

A Szegedi várból származó téglaminták korának meghatározása termolumineszcens vizsgálatok segítségével

Készítette: Filyó Dávid

Földrajz BSc, 3. évfolyam

Témavezető: Dr. Sipos György

Egyetemi adjunktus

**Szegedi Tudományegyetem
Természettudományi és Informatikai Kar
Természeti Földrajzi és Geoinformatikai Tanszékcsoport**

Szeged, 2015

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	3
2. Előzmények	4
2.1. Szegedi vár története	4
2.2. Lumineszcens kormeghatározás	5
2.2.1 Kormeghatározás alapjai	5
2.2.2 Csapdák	6
2.2.3 Időhatár	7
2.2.4 Kor számolása	8
2.2.5 TL alkalmazása téglákon	8
3. Módszerek	10
3.1. Mintagyűjtés	10
3.2. Savas feltárás	11
3.3. Finomszemcsék szeparálása	11
3.4. Lumineszcens mérés	12
3.5. Gamma spektroszkópia	14
4. Eredmények	16
4.1 Egyenértékdózis számítás	16
4.1.1. Egyenérték dózis plató tesztek	16
4.1.2. Hozzáadott dózis lumineszcens válasz összefüggések (MAAD)	17
4.1.2. Dózis korrekció regenerációs mérésekkel (REG)	19
4.2 Dózisteljesítmény	21
4.3. Számított korok	22
5. Összegzés	23
6. Irodalomjegyzék	24

1. Bevezetés

A lumineszcens kormeghatározás régészeti alkalmazásának kezdete 1964-re tehető és Aitken nevéhez fűződik, aki cseréptöredékek korát határozta meg termolumineszcens (TL) módszerrel (Sipos 2010). Az idő múlásával egyre többet alkalmazzák a lumineszcens méréseket, és egyre fontosabb helyet tölt be az archeológiai kormeghatározásban. TL méréseket nemcsak kerámiákon végeznek, hanem más égetett tárgyakon is. Téglák termolumineszcens mérésére számos hazai és külföldi példát találni (Bailief 2007, Tóth 2014). Téglák kormeghatározásakor a kiégetés időpontját tudjuk datálni.

A szegedi vár a város egyik legfontosabb épített öröksége, azonban maradványai jórészt a föld alatt találhatóak. Ennek oka, hogy a nagy árvíz (1879) után a várat lerombolták és a területét feltöltötték. Ennek köszönhetően jórészt csak írásos emlékek maradtak fent az építményről. Jelenleg a téglavár korával kapcsolatban két elmélet elfogadott, az egyik szerint azt a törökök építették, a másik szerint a középkorban már létezett téglavár Szegeden. Ennek igazolására azonban nem áll rendelkezésre egyértelmű bizonyíték. A szegedi rakpart felújítása során öt darab téglamintát gyűjtöttünk a vár Tisza felőli falából, amelyek termolumineszcens mérése segíthet a vár korának meghatározásában.

Dolgozat célja:

1. Téglaminták termolumineszcens tulajdonságainak elemzése, tesztelése.
2. Téglák által a kiégetés óta elnyelt paleodózis közvetett meghatározása, azaz az egyenérték dózis mérése.
3. Dózisteljesítmény becslése korábbi mérések és adatok alapján.
4. Téglák korának meghatározása, az eredmények értelmezése a történelmi adatok fényében.

2. Előzmények

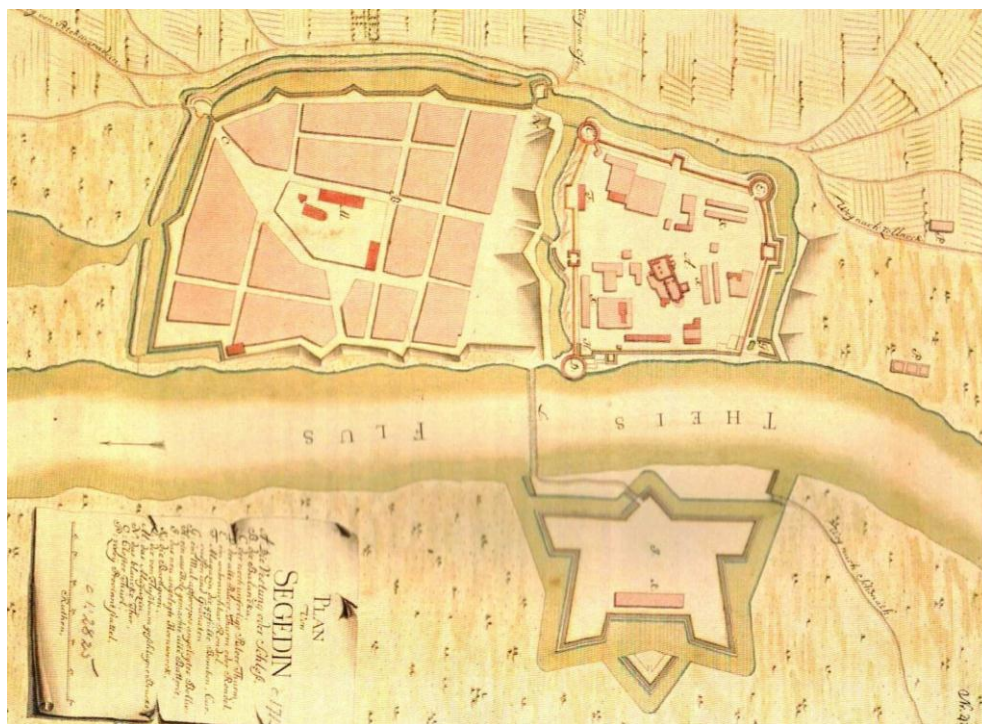
2.1. Szegedi vár története

1879-es szegedi nagy árvíz után a várost teljesen újjáépítették, az újjáépítésnek részét képezte a vár meglévő falainak lebontása és a terület feltöltése. Mivel nincs ma is látható álló fala és a területét több méter vastagon feltöltötték és sűrűn beépítették, így nincs lehetőségük a régészeknek feltárni a területet, ez alól csak az egyes közmű és egyéb építkezési beruházások során végrehajtott régészeti feltárások képeznek kivételt. A vár lerombolása miatt a régészeknek a korábban írott és rajzolt forrásokat kell felhasználniuk a vár rekonstrukciójához és történetének megismeréséhez. Tisza pusztító hatása végig érvényesült a várral szemben, a folyószabályozás előtt csak időlegesen, míg a folyószabályozás után a megemelkedett vízszint hatására folyamatosan rombolta a falát. Folyamatos javításokat igényeltek a falak, amiket egyre jobban elhanyagoltak az idő előrehaladtával, míg 1692-ben a fal délkeleti oldalának egy része a vízbe nem szakadt, ez is nehezíti a pontos méreteinek és elhelyezkedésének meghatározását (Sebestyén 1928).

Két nézet elfogadott a történészek körében jelenleg, az egyik nézet szerint a téglavárat a törökök építették, míg a másik nézet szerint a középkorban építették a magyarok. Ha a középkori eredetet fogadjuk el, a vár építését 13. század második felére tehetjük. A tatárjárás következtében a csongrádi vár elpusztult, új irányítói központra volt szükség a térségben, ha ehhez hozzávesszük azt, hogy szegedi sóhivatal fontos bevételi forrása volt a kincstárnak (itt rakodták ki a Maroson Erdélyből érkező hajók sószállítmányát) és Szeged királyi város, akkor joggal feltételezzük a vár királyi alapítású mivoltát. A várat 1338-ban említik először meg. Az írott forrásokban castrum vagyis erődített vár megnevezést használják, nem pedig castellum (várkastély) elnevezést. Erődített várak kőből és téglából épültek, fallal erődítettek, a magyar várak közt kővár típusként van számon tartva (Horváth és Fogas 2011). A török korban többször javítottak és átépítették a vár egyes részeit, ezért is nehéz középkori részeket találni. A későbbi időkben is folytak javítási munkálatok, de szükséges javításokat egyre kevesebbszer végezték el, ezért is romlott le a vár állapota és döntöttek úgy hogy elbontják.

Akik török eredetűnek gondolják a várat, azok a középkori leírásokban hiányolják a téglavár megjelenését. A vár építését II. Szulejmán építésének, Szinánnak tulajdonítják és a vár felépítését is török stílusúnak mondják (Veress 1986). A régi török korabeli leírások szóhasználatából is arra következtettek, hogy a várat a törökök építették, bár a másik tábor (középkori) azt vallja, hogy félrefordították vagy félreértelmezték a korabeli szövegeket.

A vár alaprajzáról csak a török kor utáni időkben készültek felmérések (1. kép), ezért is nehéz megállapítani a vár eredeti kinézetét. A török kor idején több bástyának is el kellett tűnnie, és a kapuk egy részét is befalazták. Egyes értelmezések szerint a vízirondella volt a vár úgynevezett öregtornya, ami szintén középkori sajátosság volt (Sebestyén 1928). Az öregtorony szolgáltatta az utolsó védelmi vonalat, a védők ide vonultak vissza, ha a vár többi részét nem tudták tartani.



1. ábra: A vár és a Palánk alaprajza 1698 (forrás: Horváth et al. 2011)

Bár történtek korábban radiokarbon és egyéb régészeti feltárások, de még mindig kevés kézzelfogható bizonyíték áll a régészek rendelkezésére a szegedi vár pontos történetének és korának meghatározásához.

2.2. Lumineszcens kormeghatározás

2.2.1. Kormeghatározás alapjai:

Lumineszcens kormeghatározással üledékek vagy égetett edények, kerámiák vagy építőanyagok (tégglák, cserepek) mérhetőek. Üledékek kormeghatározásakor a felhalmozódás, pontosabban a betemetődés időpontját, vagyis az utolsó napfénnel való érintkezést (megvilágítást), kerámiák esetén a kiégetés időpontját tudjuk meghatározni.

Lumineszcens kormeghatározásnak két nagy csoportját tudjuk elkülöníteni, megkülönböztetünk Optikailag Stimulált Lumineszcens (OSL) és Termolumineszcens (TL) módszereket (Aitken 1985). A két eljárás nevében hordozza a különbséget, OSL eljárás esetén

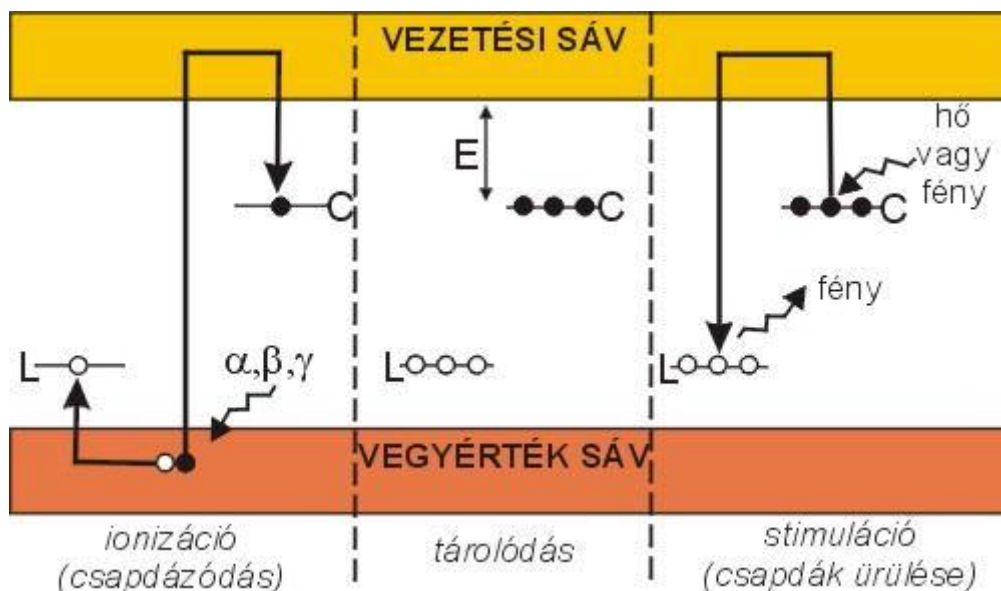
fény segítségével stimuláljuk a mintát, TL esetén pedig hőt használunk erre (általában 500°C fölé melegítjük a mintát). Mindkét módszer alkalmas üledékek és égetett tárgyak, tehát kerámiák, téglák korának meghatározására, azonban az OSL eljárást szívesebben használják üledékekre, míg a TL módszert inkább kerámiákon használják. Az előbb említett "specializálódásnak" az okát a vizsgált anyagokban kell keresni. A lumineszcens vizsgálatok lényege, hogy a mérni kívánt anyagnak, vagyis ásványnak rendelkeznie kell megfelelő kristályszerkezet hibával, más néven csapdával (ennek pontos okát a későbbiekben fejtem ki) (Novothny és Újházy 2000). Mérésre alkalmas a kvarc és a földpát. Üledékek vizsgálatakor általában célravezetőbb a kvarc szemcséket mérni, ebben pedig OSL eljárás szolgáltat biztosabb adatokat. Különböző égetett kerámiák, téglák vagy terrakották esetén kevés lehet és nem célravezető csak a kvarcszemcsék mérése, a földpát ásványokat is mérni kell, erre pedig a TL mérés az alkalmasabb.

Az 1960-as évektől kezdődően folynak lumineszcens mérések. Kezdetben csak a termolumineszcens technika létezett, majd később a TL alapul véve kifejlesztették az optikailag stimulált lumineszcencia módszert. Az elmúlt 60 év alatt egyre jobban elterjedt és elfogadottá vált a lumineszcens kormeghatározás mind a földtudományi, mind az archeometriai vizsgálatok területén. Magyarországon az első termolumineszcens kormeghatározást a paksi és mendei löszfeltárások mintáin végezték 1979-ben Borsy Zoltán és társai (Novothny és Újházy 2000).

2.2.2.Csapdák:

A kvarc és földpát félvezető ásványok kristályos szerkezetüknek köszönhetően alkalmasak lumineszcens mérésre, ebben a szerkezetben három részegységet tudunk elkülöníteni, ezek: vezetési sáv, vegyértéksáv és az úgynevezett "tiltott zóna" (2. ábra). Normál esetén az elektronok a vegyértéksávban helyezkednek el, ilyenkor vannak a legalacsonyabb energiaszinten (Sipos 2010). Környezetből érkező ionizáló sugárzás hatására az elektronok gerjesztődnek és a többlet energia hatására a magasabb energiaszintű vezetési sávba mozdulnak el, eredeti helyükön pedig egy pozitív töltésű lyukat hagynak. Az elektronok számára idővel nem áll rendelkezésre elegendő energia, hogy a vezetési sávban maradjanak, ezért visszatérnek az alacsonyabb energiaszintre, ahol betöltik a hátrahagyott pozitív töltésű lyukat. Az alapállapotba való visszatérés energia felszabadulással jár együtt, ez az energia foton képében szabadul fel, azaz kialakul a fotolumineszcens fény. A kristályok többsége rendelkezik úgynevezett kristályszerkezet hibával, ez azt jelenti, hogy az elektronok egy

része a gerjesztődés folyamán a tiltott zónában található kristályrács hibáihoz kötődve csapdázódnak. A csapdákból tárolt elektronok kiszabadításához megfelelő mennyiségű energiára van szükség, ez érkezhets fény vagy hő formájában. A csapdából kiszabadult elektron (először a vezető sávba távozik, majd) visszatérve a vegyérték sávba újra egyesül a hátrahagyott lyukkal, azaz rekombinálódik (Sipos 2010). Az elektron visszatérése ebben az esetben is fényhatással jár.



2. ábra: Lumineszcens jelenség energiamodellje (forrás: Sipos 2010)

Az idő múlásával egyre több elektron csapdázódik a környezetből érkező radioaktív sugárzás miatt. Mesterséges gerjesztés hatására ezek elmozdíthatóak, a felszabaduló fény intenzitás pedig mérhető lesz, ami a lumineszcens mérés alapja (Aitken 1998). Alapjában véve minél öregebb a minta annál nagyobb a fényhatás, bár ez az összefüggés különböző minták korának összehasonlítására nem alkalmas, mert az egységnyi idő alatt mintát ért radioaktív sugárzás mértéke eltérő lehet. Ahhoz, hogy kort mérhessünk szükség van egy nullázódási eseményre, üledékeke esetén ezt kifakulásnak nevezzük. Üledékek kormeghatározásakor a felhalmozódás, pontosabban a betemetődés időpontját, vagyis az utolsó napfénnel való érintkezést (megvilágítást), kerámiák esetén a kiégetés időpontját tudjuk meghatározni.

2.2.3. Időhatár:

Lumineszcens mérések időhatárát illetően megoszlik a tudósok véleménye, egyesek szerint 800 000 éves mintákat is megbízhatóan lehet mérni, míg mások csak párszázezer évre teszik ezt a határt. Pontos felső vagy alsó határt egységesen meghúzni nem lehet, minden mérésnél mások a minták paraméterei. Felső mérési korhatárt két tényező befolyásol: 1. A

csapdák ne legyenek telítve töltéssel. 2. Stabil csapdákkal rendelkezzen. Legnagyobb kort kvarc szemcsék csapdáiban lehet mérni (OSL). Az alsó korhatár esetén problémát a lumineszcens jel gyengesége és az üledékek reziduális szintje jelent. A reziduális szint üledékeknél szokott problémát okozni, mert a napsugárzás nem képes teljesen kiüríteni a csapdákat a szállítódás folyamán. Kerámiáknál az előbb említett probléma nem szokott felmerülni, mert a kiégetés folyamán a lumineszcens jel nullázásához elég hőmérséklet éri a kerámiát. A legkisebb korok mérésére földpátásványokat érdemes használni, akár ezer év alatt is mérhetünk korokat (Novothny és Újházy 2000).

2.2.4. Kor számolása:

Lumineszcens kor kiszámításához alapvetően két paraméter meghatározására van szükség, a paleodózisra és a dózistrátára. A paleodózist vagy másnéven egyenértékdózist lumineszcens mérés során határozzuk meg, kiszámítására több protokoll is használható. Protokoll megválasztása mindig az adott körülményektől függően kell megválasztani, de a leginkább elterjedtek a MAAD és a SAR protokoll. Hozzáadott dózis módszert (Multiple Aliquot Additive Dose, MAAD) leginkább TL vizsgálatoknál használunk, míg az egymintás regenerációs protokollt (Single Aliquot Regeneration, SAR) inkább OSL méréseknél alkalmazzuk (Novothny és Újházy 2000). Üledékek esetében a paleodózis értékét módosítani kell a reziduális szint értékével. Dózisteljesítmény az egységnyi idő alatt mintát ért radioaktív és kozmikus sugárzást jelent. A két tényező összehozásával az alábbi képlet írható fel:

$$Kor (ka) = \frac{Paleodózis (Gy)}{Dózisteljesítmény (Gy/ka)}$$

(Gy=Gray, radioaktív sugárzás hatására az anyag egységnyi tömegében elnyelt energia mennyisége; ka=ezer év (Sipos 2010))

2.2.5. TL alkalmazása kerámiákon

TL kormeghatározást archeológiában (kerámiák) és a földtudományokban (üledékek) is egyaránt alkalmazni tudjuk (Warne 1997), de termolumineszcens méréseket leginkább égetett tárgyak korának meghatározására használnak ma leginkább. Ezeknek a vizsgálatoknak a célja és a vizsgálat tárgyát képező anyagok is változatosak lehetnek.

Egyik felhasználási terület a műtárgyak (szobrok) eredetiségének a vizsgálata, ahol a megállapított kor segítségével kiszűrhetőek a modern hamisítványok (Sipos et al. 2009)

Pontos értékre ebben az esetben nincs szükség, és nem is lehet meghatározni, mert a mintát régen körülvevő anyag sugárzását nem ismerjük (bizonytalan dózisteljesítmény) és a mérésre kinyerhető minta mennyisége is korlátozott (Sipos et al. 2010).

Régészeti ásatásokon előkerült kerámiák korának meghatározás (Benea et al. 2007, Meric et al. 2009) és ezzel együtt az ásatási gödrökben előkerült más tárgyak korának meghatározására is esély nyílik (Sipos et al. 2012) vagy esetlegesen két különböző korú réteg elkülönítése a megtalált kerámiák segítségével (Merva et al. 2012).

Építőanyagok datálásával pedig az épületek korát tudjuk meg, erre alkalmas lehet a tetőcserép is (Nakata et al., 2007), de ezek ritkán maradnak meg hosszú időn át, így inkább téglákat használnak kormeghatározásra (Balif 2007, Chruscinska et al. 2008). Másik megközelítés, amikor ismert korú téglák datálásával próbálják meghatározni a mérési hibákat, mint például római kori bélyeges téglákon (Tóth et al. 2014), az ilyen jellegű mérésekkel és a technika fejlődésével még pontosabban tudunk korokat számítani a jövőben.

3. Módszerek

Fontos, hogy a teljes munkafolyamat fénytől elzárt laborban zajlik (kivéve a gamma spektroszkópia). Bent a laborban csak speciális világító egységet lehet használni, mert a napfény és egyéb nem "megengedett" fények jelvesztést okoznának a mintában. Kétféle világító egységet használhatunk, az egyik vörös színnel világító neoncső, míg a másik egy tompított sárga fényű kis nyomású Na lámpa. Attól függően választjuk meg a fényforrást, hogy milyen anyagot akarunk vizsgálni, ugyanis kvarcnál mindkettőt lehet használni, földpátnál csak a sárgát.

3.1. Mintagyűjtés

Minden lumineszcens mérés esetén a kerámiák külső 0,2-0,5 milliméteres részét el kell távolítani, mert a mintát ért napfény, a külső α és β sugárzás befolyásolná a mérési eredményünket. Az eltávolított részt a háttér meghatározásához fogjuk később felhasználni. A mintavétel a kerámiák belsejéből történik és megközelítőleg 0,8-1 gramm anyagra van szükség (3. ábra). Négy téglá esetében (OSZ 996, 997, 998, 1000) reszelővel történt a mintagyűjtés, egy téglánál (OSZ 999) viszont a nagy keménységéből fakadóan alacsony fordulatszámú fúrót (wolfram karbid fúrófejjel) kellett használni (Tóth 2014). Lényeges, hogy a porítás/mintagyűjtés során a lehető legkevesebb hőt generáljuk a jelvesztés elkerülése végett (főként fúrásnál kell erre figyelnünk).





3. ábra: meggyújtott minták, OSZ 999 fúrással, OSZ 996, 997, 998, 1000 reszelővel

3.2. Savas feltárás

Mivel csak a kvarc és földpát szemcsékre van szükségünk, ezért a többi anyagot el kell távolítanunk ezektől. Az eljárás folyamán 10%-os sósavat (HCl) használunk a karbonát tartalom eltávolítására és 10%-os hidrogén-peroxidot (H_2O_2) a szervesanyag eltávolítására.

A feltárás következtében a minta pH értéke valószínűleg a savas irányba elmozdult, ezért szükségessé vált a pH értékének visszaállítása semleges értékre. A pH beállítását 2M-os nátrium-hidroxid (NaOH) és 10%-os hidrogén-klorid (HCl) segítségével történt (ha a mért pH értékünk savas NaOH-t, ha lúgos HCl-t adagolunk az oldathoz).

3.3. Finomszemcsék szeparálása

Az ülepítés során a 4-11 μm -es szemcsefrakciót akarjuk leválasztani, ehhez Stokes-törvényt használjuk fel, ami a folyadékban a gömb alakú test esési sebessége és sugara közötti összefüggést tartalmazza:

$$v = \frac{2g(d_1 - d_2)}{9\eta} * r^2$$

v : a leeső test sebessége

g : a nehézségi gyorsulás

d_1 : a leeső test fajsúlya

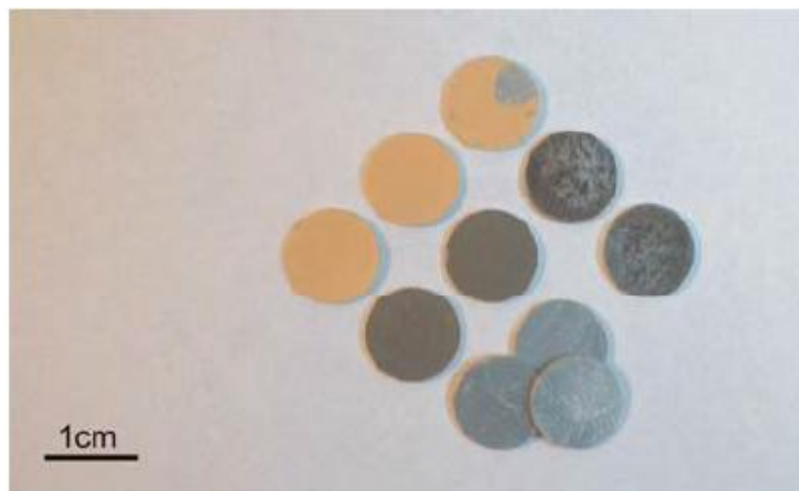
d_2 : a folyadék fajsúlya

η : a folyadék belső súrlódási együtthatója

r : a leeső szemcse sugara

Esetünkben egy 6 cm magas acetonszlopban ülepítettünk, 1 perces rázás után először 20 perces ülepítéssel a 4 µm alatti, majd egy 2 perces ülepítéssel a 4-11 µm közötti frakciót választjuk le.

A megfelelő szemcsefrakció szeparálását követően korongra ülepítjük a mintákat. Téglánként 24 db (megközelítőleg) 1 cm átmérőjű alumínium korongra (4. ábra) ülepítettünk, korongonként 2,5 mg anyagot használtunk fel. A korongok üvegcsövekben lettek elhelyezve és minden csőbe 2 ml acetonos szuszpenzió került (a szuszpenziót 48-50 ml acetonszuszpenzió és 60 mg minta alkotja).



4. ábra: ülepítéshez használt alumínium korongok különböző fedettséggel (forrás: Sipos et al. 2010)

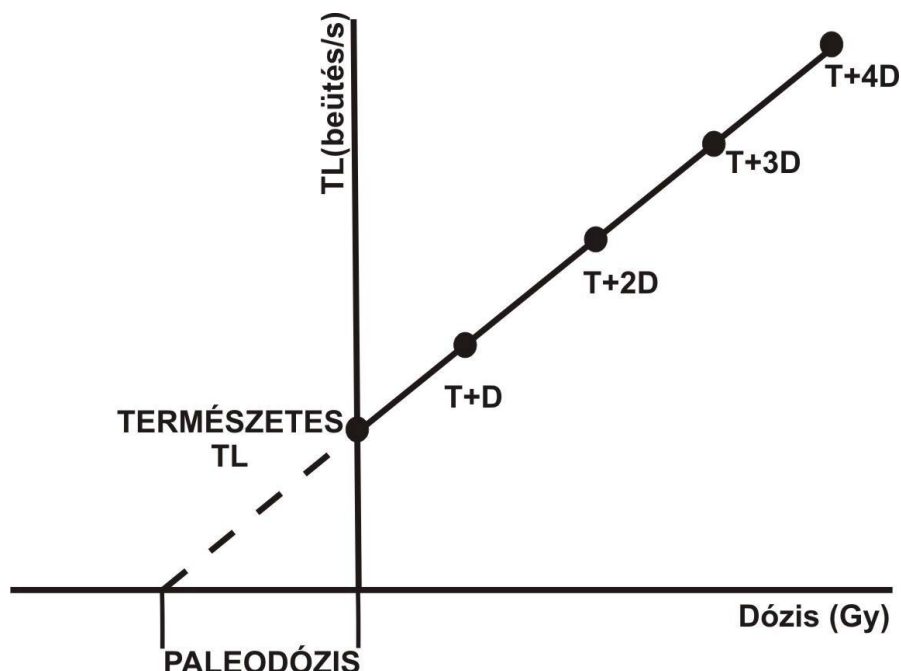
3.4. Lumineszcens mérés

Méréseket RISØ TL/OSL-DA-15 típusú műszerrel történ, amely $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ béta sugárforrással rendelkezik, használt szűrők: Corning és BG. Nitrogén atmoszférában zajlanak

a mérések, mert a normál légkörben jelentkezhetnek spontán lumineszcens jelenségek, ami befolyásolhatnánk méréseinket (más például argon gáz is megfelelne méréshez, de anyagi megfontolásból inkább nitrogént használunk (mérési eredményünket elvileg nem befolyásolja)).

TL mérés során melegítés hatására lumineszcens jelek képződnek, ha ezek nagyságát a hőmérséklet alapján ábrázoljuk, akkor egy izzási görbét kapunk. Minél mélyebben van egy csapda a vezetési sáv alatt, (általában) annál stabilabb és annál több energia kell az elektron kiszabadításához, tehát a stabil csapdákhoz magas hőmérsékleti érték tartozik az izzítási görbén (Novothny és Újházy 2000). Az instabil csapdák 250-300°C alatt találhatók, ezek lumineszcens jelét a számolások során nem használjuk fel. Szükséges a TL mérés előtt egy 3 hetes várakozási idő, hogy a sekélyebb csapdák spontán ürülése megtörténhessen.

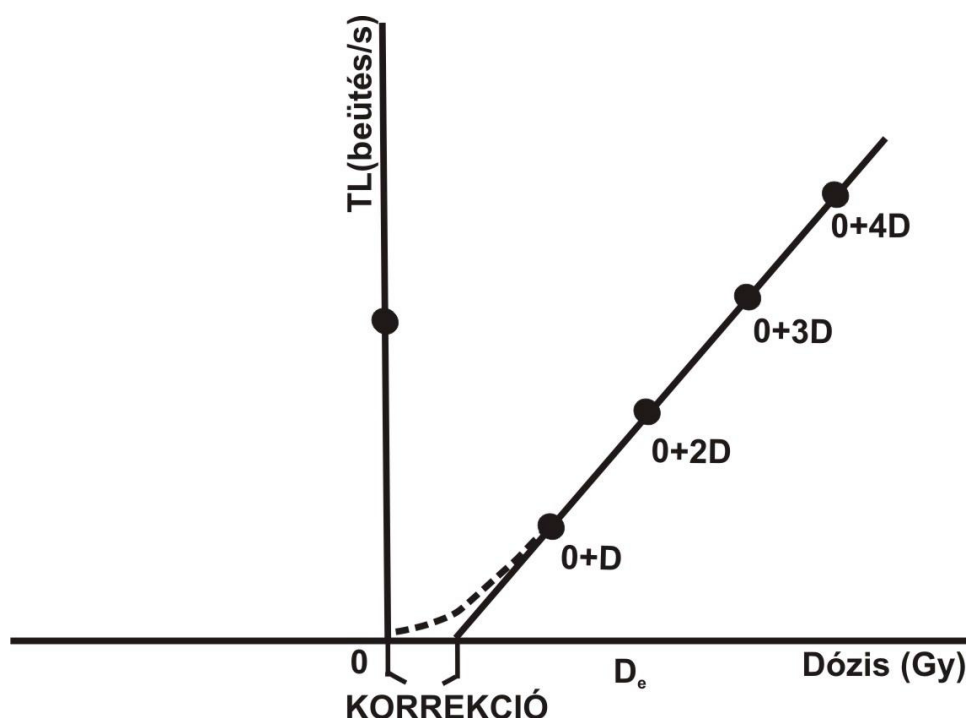
Hozzáadott dózis módszer (MAAD) alkalmával mintákat csoportokra bontjuk, egyik csoportot a természetes jel mérésére, a többi mesterségesen besugározzuk. A csoportok növekvő radioaktív besugárzást kaptak (15,30, és 60s). Az eredményekből létrehozható a dózis/lumineszcens válasz görbe, amelyen visszavezethető a kezdő időpont, azaz a 0 dózis értékhez tartozó (természetes) lumineszcens jel, persze ehhez feltételeznünk kell, hogy a lumineszcens jel növekedése végig lineáris volt, máskülönben nem tudnánk extrapolálni a görbénket.



5. ábra A hozzáadott dózis/lumineszcens válasz görbe (forrás: Tóth 2014)

Valóságban a kezdeti lumineszcens jel növekedése nem lineáris, a csapdázódás üteme nem volt egyenletes (úgynevezett szupralinierális), ezért a regenerációs dózis módszerrel

pontosítanunk kell a dózis/lumineszcens válasz görbe kezdeti szakaszát. Hozzáadott dózis módszerhez hasonlóan itt is mintacsoportokat kell létrehozni és mintacsoportonként növekvő dózisokkal kell besugározni (10,30 és 60s), de a besugárzás előtt még a természetes lumineszcens jelet hevítéssel törölni kell. A válaszfüggvény megszerkesztésekor megkapjuk a korrekciót, amit az x tengely metszéspontja és az origó közti különbség ad. MAAD mérésre téglánként három korongcsoport volt, csoportonként három koronggal. Regenerációs dózis mérésére is 3 korongcsoport volt, de itt csoportonként csak 2 korong volt. A természetes jel mérésére téglánként változóan 3-4 korong jutott (ahova három korong jutott, ott a korongra ülepítés nem volt elég sikeres, és így egy koronggal kevesebb jutott).



6. ábra: A regeneráció dózis/ lumineszcens jel válasz görbe (forrás: Tóth 2014)

3.5. Gamma spektroszkópia

A dózisteljesítmény a mintát ért kozmikus és radioaktív sugárzás intenzitásából mérhető, tehát egységnyi idő alatt mennyi sugárzás érte a mintát. A kozmikus sugárzás esetén a nagyon kicsi ingadozások miatt átlagértéket használhatunk, ez az érték +0,15 mGy/év (Novothny és Újházy 2000). A dózisteljesítmény értékét főként a mintát ért α , β és γ sugárzások határozzák meg, amiknek forrása a mintában és környezetében fellelhető ^{238}U , ^{232}Th , és ^{40}K izotópok. A különböző sugárzás típusok áthatoló képessége nem egyezik meg, ezért fontos tényező a szemcseméret. Alfa (α) részecskék áthatoló képessége néhány tíz μm , a

bétái (β) 1-2 mm, a gammái (γ) 30 cm (Novothny és Újházy 2000). Téglák és kerámiák esetén (finomszemcsés eljárás) az α és β sugárzás értékét a minta anyagából, a γ sugárzás értékét a külső (vizsgált tárgyat körülvevő) anyagból vesszük, ez miatt nem használjuk a külső 2-3 mm-es részt lumineszcens mérésre. Durva szemcséknél (100-200 μm) az α sugárzás által átjárt külső részt hidrogén-fluoridos maratással eltávolítható. Meghatározásukhoz több mérési módszer is létezik: gerjesztéssel (K: láng fotometria, röntgen fluoreszcencia; U, Th: induktív csatlakozású plazmatömegspektrometria), minta aktivitásának közvetlen mérésével (gamma spektroszkópia, béta számlálás, alfa számlálás) vagy kémiai úton (Sipos 2010). Fontos tényező még a mintának és környezetének nedvességtartalma, mert a víz nagyobb mértékben nyeli el a radioaktív sugárzást, mint a minta anyaga. 1%-os nedvességtartalom a mérésben (korban) 3-4%-os eltérést is eredményezhet, bár azt is mérlegelnünk kell, hogy a minta nedvességtartalma nem állandó érték, a körülmények folyamatosan változhatnak (Sipos 2010). A téglák vízzel telítettek voltak így ezt vesszük alapul számolásnál (a Tisza közelsége miatt folyamatosan kivolt téve a víz hatásának, bár még így is számolnunk kellene némi ingadozással, főleg a folyó szabályozása előtti időszakban).

Gammaspektroszkópiás mérések a radioaktív anyagok bomlása során keletkező γ – sugarak energiáját és az egyes izotópokban (^{238}U , ^{232}Th , és ^{40}K) lejátszódó bomlások mennyiségét méri. Két detektor típust szoktak használni: germánium- és szilícium detektort. Germánium detektorral az egyes izotópok (vagy leányelemeik) jól elkülöníthetőek, viszont ezért cserébe hosszabb mérési időre van szükség. Gamma spektroszkópia a Csongrád Megyei Kormányhivatal Népegészségügyi Szakigazgatási Szerv sugárbiológiai laboratóriumában germánium detektoros Canberra típusú gamma spektrométerével lesz mérve. Mérésre téglánként 50 ml anyag lesz elküldve, amiket 30 napig állni hagyunk a tartóedényében (radon egyensúly beálltáig). Mérési eredményekből a fajlagos aktivitást (Bq/kg) tudjuk majd kiszámítani, ebből pedig konverziós együtthatókkal a dózisteljesítményt határozhatjuk meg.

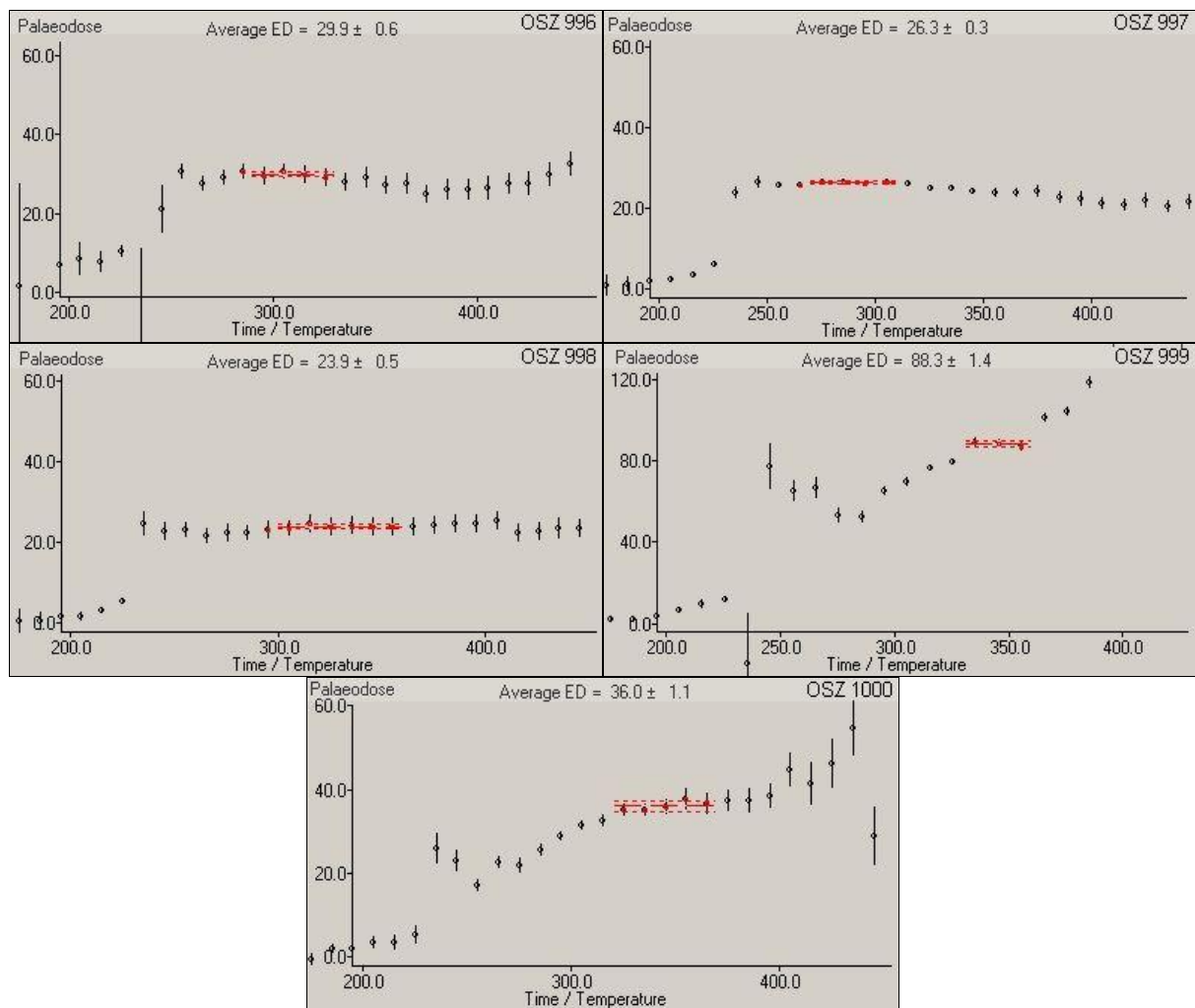
4. Eredmények

4.1. Egyenérték dózis számítás

Az egyenérték dózis (D_e) kiszámolásához meg kell állapítani először egy platót, hogy tudjuk melyik értéktartományban integráljunk ki a TL görbénket a hozzáadott dózis/lumineszcens jel meghatározásához. A kapott eredményt a regenerációs dózis értékével korrigáljuk és így kapjuk meg az egyenérték dózist.

4.1.1. Egyenérték dózis plató tesztek

Plató teszt során 10°C -onként vizsgáljuk a mért egyenértékdózisokat, hogy megállapítsuk mely hőmérsékleti tartományban viselkedett a mintánk a legstabilabban, tehát a TL görbe mely szakaszát kell vizsgálnunk a továbbiak során (7. ábra). OSZ 996-os mintánál $290 - 320^{\circ}\text{C}$ között, OSZ 997-es $270 - 310^{\circ}\text{C}$ között, OSZ 998-as $300 - 360^{\circ}\text{C}$ között találhatók a platóik, mindhárom minta jól kivehető platóval rendelkezik. OSZ 999 és az OSZ 1000 minták platói nehezen kivehetőek, nem mutatnak akkora jel stabilitást, mint az előző három minta (OSZ 999-es minta tűnik a legkritikusabbnak e téren). OSZ 999-es platója $320 - 360^{\circ}\text{C}$ között van, OSZ 1000-es mintáé $320 - 370^{\circ}\text{C}$ közt van.



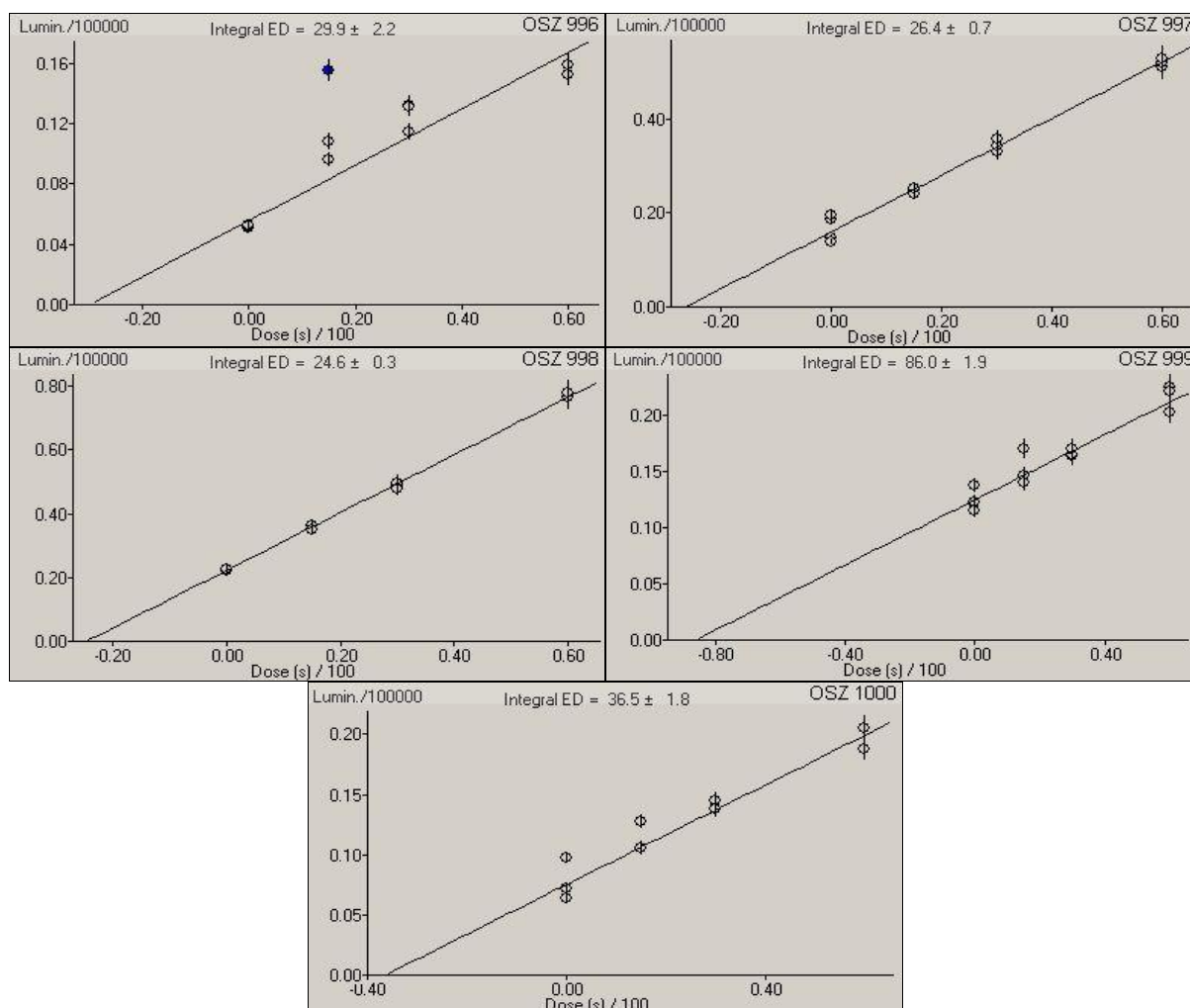
7. ábra: Plató teszt eredményei

4.1.2. Hozzáadott dózis lumineszcens válasz összefüggések (MAAD)

A plató meghatározásával már a megfelelő tartományban tudjuk vizsgálni a hozzáadott dózisokat (8. ábra). Eredmények: (eredmények sec-ban vannak, ezért át kell őket számítani Gray-be (Gy))

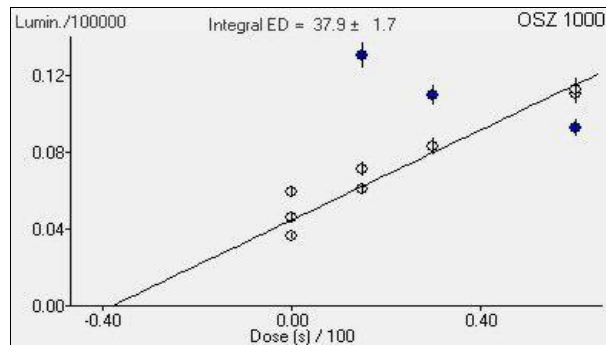
- OSZ 996: A mért korongok eredményei nehezen illeszthetők egy egyenesre, ezért a relatív hiba 7% feletti. Értéke $2,42 \pm 0,18 \text{ Gy}$.
- OSZ 997, OSZ 998: Mindkettő eredményei jól illeszkednek egy egyenesre, ezért a relatív hibájuk is alacsony, 997-nél 3% alatti, a másikonál kicsit több mint 1%. Értéke: 997-nél $2,14 \pm 0,06 \text{ Gy}$, 998-nál $1,99 \pm 0,02 \text{ Gy}$.
- OSZ 999: Mutat némi szórást, egy egyenesre nehezen illeszthetők. Magas dózist mértünk $6,97 \pm 0,15 \text{ Gy}$. Relatív hibája kicsit több mint 2%.

- OSZ 1000: Mért adatok nehezen illeszthetőek egy egyenesre, ezért relatív hibája a mérésnek 5%. Értéke: $2,96 \pm 0,15 \text{ Gy}$.



8. ábra: Hozzáadott dózis lumineszcens válasz összefüggések (MAAD) (kék a kizárt korong)

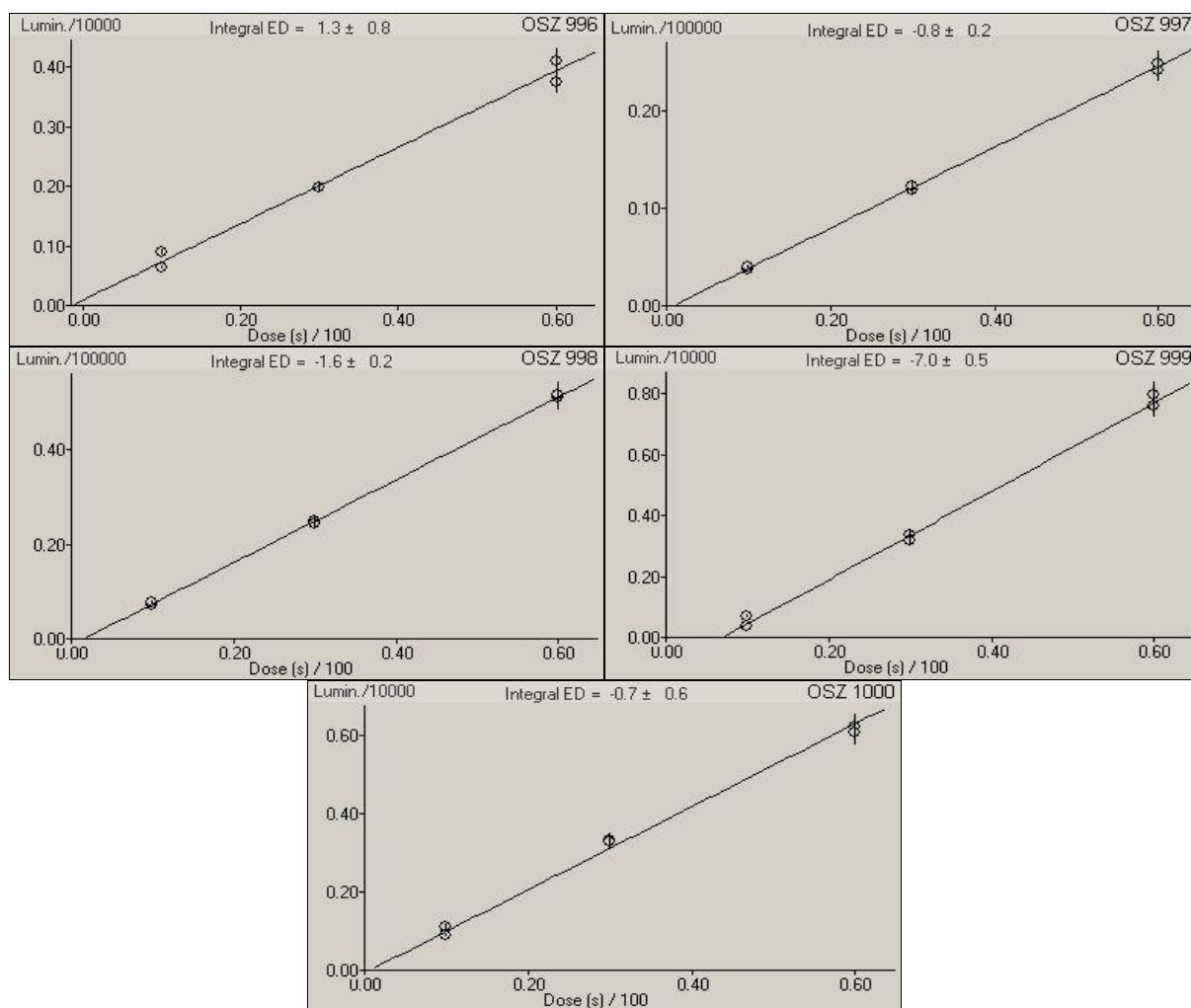
Korong kizárása abban az esetben szükséges, ha a mért adat nagyon eltér a többitől, de ebben az esetben is még át kell gondolnunk, hogy mi lehet ennek az oka. Korong kizárásával a relatív hiba csökkentését és az eredményünk torzítását kerülhetjük el. OSZ 996 minta esetében csak egy korongot kellett kizárnunk a mérésből (8. ábra). Az OSZ 1000 tégl mért adatainál több korong is kizárásra került, így ennél már érdemes elgondolkodni, hogy más dózisokkal megismételjük a lumineszcens mérést (ezt erősíti a mért magasabb dózis is, ami arra utalhat, hogy öregebb a többinél). (9. ábra)



9. ábra: OSZ 1000 Hozzáadott dózis lumineszcens válasz összefüggések (MAAD) (kék a kizárt korong)

4.1.2. Dózis korrekció regenerációs mérésekkel (REG)

A hozzáadott dózis módszer során kiszámolt eredmények még korrekcióra szorulnak, ezért regenerációs méréseket is végezni kellett (10. ábra). Általánosnak mondható korrekciós értékeket kaptunk, csak az OSZ 999-es esetén kaptunk nagyobb értéket, bár ennek a MAAD értéke is kimagaslóan nagy volt. Relatív hibával terheltség mindegyiknél elfogadhatónak mondható.



10. ábra: Dózis korrekció regenerációs mérésekkel (REG)

A korrekciót hozzáadva MAAD eredményeihez megkapjuk a paleodózist, persze itt is át kell számolnunk előtte Grey-be a regenerációs dózist (1. táblázat). A táblázatból jól kitűnik a OSZ 999 és OSZ 1000 minta nagyobb paleodózis (D_e) értéke, ami akár egy idősebb korra is utalhat.

1. Táblázat: a minták plató hőmérsékletei, MAAD illet REG értékeiből számolt egyenértékdózisa (D_e) és ennek a relatív hibája ($G_y=Grey$)

Minta (OSZ)	Plató (°C)	D_e (MAAD) (Gy)	D_e (REG) (Gy)	D_e (Gy)	relatív hiba (%)
996	290-330	$2,42 \pm 0,18$	$0,11 \pm 0,06$	$2,32 \pm 0,24$	10
997	270-310	$2,14 \pm 0,06$	$-0,06 \pm 0,02$	$2,20 \pm 0,07$	4
998	300-360	$1,99 \pm 0,02$	$-0,13 \pm 0,02$	$2,12 \pm 0,04$	2
999	320-360	$6,97 \pm 0,15$	$-0,57 \pm 0,04$	$6,40 \pm 0,18$	3
1000	320-370	$2,96 \pm 0,15$	$-0,06 \pm 0,05$	$2,90 \pm 0,19$	7

4.2 Dózisteljesítmény

A dózisteljesítmény kiszámolásához szükséges gammaspektroszkópiás mérés még nem készültek el, ezért korábbi mérési eredményeket kellett használni (természetesen ezek is a szegedi vár téglái és az azok körül vett üledékek). A mintát ért alfa (α) és béta (β) sugárzás meghatározásához öt darab téglát ^{238}U , ^{232}Th , és ^{40}K átlagát és szórását vettük alapul (2. táblázat). Víztartalmat viszont a vizsgálat tárgyát képező téglákból mértünk ((nedves tömeg-száraz tömeg)/száraz tömeg). OSZ 999 téglát alacsony százalékos nedvességtartalma a kevés pórustérrel magyarázható.

2. táblázat: minták becsült U, Th és K tartalma és a mért víztartalmuk (H_2O)

Minta (OSZ)	U (ppm)	Th (ppm)	K (%)	H_2O (%)
996	$5.20 \pm 0,41$	$15.07 \pm 1,38$	$2.18 \pm 0,07$	27 ± 5
997	$5.20 \pm 0,41$	$15.07 \pm 1,38$	$2.18 \pm 0,07$	16 ± 5
998	$5.20 \pm 0,41$	$15.07 \pm 1,38$	$2.18 \pm 0,07$	15 ± 5
999	$5.20 \pm 0,41$	$15.07 \pm 1,38$	$2.18 \pm 0,07$	10 ± 5
1000	$5.20 \pm 0,41$	$15.07 \pm 1,38$	$2.18 \pm 0,07$	29 ± 5

Gamma (γ) sugárzást korábbi téglák körül vett hat darab üledék átlag és szórás értékeit használtuk fel a számoláshoz (3. táblázat). Téglák telítve voltak vízzel, amit a dózisteljesítmény számolásakor figyelembe kellett venni (α , β és γ sugárzást jobban elnyeli a víz mint a téglát vagy környezete).

3. táblázat: a mintákat ért becsült α , β γ nedves (wet) sugárzás értékei, a kozmikus sugárzás értéke és az ezekből kiszámított dózisteljesítmény (D^*)

Minta (OSZ)	alpha wet (Gy/ka)	beta wet (mGy/a)	gamma wet	kozmos	D^*
996	$1.50 \pm 0,33$	$2.13 \pm 0,09$	$0.95 \pm 0,11$	$0.18 \pm 0,02$	$4.76 \pm 0,36$
997	$1.70 \pm 0,38$	$2.37 \pm 0,10$	$0.95 \pm 0,11$	$0.18 \pm 0,02$	$5.21 \pm 0,41$
998	$1.72 \pm 0,38$	$2.40 \pm 0,10$	$0.95 \pm 0,11$	$0.18 \pm 0,02$	$5.25 \pm 0,41$
999	$1.83 \pm 0,41$	$2.53 \pm 0,11$	$0.95 \pm 0,11$	$0.18 \pm 0,02$	$5.50 \pm 0,44$
1000	$1.47 \pm 0,33$	$2.09 \pm 0,08$	$0.95 \pm 0,11$	$0.18 \pm 0,02$	$4.69 \pm 0,36$

Pontos kor meghatározáshoz szükség van a vizsgált téglák ^{238}U , ^{232}Th , és ^{40}K összetételének meghatározására, mert a mostani értékekkel csak becsülni tudjuk a dózisteljesítményt és ezzel a korukat is.

4.3. Számított korok

Paleodózist (D_e) elosztva a dózisteljesítménnyel (D^*) megkapjuk a koradatunkat ezer évben (ka). Relatív hiba 8-13% között van (4. táblázat). Három tégl (OSZ 996, 997 és 998) török korra datálható. Egy tégl (OSZ 999) mérési eredménye nem tekinthető megfelelőnek, mert a most használt adatok alapján népvándorlások korára teszi a kiégetés időpontját, ennek esélye viszont elenyészően kicsi. Biztató eredményt adott az utolsó tégl (OSZ 1000), amely a 14. századra, azaz a középkorra datálja a tégl készítését. A régészek ugyan a mért kornál egy évszázaddal korábbra teszik a vár építését, de a későbbi új dózisokkal elvégzett MAAD mérések és saját gammaspektroszkópiás adataival helyesbített dózisirata akár ezt a kort is kiadhatja.

4. táblázat: minták paleodózisából (D_e) és a dózisteljesítményéből (D^*) kiszámított kor ezer évben (ka) , ennek relatív hibája és évszámban kifejezett értéke

Minta (OSZ)	D_e (Gy)	D^* (Gy/ka)	Kor (ka)	relatív hiba (%)	évszám
996	2,32±0,24	4,76±0,36	0,49±0,06	13	1524±63
997	2,20±0,07	5,21±0,41	0,42±0,04	8	1587±36
998	2,12±0,12	5,25±0,041	0,40±0,03	8	1606±33
999	7,53±0,18	5,50±0,44	1,37±0,11	8	639±114
1000	3,01±0,19	4,69±0,36	0,64±0,06	10	1368±64

5. Összegzés

Összességében nézve a kapott koradatok és mérési eredmények biztatóak, bár gamma spektroszkópia hiányában nem lehetünk biztosak a végeredményekben. Az OSZ 996, 997 és 998 téglák esetén a plató teszt, hozzáadott dózis és a regenerációs dózis eredmények alapján további vizsgálatokat nem igényelnek. Keletkezésüket a török időkre tehetjük, ami megerősíti azt a tényt, hogy a törökök részt vettek a szegedi vár felújításába, átépítésében, esetlegesen a felépítésében (persze csak akkor, ha azt a nézetet is számba vesszük miszerint a törökök építették a szegedi várat). Az OSZ 999 téglá valószínűleg anyagából fakadóan lumineszcens mérésre alkalmatlan, hacsak az ^{238}U , ^{232}Th , és ^{40}K összetételének pontos ismerete nem változtat a mostani eredményen. Anyagát tekintve azért is érdekes, mert sokkal keményebb, mint a többi téglá, ezért is kellett fűróval meggyújtani a mintát, és ez a mérési eredményünket is befolyásolhatja akár. A plató teszt során nem mutatott jelentősebb stabilitást, a hozzáadott dózis értéke pedig sokkal magasabb volt, mint a többi mintának, ezért is produkált ilyen nagy koradatot. Régészeti adatokat is felhasználva egyértelműnek tűnik, hogy ez a koradat hibás.

OSZ 1000 laborkódú téglá biztató koradattal szolgált, mert a téglá kiégetésének időpontját az 1368 ± 64 évre tehetjük. A plató teszt nem volt elég stabil és a MAAD mérés eredményében is nagyok voltak a különbségek, ami miatt több korongot is ki kellett szedni az eredményből, ez pedig jelentősen befolyásolhatta az eredményt. Egyenérték dózist új mérésekkel kell kiszámolni, a MAAD során más (magasabb) dózisokat kell alkalmaznunk a pontosabb mérés érdekében.

Régészeti szempontból jelentős eredménynek számítana, ha középkorra, azon belül is a 13. század második felére tudnánk datálni a téglá korát, ami egybevágna a vár építésének becsült időpontjával, bár még így is fennállhat annak a lehetősége, hogy a vár falába később építették be, mint bontott téglát.

Érdemes lenne még megvizsgálni a Tisza vízszintváltozásait a folyószabályozás előtti időszakban, mert az alacsonyabb vízszint miatt a téglák csak árvizek idején kerülhettek víz alá, így pedig a dózisteljesítményre más értéket kapnánk.

6. Irodalomjegyzék

- AITKEN M.J.** 1985. Thermoluminescence Dating. – Academic Press, London.
- AITKEN M. J.** 1998: An Introduction to Optical Dating. – Oxford University Press. London.
- BAILIFF K** 2007: Methodological developments in the luminescence dating of brick from english late-medieval and post-medieval buildings. – *Archeometry* 49/4. pp. 827-851
- BENEA V., VANDENBERGHE D., TIMAR A., HAUTE P. V. D, COSMA C., GLIGOR M., FLORESCU C** 2007: Luminescence dating of neolithic ceramics from Lumea Noua, Romania. – *Geochronometria* 28 pp 9-16.,
- CHRISCINSKA A., JESIONOWSKI B., OCZKOWSKI H. L., PREZGIETKA K. R.** 2008: Using TL single-aliquot regenerative-dose protocol for the verification of the chronology of The Teutonic Order Castle in Malbork. – *Geochronometria* 30. pp. 61-67.
- CS. SEBESTYÉN K.** 1928: Szeged középkori vára – Dolgozatok, pp. 257-293.
- HORVÁTH F. – FOGAS O.** 2011: A szegedi vár és gótikus vártemplomának régészeti kutatása 1999 és 2010 között. – *Archeológiai Értesítő* 136. pp. 237-267.
- MERIC N., ATLIHAN M. A., KOSLA M., YÜCE Ü. R., CINAROGLU A.** 2009: Infrared stimulated luminescence and thermoluminescence dating of archeological samples from Turkey. – *Geochronometria* 34. p. 25-31.
- MERVA SZ., SIPOS GY., TÓTH O.** 2012: Adatok a soproni árpád-kori sánc építését megelőző kora középkori rétegek kronológiai kérdéséhez. – *Archeometriai Műhely* 3. pp. 161-172.
- NAKATA Y., TAMAKI M., HASHIMOTO T.** 2006: Red-thermoluminescence dating using quartz grains extracted from a roof-tile an old Japanese temple. – *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 272/2. pp. 433-438.
- NOVOTHNY Á., ÚJHÁZY K.** 2000: A termo- és optikai lumineszcens kormeghatározás elméleti alapjai és gyakorlati kérdései a negyedidőszaki kutatásokban. – *Földrajzi Értesítő* XLIX./3-4 pp. 165-187.
- SIPOS GY., PAP SZ.** 2009.: Terrakotta műalkotások eredetiségvizsgálata és kormeghatározása termolumineszcens módszerrel, Szépművészeti Múzeum, Budapest. – *Archeometriai Műhely* 1. pp. 61-74.
- SIPOS GY.** 2010: A lumineszcens kormeghatározás régészeti, archeometriai alkalmazása. – *Természet Világa* 141/6 pp. 279-282.
- SIPOS GY., KISS T., PÁLL D. G., TÓTH O., SCHUBERT G. TÓTH M.** 2010: Mintagyűjtés, minta-előkészítés, mintavesztés TL kormeghatározás során. – *Archeometriai Műhely* 2. pp. 131-136.
- SIPOS GY., HORVÁTH T., TÓTH M., MAY Z.** 2012: Adatok Balatonőszöd – Temetői dűlő, késő rézkori rituális álarc keltezéséhez. – *Környezet – Ember – Kultúra: Az alkalmazott természettudományok és a régészet párbeszéde.* pp. 373-384.
- TÓTH O., SIPOS GY., HAVAS Z.** 2014: TL/OSL kormeghatározás tesztelése római kori bélyeges téglákon. – *Archeometriai Műhely* XI./1. pp. 13-26.
- VERESS D. CS.** 1986: A szegedi vár. – Zrínyi Kiadó, Budapest. 194 p.