig a jel kezdeti szupralineáris növekedéséből kifolyólag. Végeredményben az abszcisszán található metszéspont értékét tekinthetjük a szupralinearitás korrekciós faktorának, azaz ennyivel kell kitolnunk a MAAD-al meghatározott egyenérték dózis értékét (lásd jegyzőkönyvek).

A MAAD során a dózis nagysága és a gerjesztett lumineszcens jel közötti összefüggés (regressziós egyenes) meghatározásához mintánként 4 pontot generáltunk. Egy-egy pont értékét 2-3 korong átlagából számítottuk. Az egyes minták mennyiségétől függően a paleodózis által előidézett természetes lumineszcens jel szintjét 3-6 korong átlagából határoztuk meg. A természetes TL-hez felhasznált 3-6 korongot használtuk fel a regenerációs egyenes 3 pontjának meghatározásához (lásd jegyzőkönyvek).

A minták radioaktív elemtartalmának meghatározásához K tartalmat mértünk XRF segítségével, melyből számítható a radioaktív  $^{40}\text{K}$  mennyisége. Az egyes minták  $^{238}\text{U}$  és  $^{232}\text{Th}$  tartalmát a kis mintamennyiség miatt nem állt módunkban meghatározni, ezért irodalmi adatokat, illetve átlagértékeket vettünk alapul. A minták porozitását, nedvesség tartalmát, az átlagos radon veszteséget, illetve az alfa sugárzás hatékonyságát szintén irodalmi adatok alapján adtuk meg. Mindezek miatt, illetve mivel a tárgyak múltbeli környezete ismeretlen, a dózisteljesítményhez igen nagy hibákat rendeltünk hozzá, ami azután a számított korokban is kifejeződik.

## EREDMÉNYEK

A TL mérések részletes bemutatását a mellékelt jegyzőkönyvek tartalmazzák. A magyar nyelvű összefoglalóban egy összefoglaló táblázatban kívánjuk bemutatni az eredményeket (2. táblázat). Megjegyzendő, hogy a mivel a dózisteljesítmény kiszámítása még finomítás alatt áll, ezért a közölt adatok valamelyest eltérhetnek a tényleges végeredménytől, az eltérések azonban nem lesznek jelentősek, nagyságrendi változást nem fognak okozni.

2. Táblázat: A vizsgált tárgyak mérési és kor adatai.

	MAAD (Gy) <sup>1</sup>	REG (Gy) <sup>2</sup>	MAAD+REG <sup>3</sup>	MAR (Gy) <sup>4</sup>	D <sub>0</sub> (Gy) <sup>5</sup>	D* (Gy/ka) <sup>6</sup>	Kor (ka) <sup>7</sup>
367	3.48 ± 0.18	0.24 ± 0.08	3.72 ± 0.26	4.02 ± 0.47	3.72 ± 0.26	4.82 ± 0.87	0.73 ± 0.14
493	18.95 ± 0.94	0.05 ± 0.24	19.00 ± 1.19	17.78 ± 0.82	19.00 ± 1.19	6.70 ± 1.18	2.83 ± 0.53
494	3.21 ± 0.00						
495	5.60 ± 0.27	0.04 ± 0.04	5.64 ± 0.31	5.93 ± 0.20	5.64 ± 0.31	4.78 ± 0.86	1.18 ± 0.22
496	2.98 ± 0.11	0.08 ± 0.05	3.06 ± 0.14	3.96 ± 0.44	3.06 ± 0.14	4.82 ± 0.87	0.63 ± 0.12
497	7.44 ± 0.28	0.17 ± 0.05	7.62 ± 0.33	7.07 ± 0.37	7.62 ± 0.33	4.39 ± 0.80	1.73 ± 0.32
498	3.69 ± 0.40	-7.43 ± 0.28	-3.74 ± 0.68		3.69 ± 0.40	4.45 ± 0.81	0.83 ± 0.18
499	7.35 ± 0.22	0.15 ± 0.09	7.50 ± 0.31	9.43 ± 1.03	7.50 ± 0.31	4.91 ± 0.89	1.52 ± 0.28
500	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.
501	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.	m.f.

<sup>1</sup> MAAD protokollal megállapított egyenérték dózis

<sup>2</sup> Regenerációs mérésekkel megállapított szupralinearitás érték.

<sup>3</sup> korrigált egyenérték dózis

<sup>4</sup> MAR protokollal megállapított egyenérték dózis, a MAAD mérések ellenőrzésére

<sup>5</sup> A számításokhoz felhasznált egyenérték dózis érték

<sup>6</sup> Előzetesen megállapított dózisteljesítmény érték

<sup>7</sup> Az egyenérték dózis és a dózisteljesítmény hányadosa

m.f.: a mérések folyamatban

## ÉRTÉKELÉS

*OSZ367 (Lovas):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Mindezek fényében a kapott kor közel eshet a valós értékhez, a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ493 (Bika):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Ugyanakkor meglepően magas egyenérték dózis, illetve kor adódott. Ennek háttérében több ok is állhat:

- 1) Geológiai lumineszcens jel átöröklődése, amennyiben nem volt tökéletes a kiégetés. Ennek ellentmondani látszik a tárgy megjelenése és az anyag keménysége.
- 2) Olyan Ca-tartalmú ásványok jelenléte, amelyek lumineszcens tulajdonságokkal bírnak. Ennek ellentmondani látszik, hogy mindkét protokollal hasonló eredményeket kaptunk, illetve a feltárások során nem tapasztaltunk heves reakciót. A kérdés feltárása további ásványtani vizsgálatokat igényel.
- 3) A minta U és Th tartalma jóval magasabb a becsült értéknél. Ennek alátámasztásához további mintagyűjtésre és neutron aktivációs mérésekre lenne szükség. Jelentős eltérések 20-40 %-kal csökkenthetik a kort.

Mindezek fényében azért úgy tűnik, hogy a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ494 (Hun harcos):* A feltárások során tapasztaltak alapján a tárgy nem kerámia, ezért TL mérésekre alkalmatlan.

*OSZ495 (Korsó):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Mindezek fényében a kapott kor közel eshet a valós értékhez, a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ496 (Korsó):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Mindezek fényében a kapott kor közel eshet a valós értékhez, a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ497 (Barbár lovász karja):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Mindezek fényében a kapott kor közel eshet a valós értékhez, a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ498 (Barbár lovász feje):* A minta nem viselkedett megfelelően a mérések során, lényeges eltérés mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között. Az MAAD értékeket alapul véve feltűnő, hogy az ugyanabból a tárgyból származó másik mintához képest (OSZ497) számottevően kisebb az egyenérték dózis nagysága. A minta rossz viselkedésének feltárásához további mintavételre lenne szükség, illetve ásványtani vizsgálatok segítségével eldönthető lenne, hogy a tárgy két részének anyaga, illetve megmunkálása hasonló-e, avagy nem egymáshoz. Jelen állás szerint feltételezhető, hogy a szobor feje utólagos kiegészítés.

*OSZ499 (Kútkáva):* A minta megfelelően viselkedett a mérések során, lényeges eltérés nem mutatkozott a különböző protokollok által meghatározott egyenérték dózisok között.

Mindezek fényében a kapott kor közel eshet a valós értékhez, a tárgy eredetiségéhez nem fér kétség.

*OSZ500 (Álló kapuőr 1):* A mérések folyamatban.

*OSZ501 (Álló kapuőr 2):* A mérések folyamatban.

### **Egyéb megjegyzések**

További ásványtani és művészettörténeti adatok pontosíthatják az itt közölt interpretációt.

A mérések során a földpátok természetes fakulási jelenségét nem vizsgáltuk részletesen, ilyen jellegű vizsgálatok a későbbiekben a már meglévő mintákon elvégezhetőek. Az eredmények várhatóan nem okoznak jelentős módosulást a korokban. Az esetleges kisebb eltérések a kor kis mértékű növekedését idézhetik elő, ezért a közölt korokat kérjük minimum korként kezelni.

Szeged, 2009.05.20.

Dr. Sipos György