

Die Neutronenaktivierungsanalyse

Einführung und Anwendungen in der Archäologie

Felix Kußmaul

23. Juli 2016

Seminar zu naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden
von Fundkeramik und ihrer archäologischen Interpretation

Universität zu Köln

Before we start ...

- Zu langsam/schnell/undeutlich? **Bitte meckern!**

Before we start ...

- Zu langsam/schnell/undeutlich? **Bitte meckern!**
- Fragen **jederzeit** willkommen

Before we start ...

- Zu langsam/schnell/undeutlich? **Bitte meckern!**
- Fragen **jederzeit** willkommen
- Du sollst keine anderen Editoren neben **vim** haben

Before we start ...

- Zu langsam/schnell/undeutlich? **Bitte meckern!**
- Fragen **jederzeit** willkommen
- Du sollst keine anderen Editoren neben **vim** haben
- \LaTeX \gg MS PowerPoint

Agenda

Einordnung

Methode

- Probenherstellung

- Neutronenbestrahlung

- Datenauswertung

Anwendungsbeispiel

Einrichtungen

Fazit

EINORDNUNG

*“NAA is a sensitive analytical technique useful for performing both qualitative and quantitative **multi-element analysis** of major, minor, and trace elements in samples from almost every conceivable field of scientific or technical interest.”*

– Dr. Michael Glascock, MURR

Wir Archäologen nutzen NAA seit Jahrzehnten erfolgreich für

- die Bestimmung der **Herkunft** eines Objektes
- die Überprüfung der **Echtheit** eines fragwürdigen Gegenstandes
- Studien zur **Herstellung** und **Nutzung** von Artefakten

Wir treffen folgende wichtige Annahmen:

- (i) Kein Handel mit Rohton
- (ii) Bei hoher Präzision gilt ein Elementmuster als **charakteristisch** für einen Ort
- (iii) Gefäße mit gleichem Elementmuster stammen vom selben Ort
- (iv) Das Muster veränderte sich nicht über die Zeit





Herkunft_A

$\stackrel{?}{=}$

Herkunft_B





Herkunft_A
Muster_A

$\stackrel{?}{=}$
 $=$

Herkunft_B
Muster_B





Herkunft_A

Muster_A

=

=

Herkunft_B

Muster_B



Bekannte Herausforderungen:

- Nur selten wurde Rohton direkt verwendet.

Meist wurde er vor dem Töpfern gesäubert oder mit anderem Ton vermischt.

Bekannte Herausforderungen:

- Nur selten wurde Rohton direkt verwendet.
Meist wurde er vor dem Töpfern gesäubert oder mit anderem Ton vermischt.
- Variation bei der Aufbereitung führt zur Veränderung der Zusammensetzung.
Die Konzentrationswerte müssen relativ zueinander betrachtet werden.

Bekannte Herausforderungen:

- Nur selten wurde Rohton direkt verwendet.
Meist wurde er vor dem Töpfern gesäubert oder mit anderem Ton vermischt.
- Variation bei der Aufbereitung führt zur Veränderung der Zusammensetzung.
Die Konzentrationswerte müssen relativ zueinander betrachtet werden.
- Veränderungen durch Brand und Bodenlagerung für bestimmte Elemente.
Die betroffenen Elemente werden bei der Messung nicht berücksichtigt.

Bekannte Herausforderungen:

- Nur selten wurde Rohton direkt verwendet.
Meist wurde er vor dem Töpfern gesäubert oder mit anderem Ton vermischt.
- Variation bei der Aufbereitung führt zur Veränderung der Zusammensetzung.
Die Konzentrationswerte müssen relativ zueinander betrachtet werden.
- Veränderungen durch Brand und Bodenlagerung für bestimmte Elemente.
Die betroffenen Elemente werden bei der Messung nicht berücksichtigt.
- Messungenauigkeiten oder -fehler.

Problem mit Streuungen

Gewisse Streuungen (5–10 %) sind normal für Proben mit homogener Masse.

Zur Einteilung in Gruppen von Proben wollen wir nicht mehr als diesen Toleranzbereich zulassen, da sonst das zu „diffuse“ Gesamtmuster eine Unterscheidung verschiedener Herkünfte stark erschwert.

Zuordnung: Muster \mapsto Werkstatt, VLLT STREICHEN?!

- Schwerster Schritt.
- Notwendig: Finden von Referenzmaterial *für jede Produktionsserie*.
Dafür gut geeignet sind **Fehlbrände** aus Abfallhaufen.

Zuordnung: Muster \mapsto Werkstatt, VLLT STREICHEN?!

- Schwerster Schritt.
- Notwendig: Finden von Referenzmaterial *für jede Produktionsserie*.
Dafür gut geeignet sind **Fehlbrände** aus Abfallhaufen.

Alternativ: Logische Schlüsse anhand von **Verteilungen**:

Lokale Produktion genau dann, wenn chemisches Muster dort in großen Stückzahlen gefunden wurde (nicht nur Keramik)

METHODE

Agenda

Einordnung

Methode

- Probenherstellung

- Neutronenbestrahlung

- Datenauswertung

Anwendungsbeispiel

Einrichtungen

Fazit

Schritt 1: Probenentnahme

Entnahme der Probe vom Fundstück:

- mit Schaber o. Spitzbohrer
⇒ chemisch rein, z. B. synth. Saphir
- z. B. vom Boden der Keramik
- 80 mg **Bohrstaub**
- „nicht zerstörerisch“



Abbildung 1: Entnahme der Probe,
TRIGA Mainz.

Schritt 2: Probenaufbereitung

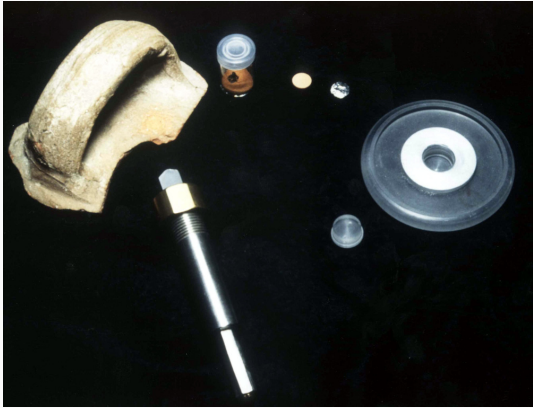


Abbildung 2: Objekt mit Bohrer, Tablette und Probenhalter, Mommsen 2002.

Bohrstaub wird zur Probe:

- chemisch reines Bindemittel, z. B. Zellulose
- Herstellung einer **Tablette**
- Durchmesser von 10 mm und Dicke von 1 mm
- Feste Abmessungen wichtig für genaue Messung des γ -Spektrums!

Agenda

Einordnung

Methode

Probenherstellung

Neutronenbestrahlung

Datenauswertung

Anwendungsbeispiel

Einrichtungen

Fazit

Schritt 3: Neutronenbestrahlung

Als Neutronenquelle werden häufig **Kernreaktoren** benutzt.

- Spaltung von Uranisotopen
⇒ therm. Neutronen mit 0,025 eV
- 10^{12} bis 10^{14} Neutronen pro Sekunde und cm^2
- Ein Durchgang für mehrere Proben gleichzeitig
- **Referenztablette** mit bekannter Zusammensetzung

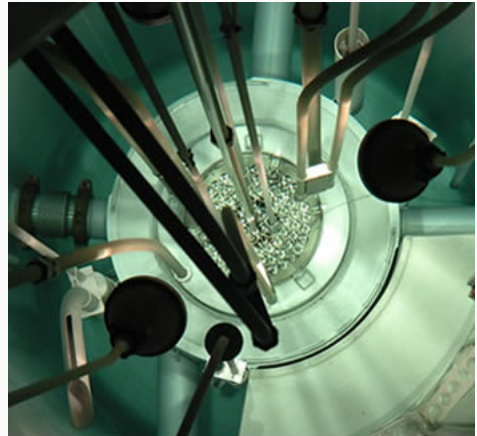


Abbildung 3: TRIGA Reaktor, Mainz.

(i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1

- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1

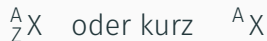
- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1
- (iii) Protonen und Neutronen fassen wir als **Nukleonen** zusammen

- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1
- (iii) Protonen und Neutronen fassen wir als **Nukleonen** zusammen
- (iv) Protonenzahl (**Ordnungszahl**) Z im Atomkern bestimmt das *Element*

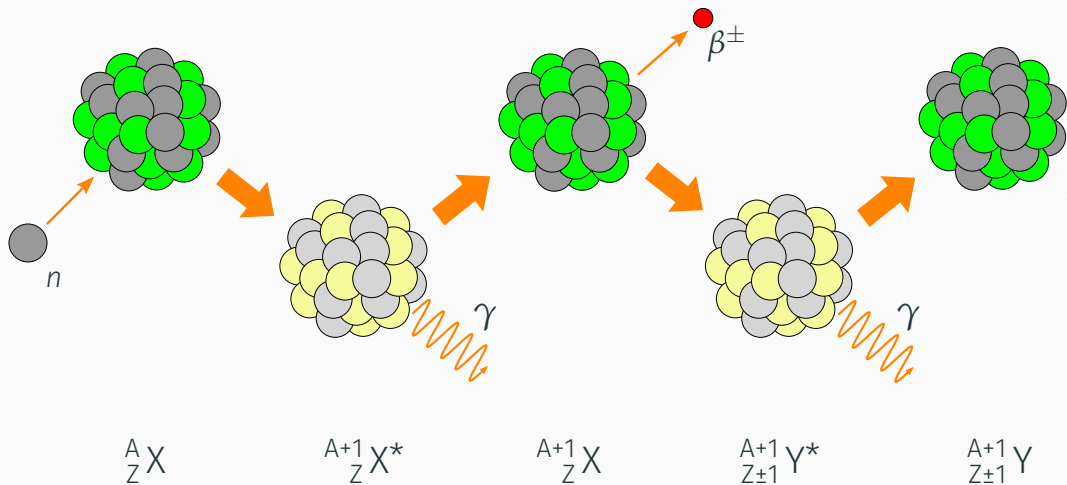
- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1
- (iii) Protonen und Neutronen fassen wir als **Nukleonen** zusammen
- (iv) Protonenzahl (**Ordnungszahl**) Z im Atomkern bestimmt das *Element*
- (v) Nukleonenzahl (**Massenzahl**) A im Atomkern bestimmt die *Atommasse*

- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1
- (iii) Protonen und Neutronen fassen wir als **Nukleonen** zusammen
- (iv) Protonenzahl (**Ordnungszahl**) Z im Atomkern bestimmt das *Element*
- (v) Nukleonenzahl (**Massenzahl**) A im Atomkern bestimmt die *Atommasse*
- (vi) **Isotopen** sind Elemente mit unterschiedlicher Masse

- (i) **Protonen** p sind positiv geladene Teilchen mit Masse 1
- (ii) **Neutronen** n sind el. neutral geladene Teilchen mit Masse 1
- (iii) Protonen und Neutronen fassen wir als **Nukleonen** zusammen
- (iv) Protonenzahl (**Ordnungszahl**) Z im Atomkern bestimmt das *Element*
- (v) Nukleonenzahl (**Massenzahl**) A im Atomkern bestimmt die *Atommasse*
- (vi) **Isotopen** sind Elemente mit unterschiedlicher Masse
- (vii) Wir schreiben für Element X:



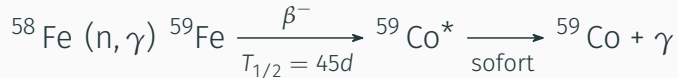
Neutronenaktivierung



Neutronenaktivierung: Beispiel

⁵⁴ Co 193.28 MS ε: 100.00%	⁵⁵ Co 17.53 H ε: 100.00%	⁵⁶ Co 77.233 D ε: 100.00%	⁵⁷ Co 271.74 D ε: 100.00%	⁵⁸ Co 70.86 D ε: 100.00%	⁵⁹ Co STABLE 100%	⁶⁰ Co 1925.28 D β-: 100.00%
⁵³ Fe 8.51 M ε: 100.00%	⁵⁴ Fe STABLE 5.845%	⁵⁵ Fe 2.737 Y ε: 100.00%	⁵⁶ Fe STABLE 91.754%	⁵⁷ Fe STABLE 2.119%	⁵⁸ Fe STABLE 0.282%	⁵⁹ Fe 44.495 D β-: 100.00%
⁵² Mn 5.591 D ε: 100.00%	⁵³ Mn 3.74E+6 Y ε: 100.00%	⁵⁴ Mn 312.12 D ε: 100.00% β- < 2.9E-4%	⁵⁵ Mn STABLE 100%	⁵⁶ Mn 2.5789 H β-: 100.00%	⁵⁷ Mn 85.4 S β-: 100.00%	⁵⁸ Mn 3.0 S β-: 100.00%

Abbildung 4: Ausschnitt der Nuklidkarte.



Schritt 4: γ -Spektroskopie

Messung der γ -Aktivität der Probe zum Zeitpunkt t .

Messergebnis **stark abhängig von t** wegen unterschiedlichen Halbwertszeiten, deswegen **mehrfach gemessen!**

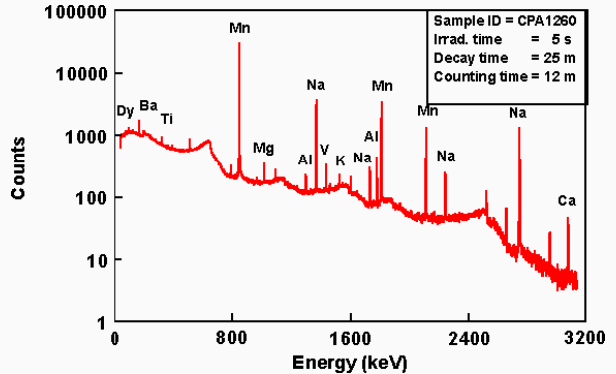


Abbildung 5: γ -Spektrum kurzlebiger El. einer Keramik-Probe, MURR.

Schritt 4: γ -Spektroskopie

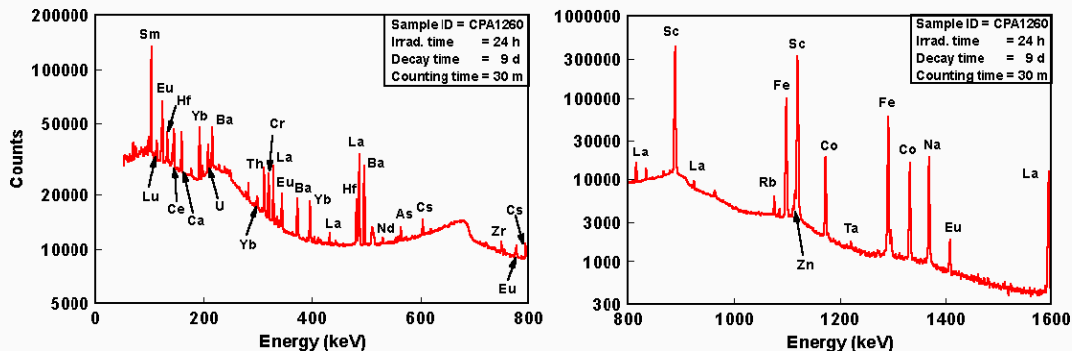


Abbildung 6: γ -Spektrum mittel- u. langlebiger El. einer Keramik-Probe, MURR.

Agenda

Einordnung

Methode

Probenherstellung

Neutronenbestrahlung

Datenauswertung

Anwendungsbeispiel

Einrichtungen

Fazit

Schritt 5: Datenauswertung und Konzentrationsbestimmung

Wir haben gesehen: Linien \mapsto Elemente.

- 15–20 Linien aus Spektrum interessant
- Mehrfachmessung einer Linie zu unterschiedlichen Zeiten
- Korrekturen, z. B. bei Interferenzen und Überlappungen

Schritt 5: Datenauswertung und Konzentrationsbestimmung

Wir haben gesehen: Linien \mapsto Elemente.

- 15–20 Linien aus Spektrum interessant
- Mehrfachmessung einer Linie zu unterschiedlichen Zeiten
- Korrekturen, z. B. bei Interferenzen und Überlappungen

Konzentrationsbestimmung: Vergleich mit Referenzprobe!

- Jeweils Betrachtung eines Elements **in Probe und Referenz:**

Intensitätsverhältnis = Konzentrationsverhältnis

(z. B.: Doppelte Linienstärke entspr. doppelter Konzentration)

Als Ergebnis erhalten wir den

chemischen Fingerabdruck

unserer Probe.

Gruppenbildung (*Clustering*):

- Jede Probe s ist ein **Punkt** in einem n -dimensionalen Raum:

$$s = (c_1, c_2, \dots, c_n)$$

wobei c_i die Konzentration des i -ten Elements in der Probe ist.

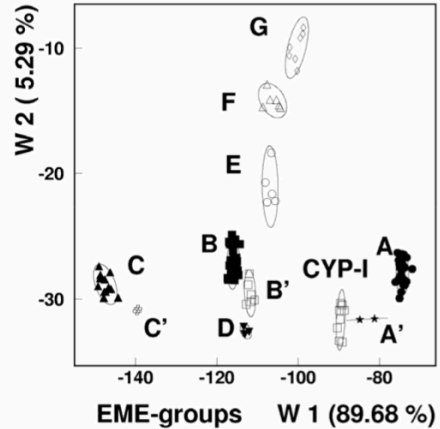
- Ähnlich zusammengesetzte Proben liegen in einer **Punktwolke**.
- Finden von Punktwolken durch statistische Verfahren am Computer
⇒ **äquivalent zum Gruppieren der Proben!**

Schritt 6: Mustervergleich

Die Hyperräume werden durch **Diskriminanzanalyse** auf eine zweidimensionale Fläche projiziert.

Z. B. 3 Gruppen: Mittelpunkte der Wolken spannen Projektionsebene auf.





Abbildung 7: Beispiel für Gruppierungen nach Diskriminanzanalyse.



ANWENDUNGSBEISPIEL

EINRICHTUNGEN

FAZIT

-  M. D. Glascock, Neutron Activation Analysis (NAA). Applications in Archaeology, in: Encyclopedia of Global Archaeology, hrsg. von C. Smith (New York 2014) 5239–5247
-  H. Mommsen, Archäometrie. Neuere naturwissenschaftliche Methoden und Erfolge in der Archäologie, (Stuttgart 1986)
-  H. Mommsen, Naturwissenschaftliche Keramikanalysen durch Neutronenaktivierung (NAA): Methode und Ergebnisse, in: Töpferzentren der Ostägäis, hrsg. von F. Krinzing, Ergänzungshefte zu den Jahresheften des Österreichischen Archäologischen Institutes 3 (Wien 2002)
-  H. Verma, Atomic and Nuclear Analytical Methods. XRF, Mössbauer, XPS, NAA and Ion-Beam Spectroscopic Techniques, (Berlin 2007)

Die Neutronenaktivierungsanalyse

Einführung und Anwendungen in der Archäologie

Felix Kußmaul

23. Juli 2016

Seminar zu naturwissenschaftlichen Untersuchungsmethoden
von Fundkeramik und ihrer archäologischen Interpretation

Universität zu Köln