

AZ IZOTÓPGEOKÉMIA ALKALMAZÁSA AZ ARCHEOMETRIAI KERÁMIAVIZSGÁLATOKBAN

PINTÉR FARKAS

Állami Műemlékhelyreállítási és Restaurálási Központ, Természettudományi Laboratórium

fpinter@amrk.hu

Abstract

Radiogenic isotope geochemistry is a widely used analytical method among geochemical analyses. Radiogenic isotopes are mostly used for radiogenic dating of minerals and rocks, they can also be used as tracers (e.g. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, etc.) in characterisation of geological regimes, rocks, and areas.

The radiogenic isotopes can also be successfully applied in the research of siliciclastic sediments. These mostly clayey sediments, which were used as raw materials of the pottery production, also bear the radiogenic isotope geochemical properties of the rocks of an orogenic region from which they derived due to alteration and sedimentation processes. Therefore radiogenic isotope ratios of the ceramics can provide valuable information about the origin of raw materials, and thus directly about the provenance of the artefacts.

KEY-WORDS: RADIOGENIC ISOTOPE GEOCHEMISTRY, CERAMIC PROVENANCE ANALYSIS, SILICICLASTIC SEDIMENTS, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ISOTOPE RATIOS

A radiogén izotópok

Egy jól megtervezett és kivitelezett archeometriai kerámiakutatásnak nemcsak a régészek által feltett kérdések megválaszolása (lehet) a feladata, hanem a geokémiai adatoknak (fő-nyomelemek, izotóp-összetétel, stb.) a geológiai folyamatok ismeretében történő korrekt magyarázata is.

A radiogénizotóp-geokémia alapjait Soddy és Rutherford már a XX. század első felében kidolgozta. Azóta számtalan új módszer került alkalmazásra a geológiai-geokémiai kutatásokban, amelyek leginkább a radiogén kormeghatározás területén váltak rutinvizsgálatokká. A radiogén izotópok egy másik alkalmazási területe a nuklidok, mint „tracer”, azaz (nyom)jelzők felhasználása, amely módszer segítségével a magmás-metamorf kőzetek vizsgálata mellett a sziliciklasztos üledékek genetikai kapcsolatai (pl. a lepusztulási terület átlagos geológiai felépítése, forráskőzet kemizmusa, stb.) is nyomon követhetőek.

Izotópoknak („isos topos” = azonos helyű) nevezzük a kémiai elemeknek azon atommag módosulatait, amelyek azonos proton, de eltérő neutronszámmal rendelkeznek. Az eltérő neutronszám miatt az elem töltése nem, csak a tömege változik meg. Kissé leegyszerűsítve, ez a tömegkülönbség és az abból fakadó fizikokémiai folyamatok okozzák az izotóp-geokémiai jelenségek két fő típusát az izotópfractionációt és a radioaktív bomlás jelenségét. Az előbbivel a stabilizotóp-geokémia, míg az utóbbival a radiogénizotóp-geokémia tudománya foglalkozik.

22 kémiai elem kivételével a periódusos rendszerben szereplő minden elemet legalább kettő, de általában több stabil és/vagy instabil izotóp alkot. Viselkedésük szerint két különböző izotópfajtát különböztethetünk meg:

1. A stabil izotópok, amint azt nevük is elárulja, stabilak, tehát nem bomlanak, pontosabban bomlásuk a mai technikai fejlettség szintjén nem mérhető.
2. A radioaktív izotópok instabilak, így különféle bomlási módok (α , β^- , β^+ , elektron befogás, spontán bomlás) során egy instabil kezdeti nuklidból (anyaizotóp) egy stabil végső izotóppá (leányelem) alakulnak át. Ezeket, a radioaktív bomlással keletkezett, a bomlási sor utolsó tagját jelentő stabil nuklidokat nevezzük radiogén izotópoknak.

A radioaktív rendszerek sokfélesége és az archeometriai kerámiakutatásokban szerzett tapasztalatok alapján (Knacke-Loy, 1994; Knacke-Loy et al., 1995; Guzowska et al., 2003; Carter et al., 2004) ebben a munkában csak a két legelterjedtebben használt Rb/Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) és a Sm/Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) izotóprendszerek kerülnek bemutatásra.

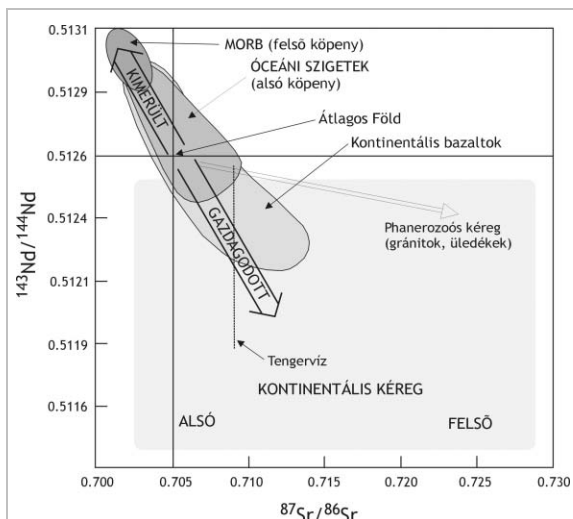
A Rb/Sr ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) izotóprendszer

A ^{87}Rb izotópból (a természetben található Rb 27.8 %-a) β^- bomlással, 4.88×10^{10} év felezési idővel radiogén, stabil ^{87}Sr izotóp keletkezik. A keletkező leányelemek számát a következő bomlási egyenlet írja le:

$$^{87}\text{Sr} = ^{87}\text{Sr}_i + ^{87}\text{Rb} (e^{\lambda t} - 1), \text{ ahol}$$

^{87}Sr	=	^{87}Sr izotópok száma a vizsgált ásványban
$^{87}\text{Sr}_i$	=	^{87}Sr izotópok száma a vizsgált ásvány keletkezésekor
^{87}Rb	=	^{87}Rb izotópok száma a méréskor
λ	=	bomlási állandó $^{87}\text{Rb} = 1.42 \times 10^{11} \text{ a}^{-1}$
t	=	a vizsgált ásvány keletkezési ideje

A fenti egyenletből látható, hogy egy vizsgált ásvány (kőzet) ^{87}Sr izotópjainak mennyisége egyrészt az eltelt idő során a ^{87}Rb bomlásából, valamint a már az ásvány által eredetileg is tartalmazott ^{87}Sr mennyiségéből adódik össze. A LIL (Nagy Ionsugarú) elemek közé tartozó Rb és Sr hasonlóan viselkednek a magmatikus folyamatok során, azonban a némiképp eltérő töltés/ionsugár hányados miatt szilikátos magmák esetében a Rb erősebben kompatibilisebb viselkedésű, mint a Sr, azaz a frakcionációs kristályosodás során inkább a maradék magmában, majd a későbbiekben a belőle megszilárduló kőzetekben dúsul a felsőkéregben. A Rb felsőkéregben való dúsulása következtében, és mivel a ^{87}Rb izotópból a radioaktív bomlás során ^{87}Sr izotóp keletkezik, a felsőkéregre jellemző savanyú és neutrális közettípusok (az idő előrehaladtával is) gazdagabbak lesznek ^{87}Sr izotóppal, mint a bázisos-ultrabázisos (pl. bazalt) kőzetek, amelyek a kristályosodás korábbi fázisaival során képződnek, és ezért jelenlétük inkább az alsó kéreghez kapcsolódik. Ezáltal az izotóprértékek kifejezésénél használt $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ arány a felsőkéreg-eredetű savanyú magmás kőzetektől az alsókéreg vagy köpeny eredetű bázisos-ultrabázisos kőzetek felé csökkenő tendenciát mutat (1. ábra).



1. ábra Különböző típusú kőzetek és üledékek izotóparányainak értékei a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ diagramon (White, 2001 után módosítva)

A Sm/Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) izotóprendszer

A ^{147}Sm izotópból α bomlással, $1,06 \times 10^{11}$ év felezési idővel radiogén, stabil ^{143}Nd izotóp keletkezik. A keletkező leányelemek számát a következő bomlási egyenlet írja le:

$$^{143}\text{Nd} = ^{143}\text{Nd}_i + ^{147}\text{Sm} (e^{\lambda t} - 1), \text{ ahol}$$

^{143}Nd	=	^{143}Nd izotópok száma a vizsgált ásványban
$^{143}\text{Nd}_i$	=	^{143}Nd izotópok száma a vizsgált ásvány keletkezésekor
^{147}Sm	=	^{147}Sm izotópok száma a méréskor
λ	=	bomlási állandó $^{147}\text{Sm} = 1.42 \times 10^{11} \text{ a}^{-1}$
t	=	a vizsgált ásvány keletkezési ideje

Hasonlóan a Rb/Sr rendszernél leírtakhoz egy vizsgált ásvány (kőzet) ^{143}Nd izotópjainak mennyisége az eltelt idő során a radioaktív ^{147}Sm bomlásából, valamint a már az ásvány által eredetileg is tartalmazott ^{143}Nd mennyiségéből adódik össze. A Sm és Nd a könnyű ritkaföldfémek közé tartoznak, ezáltal egymáshoz nagyon hasonló geokémiai tulajdonságokkal rendelkeznek. A kismértékű szerkezeti különbségekből adódóan azonban megoszlási hányadosuk némiképp különbözik. A Sm szilikátos magmák esetében ugyan valamivel kevésbé inkompatibilisen viselkedik, mint a Nd ez azonban csak nagyon kismértékű eltérés, hiszen mindkét elem inkompatibilis és a maradékmagmában dúsul, vagyis ez nem indokolja, hogy miért a savanyúbb, felsőkéreg-eredetű kőzetekben dúsul jobban a Sm-hoz képest. A bazaltos kőzetek nagyobb $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ arányának oka az, hogy többségük kimerült asztenoszféra köpenyből származik, amelynek a kimerülés miatt a fenti izotóparánya nagyobb. A differenciált kőzetek izotóparánya elsősorban attól függ, hogy milyen arányban kontaminálódnak (olvasztanak magukba) kéreganyagot, illetve elsődleges magmájuk milyen (mennyire kimerült) forráskőzetből származik. A nyomjelzőként (tracer) használt $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ arány tehát, ellentétesen a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -nél tapasztaltaknál, a kimerült alsókéreg- vagy köpeny eredetű bázisos-ultrabázisos kőzetektől a savanyú-neutrális kőzetek felé csökkenő tendenciát mutat (1. ábra), de ezt a differenciációs és kontaminációs folyamatok befolyásolhatják.

Radiogén izotópok az üledékgeokémia és a kerámiatanalízis szolgálatában

Korábbi geokémia kutatások (Goldstein *et al.*, 1984; Goldstein & Jacobsen, 1988; Miller & O'Nions, 1984; Nelson & DePaolo, 1988) alapján sikerült kimutatni, hogy egy orogén terület lepusztulásából származó sziliciklasztos (főleg agyagos) üledékek radiogénizotóp-összetétele

tükrözi az orogén kőzeteinek izotóp összetételét. Az izotópösszetétel - a tömegarányokat is figyelembe véve - a lepusztulási terület közettípusainak az átlagos értékét adja.

Az előző részben összefoglaltak alapján, két eltérő geológiai felépítésű és/vagy korú terület és a lepusztulásukból származó üledékek, eltérő izotópösszetétellel rendelkeznek. Ez a megállapítás elsősorban a Nd izotópokra vonatkozik, a Sr izotópok az elem geokémiai viselkedését figyelembe véve (inkompatibilitás, mobilitás) azonban szintén felhasználhatóak az üledékek és kerámiák eredethatározása során (Goldstein *et al.*, 1984; Miller & O'Nions, 1984; Nelson & DePaolo, 1988; Knacke-Loy, 1994; Knacke-Loy *et al.*, 1995; Carter *et al.*, 2004). További fontos tényező - elsősorban a Nd izotópok esetében -, hogy a mállási, szállítási, metamorf (amfibolit fáciesig bezárólag) folyamatok során nem változtatják meg az arányaikat, valamint az ugyanabba a geológiai formációba tartozó különböző szemcseméretű sziliciklasztos üledékek/kőzetek is azonos, vagy nagyon hasonló izotópösszetételt mutatnak (Nelson & DePaolo, 1988).

A kerámiák esetében fontos, hogy a betemetődés utáni talajvíz-eredetű ásványok (pl. kalcit) gyakori kiválása, valamint a kerámiakészítés közben a magas égetési hőmérséklet sem okoz lényeges változásokat a nyersanyag eredeti izotópösszetételében (Knacke-Loy, 1994; Carter *et al.*, 2004).

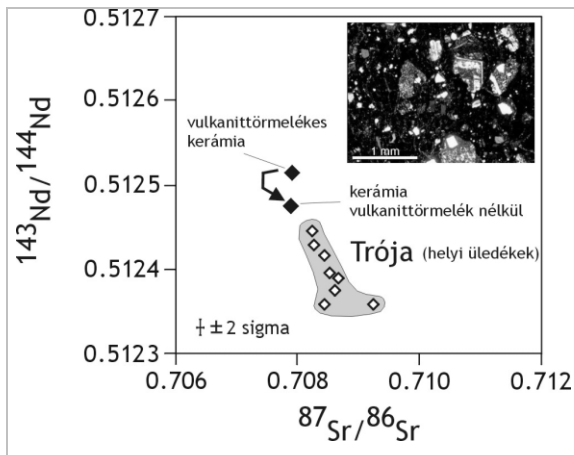
Eredmények a kerámiakutatások területén

A radiogén izotópok archeometriai kerámiavizsgálatokban először az 1990-es évek első felében kerültek alkalmazásra (Knacke-Loy, 1994; Knacke-Loy *et al.*, 1995). A Tübingeni Egyetem (Németország) Geokémiai Tanszékén bronzkori kerámialeletek eredetét vizsgálták a kisázsiai Trójából, a görögországi Mükénéből, valamint Ciprusról (Knacke-Loy, 1994). Az eredmények jó összhangban voltak a korábbi üledékgeokémiai vizsgálatok eredményeivel és megállapításaival (Goldstein *et al.*, 1984; Miller & O'Nions, 1984; Nelson & DePaolo, 1988), így számos agyagos üledék valamint finomkerámia (a vizsgált cserép legnagyobb soványítóanyag szemcséi nem haladják meg a 0,2 mm-t; Schneider *et al.*, 1978) lelőhelyét sikerült meghatározni a módszer segítségével. A módszer elsősorban a homogén finomkerámiák esetében alkalmazható nagyobb biztonsággal, azonban egyéb hagyományos közettani-geokémiai módszerekkel kiegészítve és bizonyos paraméterek figyelembevételével durva soványítóanyagot tartalmazó régészeti kerámiák eredethatározásához is alkalmazható (Pintér, 2005).

A legfontosabb tényező, amit figyelembe kell venni a durvakerámiák izotópgeokémiai vizsgálata során, az a soványítóanyag minősége és mennyisége. Kevés kvarchomokkal soványított, vagy közetlisztes agyagból készített kerámiák Nd és Sr izotópösszetételében nem lehet olyan mértékű eltéréseket tapasztalni, amelyek nagyban befolyásolnák az eredethatározás helyességét. A zömében kvarcból álló homokkal soványított kerámiák esetében a nyomelemekben szegény SiO₂ ásványok nem fogják nagyban befolyásolni az agyagos alapanyag eredeti izotópösszetételét, továbbá az egy földtani formációba tartozó különböző szemcseméretű sziliciklasztos üledékek Nd izotóp-összetételét sem befolyásolja a szemcseméret változása (Nelson & DePaolo, 1988). Más a helyzet az olyan szemcséknél, amelyek a geokémiailag meglehetősen „tisztának” tekinthető kvarctól eltérően jelentős mennyiségű nyomelemet és azok bomlásából származó különféle radiogén izotópokat tartalmaznak, amelyek a kerámiák alapanyagául szolgáló, izotópösszetételükben a lehordási területre jellemző átlagos értékeket mutató agyagoktól jelentősen különbözhetnek, azaz egyértelműen nem az agyagos alapanyagot szolgáltató geológiai formáció részét képezik.

Ilyen nyomelem gazdag ásványok, pl. a gránátok, biotit, amfibol vagy piroxén, valamint számos metamorf, vulkanikus, mélységi magmás eredetű közetszemcsék, amelyek egy korabeli nyersanyaglelőhely geológia felépítésétől és a kerámia készítési technológiájától függően különböző mennyiségben jelenhetnek meg a régészeti leletegyütteshez tartozó kerámiatöredékekben.

Trójai koravaskori kerámiatöredékek vizsgálatokor (Pintér, 2005) derült fény arra, hogy a bennük található soványítóanyagok használt nagy mennyiségű neutrális összetételű (andezites) vulkanit törmelék, az agyagos üledékek átlagos Nd izotóp-összetételénél magasabb ¹⁴³Nd izotóp tartalmat mutatott és így magasabb ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd arány jellemezte, amely a vizsgált kerámia átlagos izotópösszetételét is befolyásolta. Ebből eredendően az edény nem helyben való készítésére lehetett volna következtetni. A cserépből egyszerű mechanikus módszerrel eltávolított a lehordási terület átlagos ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd arányánál magasabb izotóp értékkel jellemezett vulkanit szemcsék nélkül, a maradék agyagos mátrixból végzett mérés eredményeként kapott izotópösszetétel egyértelmű elmozdulást mutatott a helyi agyagos üledékek izotópösszetétele által meghatározott mező felé (2. ábra), így a soványítóanyagok a teljes minta izotópösszetételére gyakorolt hatása, valamint a kerámia helyi készítésének elképzelése is megerősítést nyert.



2. ábra Vulkanittörmelékes trójai kerámia és ugyanabból a mintából, a vulkanit eredetű soványítóanyag eltávolítása után, csak az alapanyagból meghatározott izotópösszetétel értékeinek változása (ld. nyíl; Pintér, 2005 után módosítva)

Egy másik példa alapján egy szintén Trójából származó bronzkori durvakerámia vizsgálata során a régészeti stílusjegyek alapján biztosan helyben készített kerámiatípus a helyi üledékszignáltól teljesen eltérő izotópösszetételt mutatott. Ebben az esetben a cserépben található nagy mennyiségű ultrabázisos eredetű magmatit töredékek befolyásolták az anyag geokémiai összetételét és így ez okozta a többi helyben készült kerámia illetve a helyi üledékanyag izotópösszetételétől való eltérést (3. ábra; Knacke-Loy, 1994).

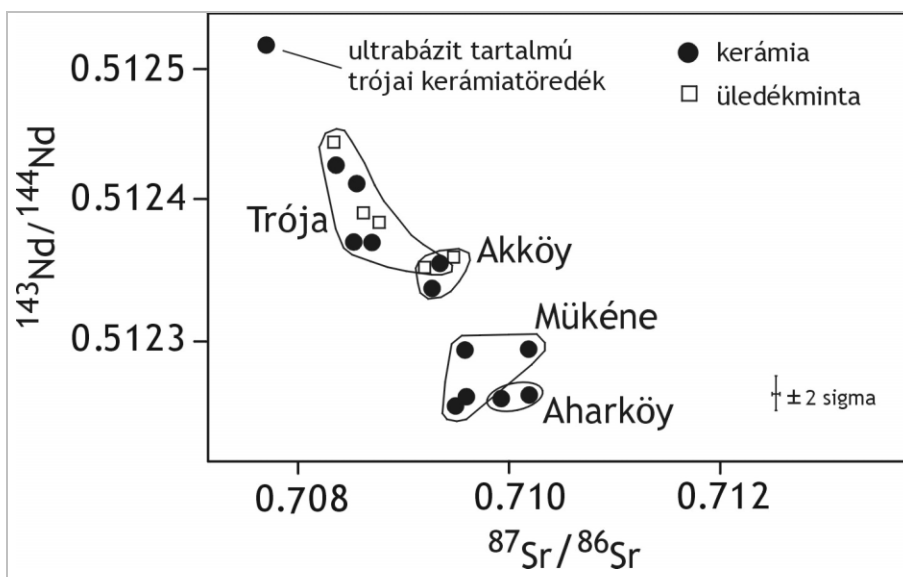
Elsősorban a durvakerámiák esetében a kapott adatok értelmezésénél nem hagyható figyelmen kívül a nyersanyagot szolgáltató üledékgyűjtő medence és a lepusztulási terület geológiai

felépítése, kora. Ezért, amint azt a fenti két példa is mutatta, a polarizációs mikroszkópi vizsgálatok, a vizsgált töredékek pontos ásvány-kőzettani ismerete nélkül a kapott izotóptértékek magyarázata, értékelése, gyakran, a valóságtól eltérő következtetésekhez vezethet.

Konklúzió

A radiogénizotóp-geokémiai módszer a jövő potenciális kerámiakutatási lehetőségei között szerepelhet. Legfontosabb előnyei a kis (de a teljes minta összetételét reprezentáló) anyagmennyiség, továbbá, hogy számos másodlagos (betemetődés, égetés, mállás) tényező hatása elhanyagolható, mivel azok nem befolyásolják az izotóptösszetételt valamint közvetlen összehasonlítási lehetőség a szakirodalomban szereplő adatokkal. A módszer finomkerámiák esetében megbízhatóbban alkalmazható, durvakerámiák estében a kőzettani elemzés és a komplex geológiai-geokémiai ismeretanyag az adatok értelmezéséhez elengedhetetlen. A módszer számtalan előnye mellett azonban nem hagyható figyelmen kívül a meglehetősen magas mérési költsége sem, amely valószínűleg egy ideig még háttérben tarthatja az archeometriában használatos hagyományos (XRF, INAA, ICP-MS, stb.) geokémiai mérési módszerek köréből.

Fontos továbbá azt is megjegyezni, hogy nem a kerámia nyersanyag eredethatározásának geokémiai problémáit megoldó, hanem egy számos egyedi előnnyel járó módszerről van szó, amelynek segítségével különféle, az eredethatározásban gyakran fellépő probléma megoldását elősegíthetjük, leegyszerűsítve a vizsgálatok menetét és az eredmények értelmezését.



3. ábra Trójai, Trója környéki, valamint mükénéi agyagos üledékek és helyi kerámiák, valamint egy trójai ultrabázit-tartalmú durvakerámia-minta ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr és ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd értékei (Knacke-Loy, 1994 után módosítva)

Irodalom

- CARTER, S.W., WIEGAND, B., MAHOOD, G.A. & DUDAS, F.O. (2004): Strontium isotopic analysis as a tool for ceramic provenance research. – *34th International Symposium on Archaeometry*, Zaragoza, Spain, Abstract.
- GOLDSTEIN, S.J., O'NIONS, R.K. & HAMILTON, P.J. (1984): A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. – *Earth and Planetary Science Letters*, **70**, 221-236.
- GOLDSTEIN, S.J. & JACOBSEN, S.B. (1988): Nd and Sr isotopic systematics of river water suspended material. Implications for crustal evolution. – *Earth and Planetary Science Letters*, **87**, 249-265.
- GUZOWSKA, M., KULEFF, I., PERNICKA, E. & SATIR, M. (2003): On the origin of Coarse Wares of Troia VII. – In: Wagner, G.A., Pernicka, E., Uerpman, H.P. (eds.) *Troia and the Troad, Scientific Approaches*, 233-249.
- KNACKE-LOY, O. (1994): Isotopen-geochemische, chemische und petrographische Untersuchungen zur Herkunftsbestimmung der bronzezeitlichen Keramik von Troia. – *Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen*, **77**.
- KNACKE-LOY, O., SATIR, M. & PERNICKA, E. (1995): Zur Herkunftsbestimmung der bronzezeitlichen Keramik von Troia: Chemische und isotopengeochemische (Nd, Sr, Pb) Untersuchungen. – *Studia Troica*, **5**, 145-175.
- MILLER, R.G. & O'NIONS, R.K. (1984): The provenance of crustal residence ages of British sediments in relation to paleographic reconstructions. – *Earth and Planetary Science Letters*, **68**, 459-470.
- NELSON, B.K. & DEPAOLO, D.J. (1988): Comparison of isotopic and petrographic provenance indicators in sediments from Tertiary continental basins of New Mexico. – *Journal of Sediment Petrology*, **58**, 348-357.
- PINTÉR, F. (2005): Provenance study of the Early Iron Age Knobbed ware in Troia, NW Turkey and the Balkans. Petrographic and geochemical evidence. – *Doktori disszertáció*, Tübingeni Egyetem, Geokémiai Tanszék Németország, 221p.
- SCHNEIDER, G., BURMESTER, A., GOEDICKE, C., HENNICKE, H.W., KLEINMANN, B., KNOLL, H., MAGGETTI, M. & ROTTLÄNDER, R. (1989): Naturwissenschaftliche Kriterien zur Beschreibung von Keramik. – *Acta Praehistorica et Archaeologica*, **21**, 7-39.
- WHITE, W.M. (2001): Radiogenic isotope geochemistry. – Geochemistry (online publication, <http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Chapters/Chapter08.pdf>), 318-362.