

Archäometrie: Neutronenaktivierungsanalyse von Keramik

J. H. Sterba

Inhalt

Fragestellung

Chemischer Fingerabdruck

Neutronenaktivierungsanalyse

- Aktivierung mit Neutronen

- Qualitative Analyse

- Quantitative Analyse

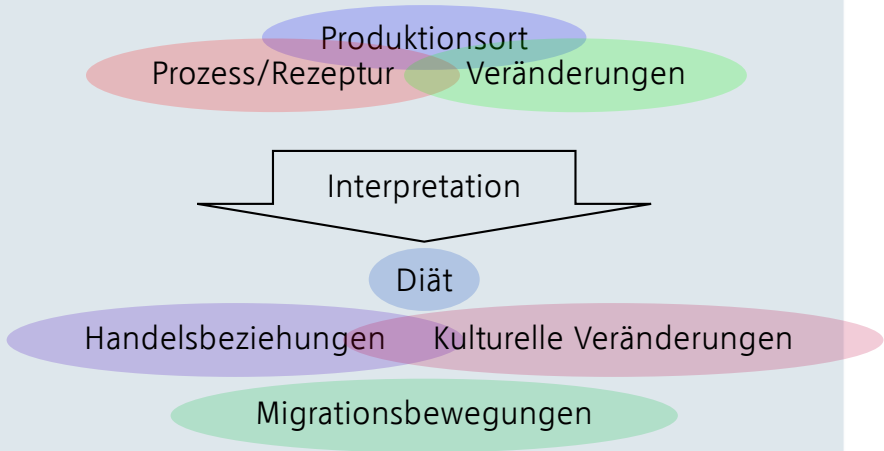
- Praktische Umsetzung

Chemischer Fingerabdruck von Keramik

- Statistische Auswertung

- Verdünnung

Fragestellung

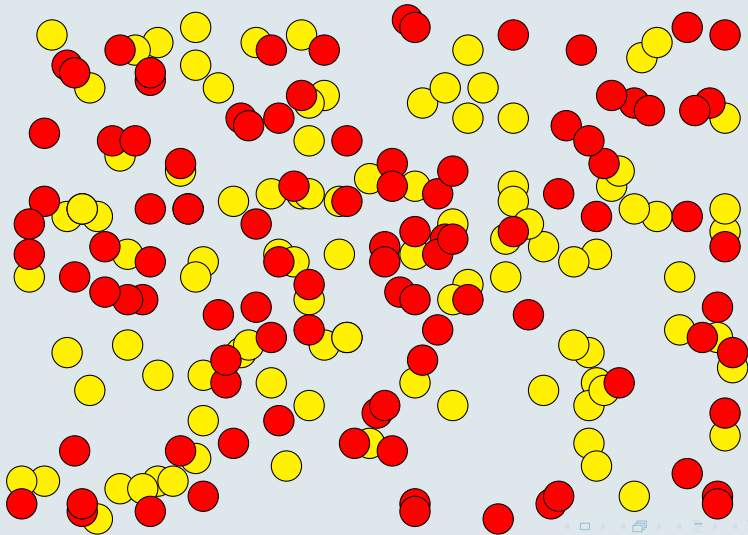


Herkunft

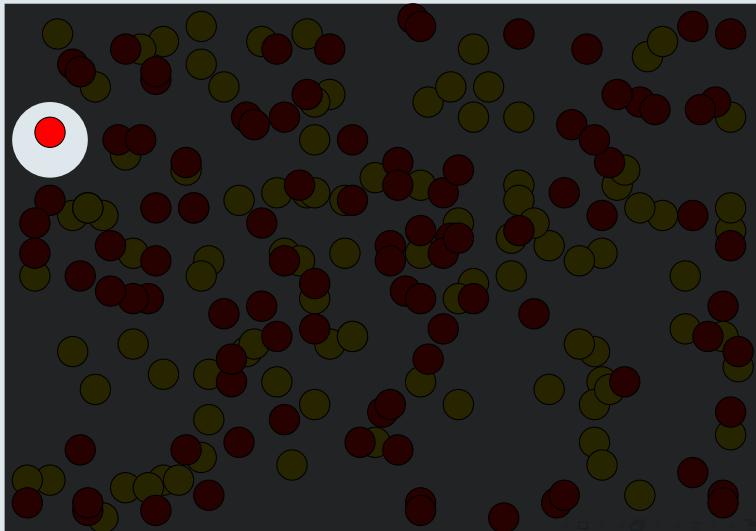
Um die Herkunft eines Objekts aufgrund seiner Zusammensetzung bestimmen zu können, müssen die folgenden Voraussetzungen gelten:

- ▶ Homogenität innerhalb des Objektes
 - ▶ Homogenität innerhalb einer Gruppe
 - ▶ Inhomogenität zwischen verschiedenen Gruppen
- Eine *representative Probe* ist daher wesentlich!

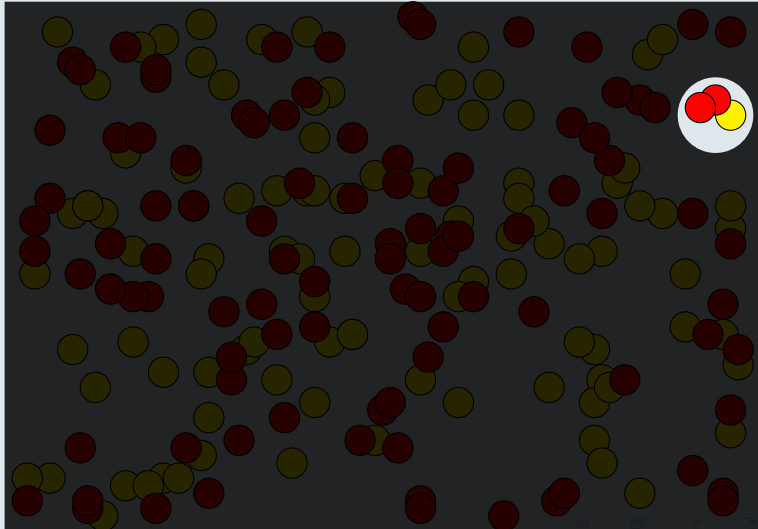
Probengröße und Unsicherheit



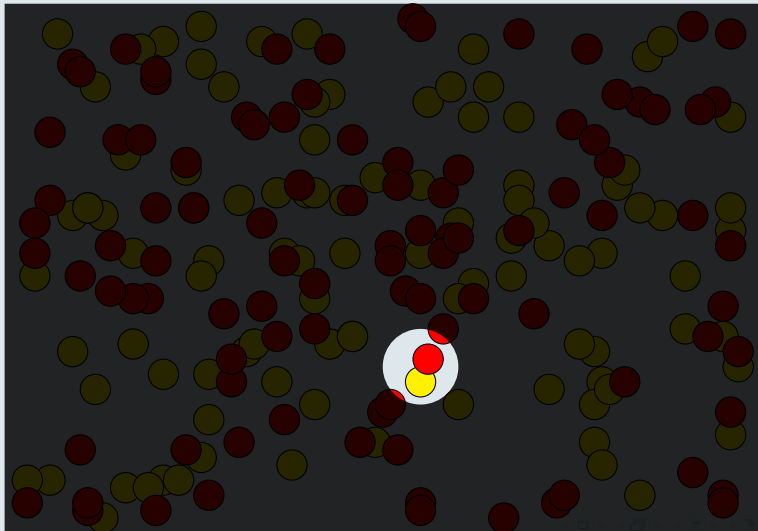
Probengröße und Unsicherheit



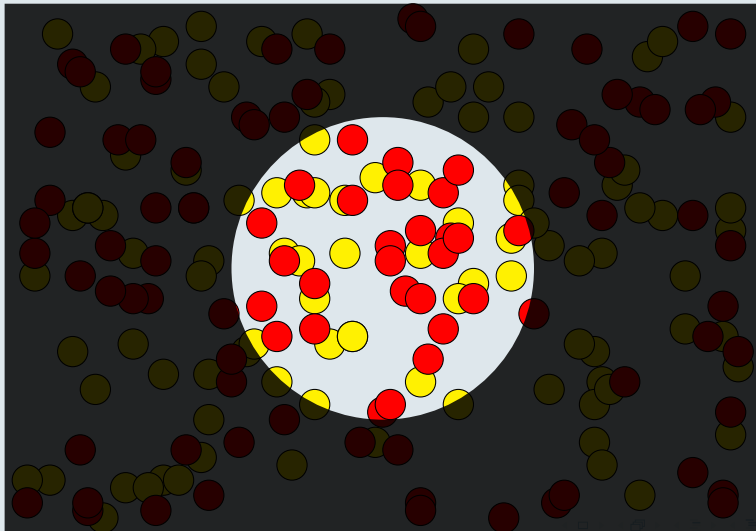
Probengröße und Unsicherheit



Probengröße und Unsicherheit



Probengröße und Unsicherheit



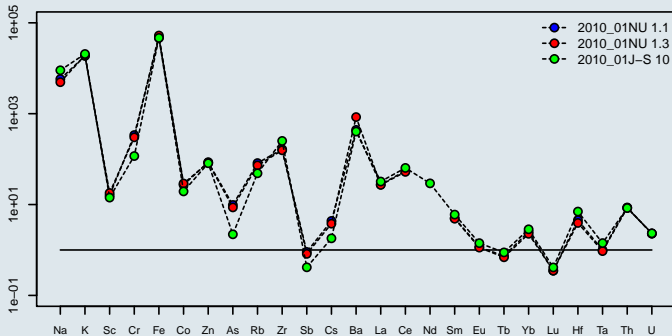
Chemischer Fingerabdruck

- ▶ Ausreichend charakteristisch für eine Probe (viele Elemente)
- ▶ Übersichtlich und überzeugend (wenige Elemente)
- ▶ Darstellbarkeit?

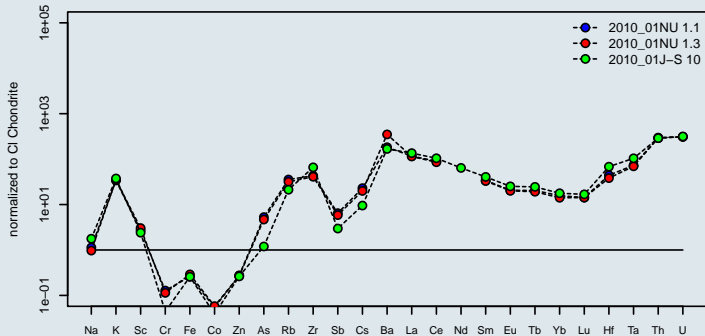
Chemischer Fingerabdruck



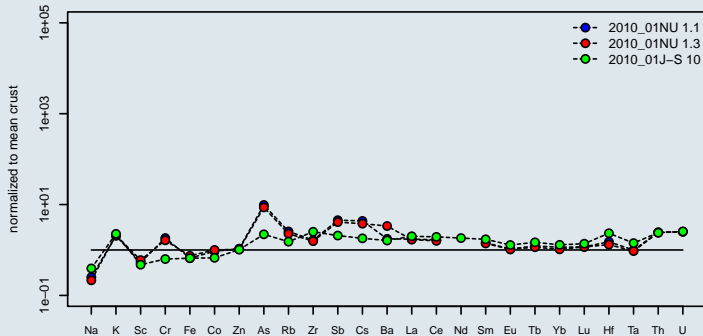
Chemischer Fingerabdruck



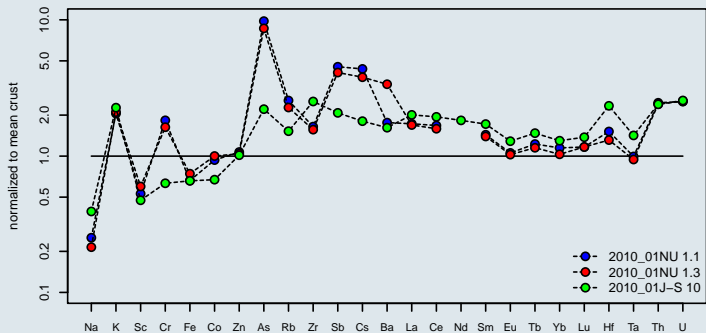
Chemischer Fingerabdruck



Chemischer Fingerabdruck



Chemischer Fingerabdruck



Anspruch an die Messmethode?

- ▶ Viele signifikante Elemente gleichzeitig
- ▶ Hohe Reproduzierbarkeit
- ▶ Gute Nachweisgrenzen
- ▶ Kein Einfluss der Matrix

Analyse von Radionukliden

Radionuklide können durch die Messung ihrer Strahlung analysiert werden;

Qualitative Analyse 'Art der Strahlung'

- ▶ Art der Strahlung (α, β, γ)
- ▶ Halbwertszeit
- ▶ Energie der Strahlung

Analyse von Radionukliden

Radionuklide können durch die Messung ihrer Strahlung analysiert werden;

Qualitative Analyse 'Art der Strahlung'

- ▶ Art der Strahlung (α, β, γ)
- ▶ Halbwertszeit
- ▶ Energie der Strahlung

Quantitative Analyse 'Menge der Strahlung'

- ▶ Aktivität

Analyse von Radionukliden

Radionuklide können durch die Messung ihrer Strahlung analysiert werden;

Qualitative Analyse 'Art der Strahlung'

- ▶ Art der Strahlung (α , β , γ)
- ▶ Halbwertszeit
- ▶ Energie der Strahlung

Quantitative Analyse 'Menge der Strahlung'

- ▶ Aktivität

Die meisten Radionuklide können durch die Messung ihrer γ -Strahlung identifiziert werden.

Neutronen Aktivierungsanalyse

- ▶ Die meisten Proben sind nicht radioaktiv
- ▶ Nicht radioaktive Materialien können durch Kernreaktionen aktiviert werden
- ▶ Meistens werden *Neutronen* zur Aktivierung genutzt

Neutronen Aktivierungsanalyse

- ▶ Die meisten Proben sind nicht radioaktiv
 - ▶ Nicht radioaktive Materialien können durch Kernreaktionen aktiviert werden
 - ▶ Meistens werden *Neutronen* zur Aktivierung genutzt
- ⇒ Neutronen Aktivierungsanalyse

Neutronenaktivierung

Um zum Beispiel ^{23}Na , zu aktivieren nutzen wir die Kernreaktion:



oder kürzer



^{24}Na ist das radioaktive Produkt dieser Reaktion. Die ausgesendete γ -Strahlung wird *während* der Aktivierung abgegeben und daher *prompte* γ -Strahlung genannt.

Zerfall

Das Radioisotop ^{24}Na zerfällt:



^{24}Mg ist stabil.

Die charakteristische γ Strahlung des Zerfalls kann *nach* der Aktivierung gemessen werden.

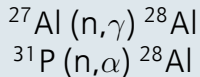
Qualitative Analyse

Für die qualitative Analyse ist es notwendig

- ▶ das Radionuklid
- ▶ und das Mutternuklid

zu identifizieren.

In Abhängigkeit von der Neutronenquelle, können *verschiedene* Kernreaktionen das *selbe* Radionuklid produzieren:



Quantitative Analyse

$$A_D = N_0 \phi \sigma \epsilon \gamma (1 - e^{-\lambda t})$$

Im Prinzip ist eine absolute Messung möglich, aber folgende Größen müssen *genau* bekannt sein:

- ▶ Detektor Effizienz ϵ
- ▶ Zerfallskonstante λ
- ▶ γ -Aussendewahrscheinlichkeit γ
- ▶ Neutronenflussdichte ϕ
- ▶ Wirkungsquerschnitt σ

Quantitative Analyse

$$A_D = N_0 \phi \sigma \epsilon \gamma (1 - e^{-\lambda t})$$

Im Prinzip ist eine absolute Messung möglich, aber folgende Größen müssen *genau* bekannt sein:

- ▶ Detektor Effizienz ϵ
- ▶ Zerfallskonstante λ
- ▶ γ -Aussendewahrscheinlichkeit γ
- ▶ Neutronenflussdichte ϕ
- ▶ Wirkungsquerschnitt σ

⇒ Vergleichende Messungen

Vergleichende Analyse

Wenn ein 'standard' oder 'Referenzmaterial' mit *bekannter quantitativer Zusammensetzung* bei *gleichen Bedingungen* bestrahlt und gemessen wird wie die Probe, können die Aktivitäten direkt verglichen werden:

$$\frac{A_{\text{sample}}}{A_{\text{standard}}} = \frac{m_{\text{sample}}}{m_{\text{standard}}}$$

Neutronenaktivierungsanalyse

- ▶ **Probenziehung**
- ▶ Homogenisierung
- ▶ Probenvorbereitung
- ▶ Bestrahlung
- ▶ Abklingen
- ▶ Messung

Representative Menge!



Neutronenaktivierungsanalyse

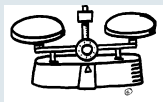
- ▶ Probenziehung
- ▶ **Homogenisierung**
- ▶ Probenvorbereitung
- ▶ Bestrahlung
- ▶ Abklingen
- ▶ Messung

Gleichmäßige Verteilung
aller Elemente in der Probe

Neutronenaktivierungsanalyse

- ▶ Probenziehung
- ▶ Homogenisierung
- ▶ **Probenvorbereitung**
- ▶ Bestrahlung
- ▶ Abklingen
- ▶ Messung

Einwaage eines Aliquots
in eine Bestrahlungskapsel



Neutronenaktivierungsanalyse

- ▶ Probenziehung
- ▶ Homogenisierung
- ▶ Probenvorbereitung
- ▶ **Bestrahlung**
- ▶ Abklingen
- ▶ Messung

Bestrahlungszeit?



Neutronenaktivierungsanalyse

- ▶ Probenziehung
- ▶ Homogenisierung
- ▶ Probenvorbereitung
- ▶ Bestrahlung
- ▶ **Abklingen**
- ▶ Messung

Strahlenschutz



Neutronenaktivierungsanalyse

- ▶ Probenziehung
- ▶ Homogenisierung
- ▶ Probenvorbereitung
- ▶ Bestrahlung
- ▶ Abklingen
- ▶ **Messung**

Messzeit?



Herkunft von Keramik?

- ▶ Natürliche Tonvorkommen sind selten zum direkten Brennen geeignet
 - ▶ Meist sind die ursprünglichen Vorkommen unbekannt oder verbraucht
 - ▶ Gemeinsame Nutzung einer Lagerstätte
 - ▶ Verschiedene Rezepte innerhalb einer Werkstatt
 - ▶ Änderungen in der Rezeptur mit der Zeit oder durch die Umstände
- ⇒ Die Gruppierung der Rezepte ist wesentlicher.

Was ist ein Rezept?

- ▶ Schlämmen
- ▶ Magern
- ▶ Brennen

Um die Grobfraction aus dem Ton zu entfernen und ihn zu reinigen wird der Ton in Wasser geschlämmt und die Feinfraction abgeschöpft. \Rightarrow Elemente die primär in der Grobfraction sind werden entfernt.

Was ist ein Rezept?

- ▶ Schlämmen
- ▶ Magern
- ▶ Brennen

Um Brechen und Springen beim Trocknen und Brennen zu verhindern wird eine neue Grobfraktion zugemischt.
⇒ Elemente aus der Magerung werden hinzugefügt.

Was ist ein Rezept?

- ▶ Schlämmen
- ▶ Magern
- ▶ **Brennen**

Während des Brennvorgangs verflüchtigen sich manche Elemente. \Rightarrow Flüchtige Elemente werden entfernt.

Statistische Auswertung

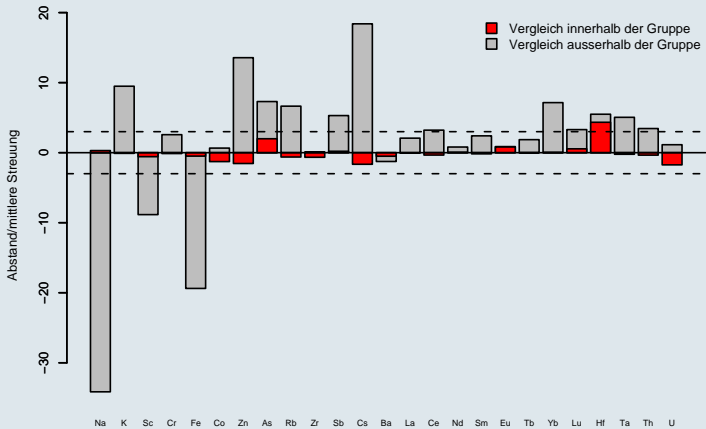
- ▶ Große Datenmenge
- ▶ Händischer Vergleich ist extrem zeitaufwendig
- ⇒ Multivariate statistische Methoden
 - ! Chemische und geologische Kenntnisse!

Übliche Methoden

- ▶ **Mikroskopische Untersuchung**
- ▶ Direkter Vergleich
- ▶ Principal Component Analysis
- ▶ Cluster-Analyse
- ▶ In Spezialfällen vielversprechend
- ▶ Meist nur durch Geo-Wissenschaftler durchführbar
- ▶ Tonmatrix ist sehr homogen
- ▶ Große Probengröße für Dünnschliffe nötig

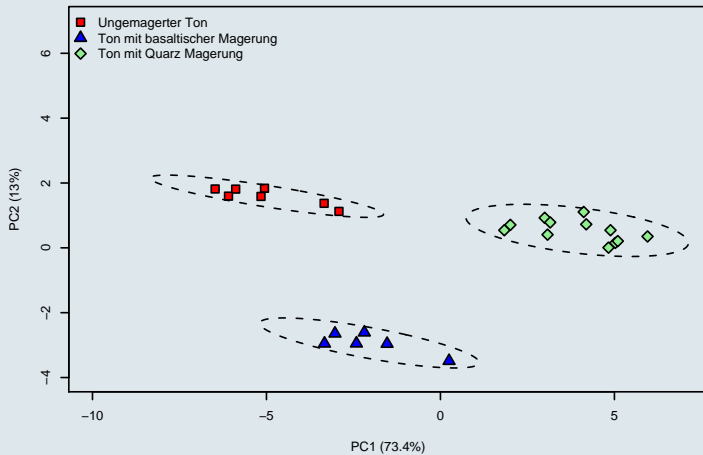
Übliche Methoden

- ▶ Mikroskopische Untersuchung
- ▶ **Direkter Vergleich**
- ▶ Principal Component Analysis
- ▶ Cluster-Analyse
- ▶ Skalierung ist wichtig
- ▶ Händischer Vergleich aller Proben
- ▶ Keine statistische Größen



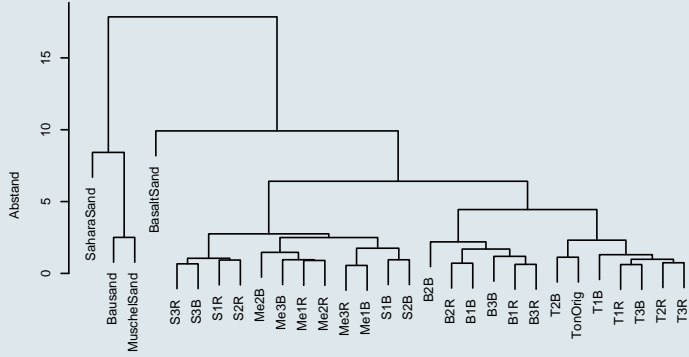
Übliche Methoden

- ▶ Mikroskopische Untersuchung
- ▶ Direkter Vergleich
- ▶ **Principal Component Analysis**
- ▶ Cluster-Analyse
- ▶ Skalierung ist wichtig
- ▶ Grobe Strukturen in den Daten werden sichtbar
- ▶ Explorative Methode



Übliche Methoden

- ▶ Mikroskopische Untersuchung
- ▶ Direkter Vergleich
- ▶ Principal Component Analysis
- ▶ Cluster-Analyse
- ▶ Resultate hängen stark von der verwendeten Metrik ab
- ▶ Subjektive Wahl des Cut-off
- ▶ Explorative Methode



Eine keramik-spezifische Herangehensweise

- ▶ Übliche Magerungen sind:
 - ▶ Sand
 - ▶ Stroh
 - ▶ Fehlbrände
 - ▶ Beinahe kein signifikanter Einfluss auf die Spurenelemente
 - ▶ Zusätzliche Masse
- ⇒ Magerung entspricht einer *Verdünnung*
- ⇒ Magerung mit Fehlbränden entspricht einer *Mischung*

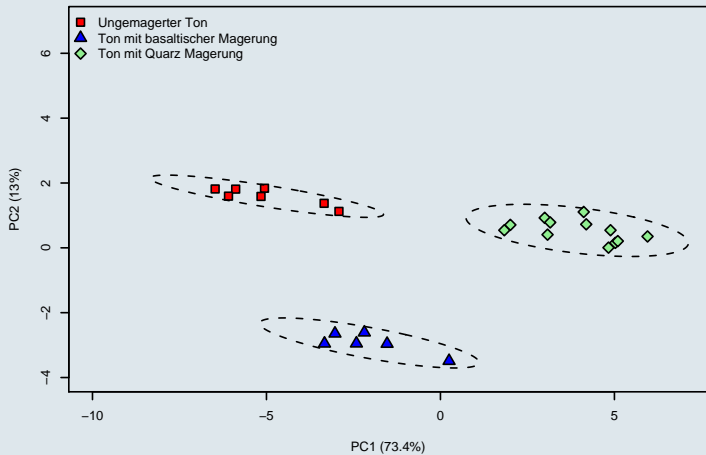
Verwendung von Verdünnungsfaktoren

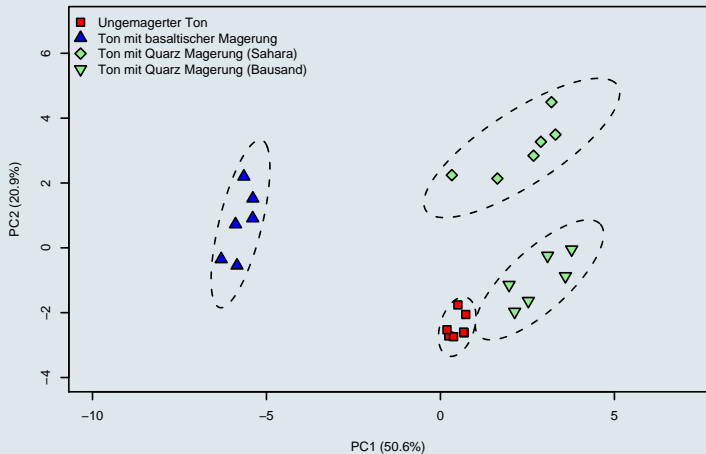
- ▶ Der Großteil der Variation innerhalb einer Gruppe begründet sich durch die unterschiedliche Verdünnung
- ▶ Diese Variation kann herausgerechnet werden
- ▶ Kompatibilität zu multivariaten Methoden
- ▶ Direkter Vergleich mit einer modifizierten Mahalanobis Distanz

Modifizierte Mahalanobis Distanz

$$d_{\text{mod}}^2(\vec{x}, \vec{y}) = \frac{1}{m-1} (f_0 \vec{x} - \vec{y})^T (f_0^2 S_x + S_y)^2 (f_0 \vec{x} - \vec{y})$$

- ▶ Aus den Verdünnungsfaktoren entwickelt (Mommsen 1988, Beier & Mommsen 1994)
- ▶ Große Ähnlichkeit zum händischen Vergleich
- ▶ Skalierung mit den Variationen
- ▶ χ^2 -verteilt





Beispiel: Selbstgemachte Keramiken

Erfolgreiche Trennung in **einem** Schritt!

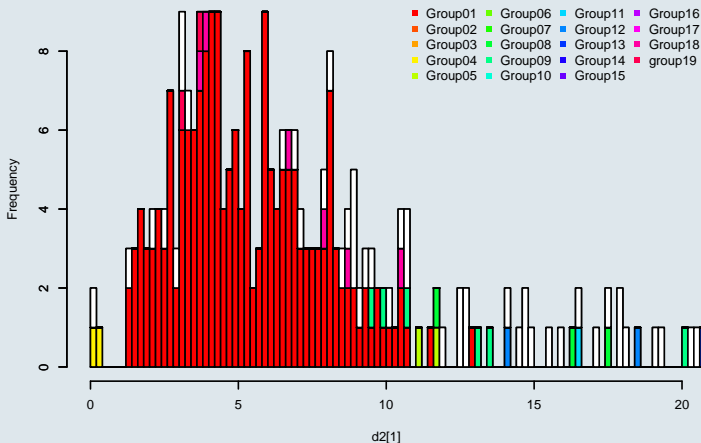
Quarzsand	Sahara Sand	Basalt Sand
Me1S	T1S	S1S
Me1B	T1B	S1B
Me2S	T2S	S2S
Me2B	T2B	S2B
Me3S	T3S	S3S
Me3B	T3B	S3B

Beispiel: Ägyptische Keramik – SAI

- ▶ Etwa 360 Scherben analysiert
- ▶ **Eine** sehr große Gruppe (Nilschlamm, 193 Stück)
- ▶ 16 weitere Gruppen
- ▶ 90 "chemical loners" (26%)
- ▶ Nilschlamm Gruppe weiter separierbar

Beispiel: Ägyptische Keramik – SAI

Histogramm von Local 01



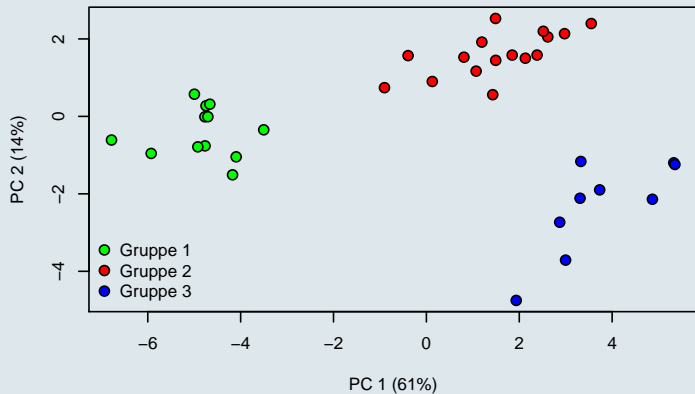
Beispiel: Japanische Keramik – Sue Ware

- ▶ Etwa 200 Scherben analysiert
- ▶ 2 Gruppen mit etwa 20–30 Stück
- ▶ 16 weitere kleine Gruppen
- ▶ Fast 50% chemical loners!

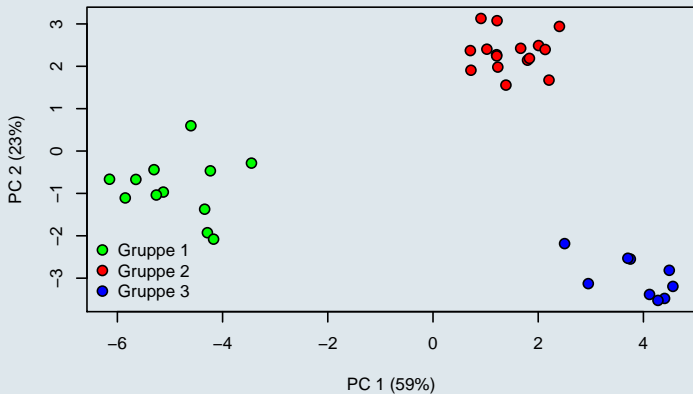
Beispiel: Japanische Keramik

- ▶ Iterative Annäherung an Gruppen
- ▶ Statistisch valide Kriterien für die Zuordnung
- ▶ Weitere Proben zu einem späteren Zeitpunkt hinzufügar
- ▶ Kompatibel mit anderen multivariaten Methoden (Freiheitsgrade beachten!)

Beispiel: Japanische Keramik



Beispiel: Japanische Keramik



Schlussbemerkungen

- ▶ Herkunftsbestimmung von inorganischem Material ist wertvoll
- ▶ Neutronen Aktivierungsanalyse und der chemische Fingerabdruck ergänzen einander
- ▶ Besonders für Keramik ist auch die statistische Auswertung wichtig

Fragen?

