

OBSZIDIÁN HIDRÁCIÓS KÉRGÉNEK VIZSGÁLATA KORMEGHATÁROZÁS CÉLJÁBÓL

Az elmúlt néhány évtizedben a már hagyományosnak számító történeti, tipológiai és stratigráfiai módszerek mellett számos „abszolút” kormeghatározási módszert fejlesztettek ki régészeti, elsősorban ősrégészeti leletek korának pontosabb megismerésére. A Múzeumi Műtárgyvédelem 1975-ös számában jelent meg Vértés László 1960-as évekből származó, de még ma is aktuális cikke a modern, természettudományos kormeghatározás lehetőségeiről és az alkalmazott módszerekről.¹ Az azóta kifejlesztett és gyakorlatban alkalmazott kormeghatározási eljárásokat ugyanitt T. Dobosi Viola és Szabó Zoltán ismertették.² Ezen eljárások közül itt az obszidián hidrációs kergének mérésén alapuló kormeghatározással, közelebbről a méréstechnikával foglalkozunk.³

Az obszidián hidráció jelensége

Az obszidián, speciális tulajdonsága alapján alkalmas arra, hogy az eszköz készítésének korát, pontosabban a felület utolsó megmunkálásának vagy utólagos törésének korát közvetlenül mérhessük. Az obszidián ugyanis, homogenitása ellenére nem ásvány; sem kristályszerkezete, sem meghatározott, sztoichiometriai képlettel jellemezhető összetétele nincsen. Az obszidián olyan kőzet, amelynek tág határok között változó, de egyes geológiai lelőhelyre jellemző kémiai összetétele leginkább a gránittal és a riolittal rokon. Úgy képződik, hogy az illószegény láva hirtelen, kristályosodás nélkül megfagy, így speciális kényszerkeresztet jön létre. Ez a szerkezet azonban nem stabil, az amorf üveg az idő során fokozatosan kikristályosodik.⁴ Ezt a folyamatot nagy nyomáson és magas hőmérsékleten kísérletileg is tanulmányozzák.⁵⁻⁶

Esetünkben a hidrációs-kristályos kéreg képződése a lepattintott obszidián felületen indul meg, behatolási iránya a felület síkjára merőleges, az anyag belseje felé halad. A rendkívül csekély mennyiségű vizet (<1%) tartalmazó obszidián környezetéből vizet vesz fel, és a vízben dúsabb hidrációs kéregben az üvegszerkezet fellazul. Polarizációs mikroszkóp alatt vizsgálva a kéreg kettőtörő, szemből az átalakulatlan izotróp belső részekkel.

A hidrációs folyamat megfelel a nagy nyomáson és magas hőmérsékleten szimulált jelenségek kezdeti stádiumának. Magas hőmérsékleten, nagy nyomáson az átalakulás nagyságrendekkel gyorsabb, mint a természetes felszíni körülmények esetében: a nagy nyomású és hőmérsékletű kísérletek során az átalakult sáv milliméter nagyságrendű. Típusos, idiomorf kristályokat optikai mikroszkóppal ebben a vastag átalakult sávban sem lehet meghatározni, de a képződött kristályfázisok röntgendiffraktométerrel egyértelműen definiálhatók.

A hidrációs folyamat sebessége

A hidrációs folyamat a hőmérséklet és az obszidián anyagi minőségének függvényében leírható sebességgel zajlik. Az irodalomban található több ezer mérés és számos kísérlet alapján úgy tudjuk, hogy sem a környezet víztartalmától, sem a régészeti lelőhely talajának anyagi minőségétől ez a sebesség nem változik.⁷ A folyamatot leegyszerűsítve az

$$x = kt^n$$

egyenlet írja le,⁸ ahol x a hidrációs kéreg vastagsága, t a lepattintás óta eltelt idő, k pedig arányossági tényező, amely hőmérséklettől és anyagi minőségtől függ.

A hidrációs datálás alkalmazói között véleménykülönbség van abban az értelemben, hogy a hidrációs sebességgel arányos k tényezőt ezek a faktorok milyen függvénykapcsolat szerint befolyásolják. Növekvő hőmérséklet mellett a tapasztalat szerint a kéreg képződése egyre gyorsabb. Ezért volt szükség az átlaghőmérséklet helyett az ún. „effektív hőmérsékleti érték” bevezetésére, amely azt a hőmérsékletet jelenti, amelyen az obszidián — egyenletes hőmérsékletet feltételezve — azonos vastagságú kéregt fejlesztett volna, mint a tapasztalt kéregvastagság. Az „effektív hőmérséklet” — a fentiekből következően — a lepattintás óta eltelt időszak klímaátlagától jelentősen eltérhet. A nagyobb hőmérséklet-ingadozásnak kitett obszidián kéreg gyorsabban növekszik, mint az egyenletes hőmérsékleten levő, azonos anyagi minőségű obszidiáné. Ezt a hatást a hidrációs gyakorlatban úgy küszöbölik ki, hogy „abszolút” értékek mérésére csak betemetett, lehetőleg rétegből származó

¹ Vértés L., Múzeumi Műtárgyvédelem 2 (1975) 12 —.

² T. Dobosi V., Múzeumi Műtárgyvédelem 2 (1975) 26 —; Szabó Z., Múzeumi Műtárgyvédelem 2 (1975) 30 —.

³ Michels, J. W. — Bebrich, O. A. in Michael, H. N. — Ralph, E. (eds), Dating techniques for the Archaeologist, (Cambridge—London 1971) 164 —.; T. Biró K., A kárpáti obszidiánok vizsgálata, (szakdolgozat, ELTE 1980).

⁴ Ross, C. S. — Smith, R. L., The American Mineralogist 40/1—2 (1955) 1071 —.

⁵ Pesty L., Acta Geologica 14 (1970) 45 —.

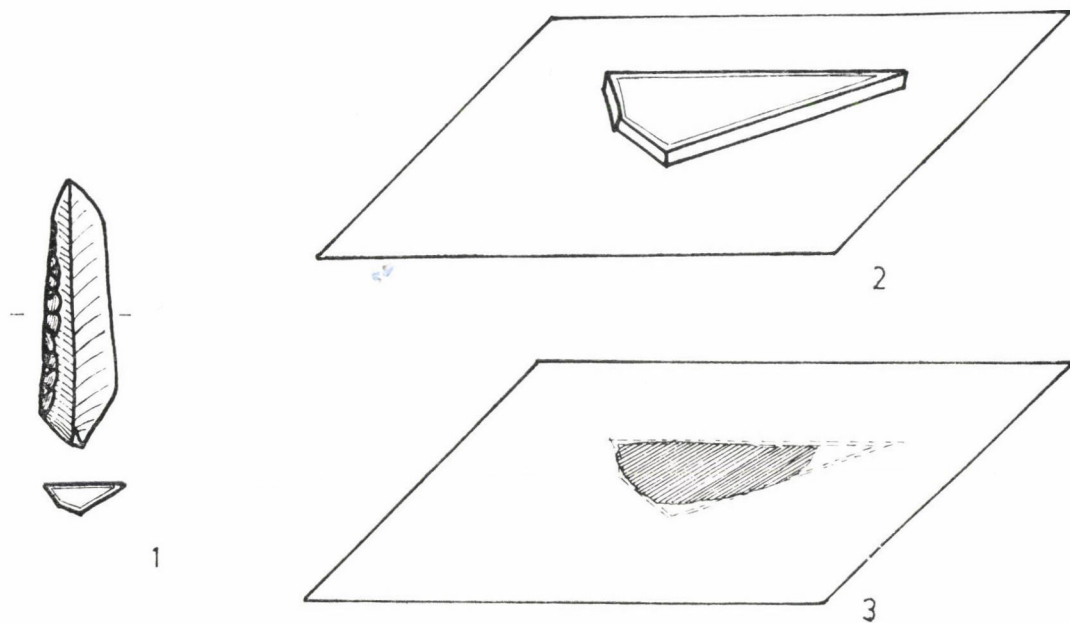
⁶ Pesty L.: „A víz szerepe a szilikát kőzetüvegek kristályosodási folyamataiban.” Kandidátusi értekezés. Bp. 1981.

Az obszidián felületén képződött, vékonycsiszolatban megfigyelhető kéreg kettős genetikai folyamat következménye. Egyrészt a külső és belső tényezők függvényében változó sebességű hidráció folyik az obszidián felszínén, vagyis a víz a környezetből a kőzetüvegbe hatol. Az így fellazult üveganyagban megindul az üveget felépítő ionok öndiffúziója, ami végső soron a flabilis állapotú amorf anyagból folyó kristályosodás előfeltétele. A kristályosodás kizárólag a hidratált kéregben folyik, természeti felszíni viszonyok mellett az egész kéregben és ezért a kettős hatásra képződött kéreg mikroszkóposan jól definiálható fázishatárral érintkezik az érintetlen, ép obszidiánnal. Magasabb hőmérsékletű és víznyomású kísérleti és természeti feltételek mellett a vízdifúzió frontja a

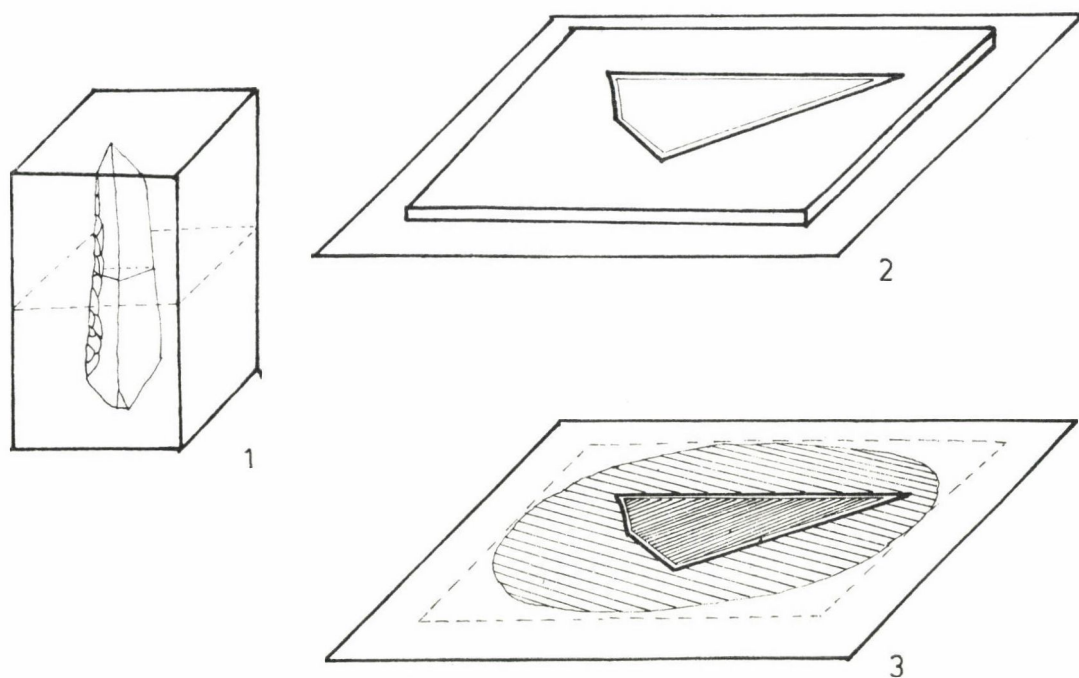
kristályosodását megelőzi. A kísérleti mintákon megfigyelt vízdifúzió a Fick törvényekben foglaltaknak elegendő.

⁷ Michels, J. W., Dating Methods in Archaeology, (New York 1973).

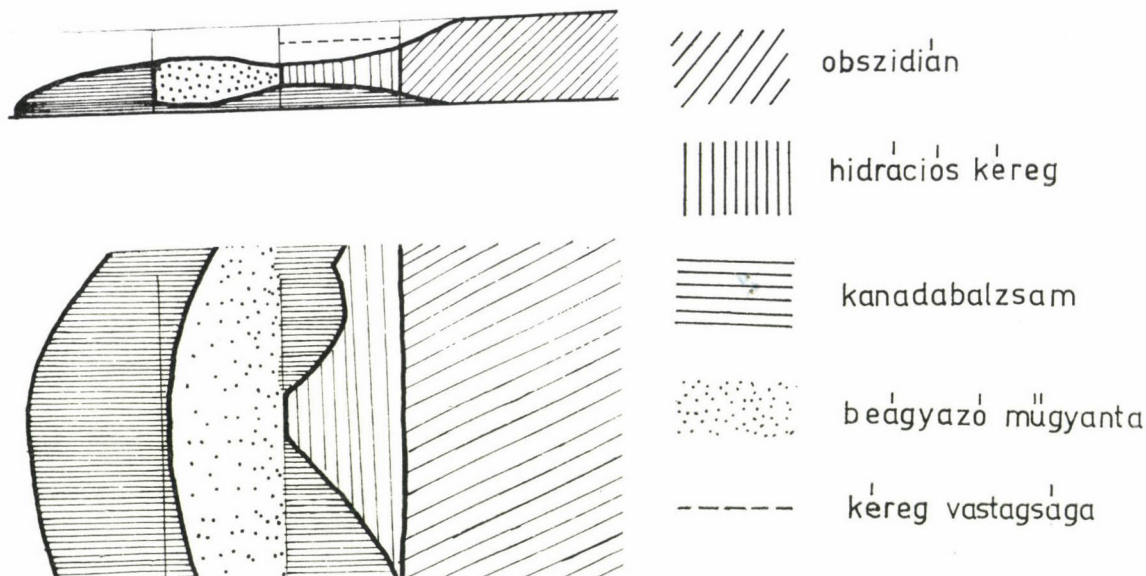
⁸ Ericson, J. E. — Mackenzie, J. D. — Berger, R., in Taylor, R. E. (ed.), Obsidian Glass Studies, (New Jersey 1976) 25 —.



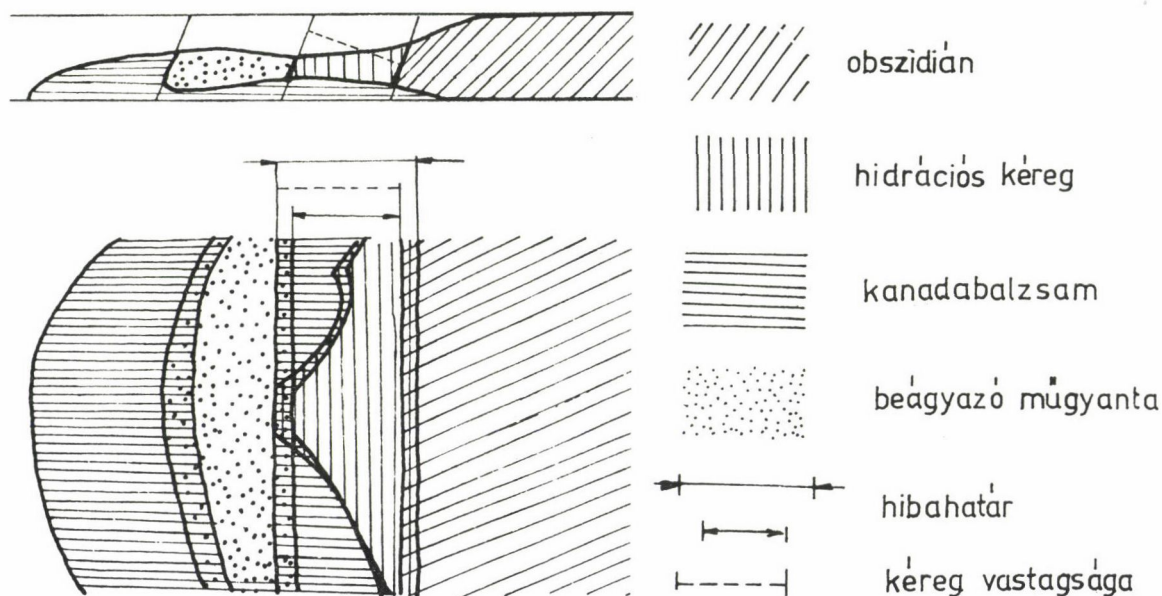
1. kép. 1. obszidián eszköz sematikus rajza és metszete a hidratációs kéreggel. — 2. obszidián eszközből vágott szelet. — 3. befoglalatlan vékonyesíszolatban a hidratációs kéreg elkopik
 Рис. 1. Изготовление шлифа обсиданового орудия для измерения гидратной оболочки. — 1. Орудие из обсидиана. Схематическая, сильно увеличенная зарисовка гидратной оболочки. — 2. Срез обсидиана. — 3. Углы готового шлифа округлые, ребра тупые
 Fig. 1. 1. Obsidian artefact and its section with the hydration rind. — 2. Slice cut from the artefact. — 3. Hydration rind destroyed without embedding



2. kép. 1. műgyantába foglalt obszidián eszköz és metszete. — 2. befoglalt obszidián eszközből vágott szelet. — 3. a műgyanta a hidratációs kérget megőrzi
 Рис. 2. 1. Обсидановое орудие в синтетической смоле. — 2. Отрезанный для шлифа слой обсидиана. — 3. Синтетическая смола округло истерается, но сохраняет гидратную оболочку
 Fig. 2. 1. Obsidian artefact embedded in artificial resin and its section. — 2. Slice cut from the embedded artefact. — 3. Artificial resin preserves the bulk of the hydration rind



3. kép. Az obszidián, a műgyanta és a hidrációs kéreg eltérő keménységéből adódó hibák
 Рис. 3. Различная твердость обсидиана, оболочки и смолы приводит к их неравномерному истеранию («наклонное» истерание)
 Fig. 3. Sources of error — abrasional distortion due to the different hardness of the obsidian, the hydrated glass and the resin



4. kép. A metszet ferdeségéből és az optikai mikroszkóp csekély mélységélességéből adódó hibák
 Рис. 4. Обсидиановый слой не полностью перпендикулярен гидратной оболочке: ошибки, олученные из этих отклонений увеличивают ошибки «наклонного» истерания.
 Fig. 4. Sources of error — oblique position of the slice on the slide

mintát fogadnak el.⁹ Relatív kronológiai vizsgálatra felszínen gyűjtött obszidián eszközök is alkalmasak.¹⁰

További vita tárgya az n értéke is; ezt kísérletileg próbálják meghatározni, jelenleg általánosan elfogadott értéke $1/2$ körül van.¹¹

⁹ Friedman, I. — Long, W., Science 191/4225 (1976) 347—.

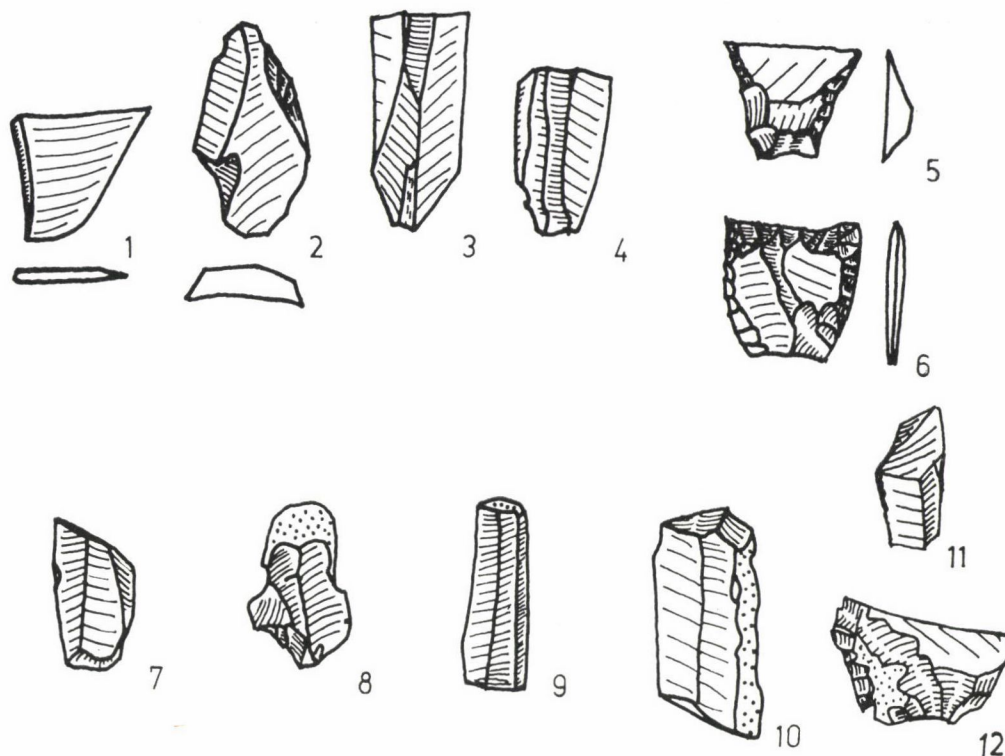
¹⁰ Layton, T. N., Archaeometry 15/1. (1973) 129—.

¹¹ Ericson, J. E., World Archaeology 7/2 (1975) 152—.

Méréstechnika

Cikkünkben elsősorban a hidrációs kéreg vastagságának méréstechnikájával kívánunk foglalkozni. A megbízható datálásnak ugyanis, akár etalon sorozaton végig-mért összehasonlító anyagon, akár kísérletileg kimért hidrációs sebességértéken alapul is, elengedhetetlen feltétele a pontos mérés.

Miért hangsúlyozzuk ezt külön? Ezt a datálási eljárást idestova húsz éve rutinszerűen alkalmazzák az



5. kép. Obszidián szilánkok a Puskaporosi barlangból (1–4), a Petényi barlangból (7–8), a Herman Ottó barlangból (9–10), amelyekből vékonycsiszolat készült; mezolitik és rézkori jellegű nyílhegyek a Puskaporosi barlang „neolitik” anyagában (5–6), pásztázó elektronmikroszkóppal és mikroanalízissel vizsgált szilánkok a Szeleta (12) és az Istállóskői barlangból (11)

Рис. 5. Осколки обсидиана из пещер Пушкапорош (1–4), Петени (7–8) и им. Отто Хермана (9–10), из которых взяты срезы; наконечники стрел мезолитического и энеолитического типов из «неолитического» слоя пещеры Пушкапорош (5–6); осколки из пещер Селеты (12) и Ишталлошко (11), подвергнутые анализу электронным микроскопом и микроанализу

Fig. 5. Obsidian flakes from the Puskaporosi cave (1–4), Petényi-cave (7–8) and Herman Ottó cave (9–10) examined in thin section; projectile points of the „neolithic” assemblage of the Puskaporosi cave (5–6) flakes from the Szeleta cave (12) and the Istállóskői cave (11) examined by scanning electron microscope and electron microprobe analysis

Egyesült Államokban.¹² Az ottani „hidrációs laboratóriumok” már 1971-ben több mint 10 000 kiértékelt mérési adattal rendelkeztek.¹³ A történeti kronológiát kevésbé alkalmazó amerikai ősrégészek számára ma ez az egyik legjobb, legpontosabb „abszolút” kronológiai módszer. Az eljárás kifejlesztése során először vékonycsiszolati vizsgálattal, majd nukleáris mérésekkel, az egyes hibaforrások fokozatos felderítésével jutottak el ideig.¹⁴ Ma már az obszidián hidrációs kéreg évenkénti növekedési ütemének meghatározására is van lehetőség, obszidiánonként és lelőhelyenként.¹⁵

A hidrációs kéreg mérése fénymikroszkóppal

A mérések gyakorlati alkalmazásához természetesen az évenkénti növekedés megállapítására alkalmas mérési eljárásnál kisebb pontosság is elegendő. A hidrációs jelenséget fénymikroszkóppal ismerték fel.¹⁶ Az optikai

mikroszkópos mérés rutinszerű alkalmazása idején, a hatvanas évek végére a kívánatos pontosságot $\pm 0,2 \mu\text{m}$ értékben adják meg.¹⁷ Mivel a hidrációs kéreg növekedési sebessége $1 \mu\text{m}/1000$ év nagyságrendű,¹⁸ a mért kéregértékek általában az $1 \mu\text{m}$ – $10 \mu\text{m}$ tartományba estek. A csiszolatkészítés hazai gyakorlata azonban a vékonycsiszolatnyi obszidiándarabkák esetében az ilyen vékony kérget már nem őrizte meg (1. kép). Az első magyarországi próbálkozások a kéreg mérésére ezért nem vezettek eredményre.¹⁹ A nagynyomású – magas hőmérsékletű kísérleteknél alkalmazott technika tapasztalatai nyomán megkíséreltük a kéreg megőrzését úgy, hogy a vizsgálandó obszidián darabot csiszolás előtt kétkomponensű Epoxy műgyantába ágyaztuk. Így a kéreg jól megfigyel-

¹² Friedman, I. – Smith, R. L. – Clark, D., in Science in Archaeology, eds. Brothwell, D-Higgs, E. (Thames and Hudson 1969)

¹³ Michels, J. W. i. m.

¹⁴ Vértés László megkísérelte a hidrációs datálás alkalmazását. Az általa összeállított gyűjteményt Pesty László – az említett és akkor még leküzdhetetlen technikai nehézségek miatt nem tudta megmérni. A negatív tapasztalatok okán Vértés levélben úgy nyilatkozik, hogy az eljárás nálunk nem alkalmazható. A levelet Lindner a kovaeszközök patinázódásáról írt cikkében leközi (Quartär 15–16, 1964–65. 1–.). A mintakollekciót, amelyben a középső paleolitikumtól a rézkorig található obszidián eszközök, Pesty László hidrációs kéregmérésre

¹² Friedman, I. – Smith, R. L., American Antiquity 25/4 (1960) 476–.

¹³ Michels, J. W. i. m.

¹⁴ Michels, J. W. – Bebrich, i. m.; Taylor, R. E. (ed.) i. m.

¹⁵ Laursen, T. – Lanford, W. A., Nature 276. (1978) 153–.; Lanford, W. A. Nuclear Instruments and Methods 149 (1978) 1–.

¹⁶ Friedman, I. – Smith, R. L. i. m.

hető (2. kép). Hagyományos vékonycsiszolatnyi vastagságban azonban (30 μm) a mügyanta és az obszidián közötti keménységkülönbség miatt a kéreg jó része elkopik (3. kép). A vastagabb csiszolatok alkalmazása viszont a mérés pontosságát rontja: egyre nehezebbé válik a felületre valóban merőleges kéregdarabot megtalálni, ahol az obszidián korára jellemző valós érték torzítás nélkül mérhető. Emellett a nagy nagyításoknál végzett mérést a fénymikroszkóp csekély mélységélessége erősen korlátozza.

A Magyar Nemzeti Múzeum gyűjteményéből származó anyagon Opton és Reichert fénymikroszkópot használva mértem a hidrációs kéregt. ²⁰ 25–40–63–100 $\times$ objektívekkel és 12,5 $\times$ mérőokulárral mérve a leolvadás pontatlansága önmagában is mintegy 0,3 μm hibát okoz. Ehhez járul a minta ferdesége, mert a hidrációs kéreg metszete nem egészen merőleges a tárgylemezre (4. kép). További hibaforrás az obszidián és a gyanta különböző keménységéből eredő „lejtőjelenség” az obszidián, a kéreg, illetve a gyanta nem azonos mértékben kopnak, így a kis mélységélességű optikai mikroszkópban nem egyszerre látszanak élesen (3. kép). Ezek a hibaforrások 1–2 μm vastag (neolit kori) kéreg esetében akár 50%-ig befolyásolhatják a mért értéket. ^{21/a} Azonban már ezekből a mérésekből is kitűnt, hogy a neolit, epipaleolit és korai felső-paleolit anyagok egymástól jól elkülöníthetők a hidrációs kéreg mért vastagsága alapján, és a módszer jól alkalmazható kevert anyag elkülönítésére (1. táblázat, 5. kép).

I. táblázat

A vékonycsiszolatban mért hidrációs kéregértékek

Leőhely	Hidrációs kéreg vastagság	(PEM) ^{21/a}
Herman Ottó barlang, neolit NMN 91.951.35; 5/9. kép	0,9 μm	(2,8 μm)
Herman Ottó barlang, neolit NMN 91.951.35; 5/10. kép	1,5 μm	(3,4 μm)
Puskaporosi kőfülke, „neolit” NMN Pb. 1834; 5/3. kép	1,7 μm	(2,3 μm)
Puskaporosi kőfülke, „neolit” NMN Pb. 1834; 5/4. kép	3,9 μm	
Puskaporosi kőfülke, „késősolutréi”, NMN Pb 801; 5/1. kép	10,5 μm	
Puskaporosi kőfülke, „késősolutréi”, NMN Pb 800; 5/2. kép	22 μm	
Petényi barlang, epipaleolit NMN Pb 55.22; 5/7. kép	2,4 μm	
Petényi barlang, epipaleolit NMN Pb 55.19.1; 5/8. kép	3,1 μm	(4,5 μm)

nekünk átadta. Az anyag vizsgálata a megfelelő mérési eljárás kidolgozása után jelenleg folyik a Magyar Állami Földtani Intézetben. Pesty Lászlónak mind az anyagért, mind a munkánk során kapott sokoldalú segítségért őszinte köszönettel tartozunk.

²⁰ Az anyagot a Magyar Nemzeti Múzeum gyűjteményéből Dobosi Viola bocsátotta rendelkezésünkre; a mérések az Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Karának Kőzettani Tanszékén készültek.

²¹ Vizsgálatainkat a Műszaki Fizikai Kutató Intézet, illetve a Magyar Állami Földtani Intézet JSM-35 típusú pásztázó elektronmikroszkópján végeztük.

^{21/a} Ahol lehetséges volt, a kézirat leadása óta elvégeztük a vékonycsiszolatban is vizsgált obszidiánok hidrációs kéregének pásztázó elektronmikroszkópos mérését. A mért értékeket kiegészítésképpen az I. táblázatban, zárójelben megadtuk. L. T. Bíró, K., Hydration Rate of the Carpathian Obsidians, 1982. INQUA XI. Moszkva.

Pásztázó elektronmikroszkópos és elektronsugaras mikroanalízis-vizsgálatok a hidrációs kérgen

Az optikai mikroszkóp alkalmazásával mért hidrációs kéregértékek hibája szükségessé tette azt, hogy pontosabb mérési eljárást dolgozzunk ki régészeti kor meghatározás céljára. Vizsgálatainkhoz pásztázó elektronmikroszkópot használtunk. ²² A pásztázó elektronmikroszkóp rendkívül alkalmas eszköz régészeti leletanyag igen széles nagyítástartományban (10 $\times$ –100 000 $\times$) történő vizsgálatára. Nagy mélységélessége miatt a kapott kép térszerűen plasztikus. Tömbanyagú mintákat is vizsgálhatunk vele, ezáltal a vizsgálat lényegében roncsolásmentes és minimális mintaelőkészítést igényel.

Az elektronsugaras leképezés során a pásztázó elektronmikroszkópban az elektronnyaláb a vizsgálandó minta felületét oly módon pásztázza végig, mint ahogyan az a televízió működési elvében ismeretes. Felbontóképesége 5 nm (50 Å).

A pásztázó elektronmikroszkópot az teszi igazán értékes műszerré, hogy benne a fizikai vizsgálatok sora végezhető el, például kémiai összetétel-vizsgálat energia-diszperzív vagy hullámhosszdiszperzív röntgenspektrométerekkel, kristályszerkezet vizsgálat „channeling” módszerrel és katódlumineszcencia-vizsgálat. ²³

A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok régészeti célú alkalmazásának lehetőségeire az archaeometriai irodalom igen hamar felfigyelt. ²⁴ Eredményesen használták már kerámia, ²⁵ fémek ²⁶ anyagösszetételei és felületi vizsgálatára, közkövek használati kopásnyomainak meghatározására. ²⁷ Hidrációs kéreg mérésére irodalmi ismereteink szerint először alkalmazunk pásztázó elektronmikroszkópot. Transzmissziós elektronmikroszkóp alkalmazását már megkísérelték hasonló célra: ez azonban csak a mintáról készült igen vékony szénreplika felületi, morfológiai jellegzetességeinek vizsgálatára alkalmas, bonyolult mintaelőkészítést igényel és nem egészíthető ki a mikroanalízis adataival. Az eljárás nehézsége miatt nem is került széles körű alkalmazásra. ²⁸

Vizsgálatainkat részben a már vékonycsiszolatban vizsgált puszkaporosi anyagon, majd a megfelelő mintaelőkészítési eljárás kidolgozása után a Szeleta és az Istállóskői barlangból származó anyagon végeztük (5. kép 11–12.). Vizsgálatainkhoz elektronsugaras leképezést, valamint energiadiszipatív röntgenspektrométerrel kémiai analízist végeztünk. ²⁹ Ez a módszer roncsolásmentes, nagy érzékenységgű ³⁰ és lokális. Ez utóbbi azt jelenti, hogy egy-egy pont analízisekor az analízis térfogat 1–10 μm^3 -t tesz ki. Az energiadiszipatív spektrométer egyidejűleg méri a mintában levő valamennyi elemet, amely a nátriumnál nehezebb ($Z \geq 11$). Célunk a hidrációs kéreg pontos mérése mellett az volt, hogy a kéregtartomány

²² A pásztázó elektron mikroszkópot és ásványtani jellegű alkalmazását magyar nyelven ismerteti Wojnárovitsné Hrapka I., „Körszerű Ásványtani-Geokémiai Módszerek” Veszprém 1979. X. 26–27. ankét kiadványa, 81–.

²³ Goldstein, J. I.—Yakowitz H.—Newbury, D. E.—Lifshin, E.—Colby J. W.—Coleman J. R. (eds), Practical Scanning Electron Microscopy (New York, 1975).

²⁴ Tite, M. S., Methods of Physical Examination in Archaeology, (London—New York, 1972).

²⁵ Noll, W., Acta Praehistorica et Archaeologica 7/8 (1976/77) 15–.

²⁶ Maddin, R.—Stech Wheeler, T.—Muhly, J. D., Journal of Archaeological Science 7 (1980) 211–.

²⁷ Fullbright, H. J., VIIIth World Conference on Nondestructive Testing, Cannes, France 6–11. 09. 1976.

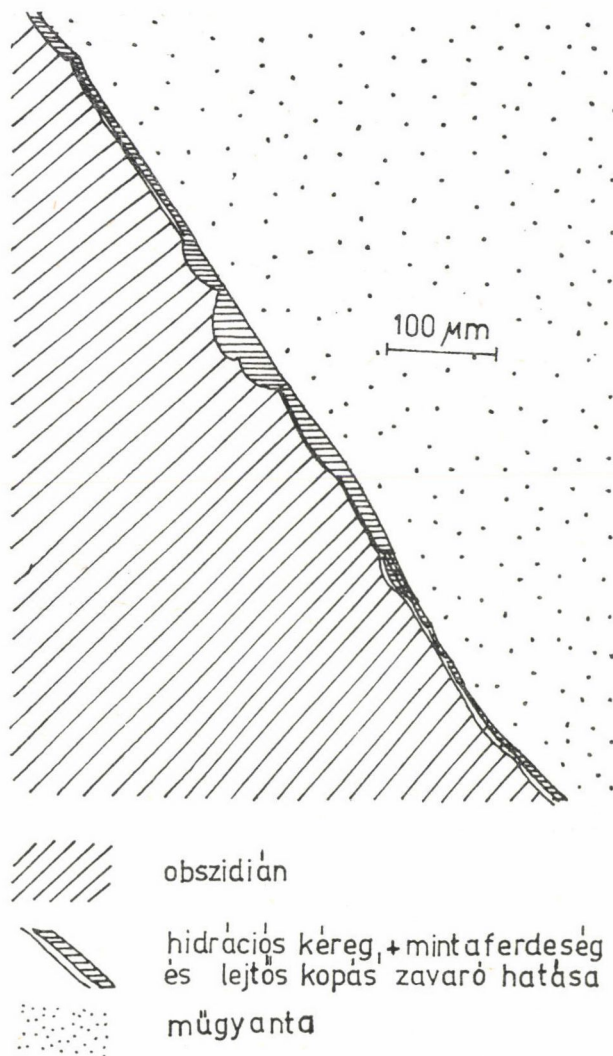
²⁸ Gibbon, D. L.—Michels, J. W., Proc. of the Electron Microscope Society of America, 25th Annual EMSA meeting, Baton Rouge (1967).

²⁹ Reed, S. J. B., Electron probe microanalysis, (Cambridge 1975).

³⁰ Detektálási határ 10⁻¹⁴–10⁻¹⁶ g.



6. kép. A hidrációs kéreg fénymikroszkópos képe
Рис. 6. Шлиф гидратной оболочки
Fig. 6. Hydration rind by optical microscope



kémiai összetételét összehasonlítsuk a belső állomány kémiai összetételével.

Vizsgálatainkhoz műgyantába foglalt, a hidrációs kéregre merőleges metszetet készítettünk az obszidián eszközökből. A mikroanalízist polírozott felületen végeztük, a hidrációs kéreg kontrasztosabb leképezése érdekében a kéreg mérése előtt a felületet rövid ideig hidrogénfluorid (HF) maratattuk (7. kép). A hidrációs kéreg optimális mérhetőségéhez 10% HF oldatban kb. 10 s maratás szükséges. Ha a maratás hosszabb ideig tart, a sav, amely szelektíven támadja meg az átalakulatlan, illetve a felazult üveget, teljesen kioldja a hidrációs kérget, ugyanakkor feltárja az érintetlen obszidián mikroszerkezetét.

Az obszidián hidráció jelensége bonyolult „interdifúziós” folyamat.³¹ A kéregben egyes elemek feldúsulnak, mások kioldódnak. Elektronsugaras mikroanalízis-vizsgálattal megkíséreltük az átalakulatlan obszidián és kéreg közötti különbséget kimutatni. Először az elektronnaláb pásztázását a hidrációs kéregre korlátoztuk, majd az átalakulatlan üveget vizsgáltuk. Az egyes spektrumokat 100 s-ig mértük 25 keV gyorsítófeszültség mellett. Az így felvett spektrumokat mutatja a 8. kép. Az eredményekből kitűnik, hogy a hidrációs kéregben a kálium tartalom kisebb, a kalcium tartalom pedig az esetek többsé-

gében nagyobb, mint az üveg belsejében. Az ábrán látható röntgencsúcsok közül a réz és a cink a mintatartóból, a króm a polírozóanyagból, a kén, a foszfor és a klór pedig a műgyantából származik. Eredményeink meg- egyeznek az ion-indukált optikai emissziós vizsgálatok eredményeivel,³² miszerint a kéregben az alkáliatartalom csökken, az alkáli földfém tartalom azonban — különösen a kéreg külső, talajjal érintkező részében megnő.

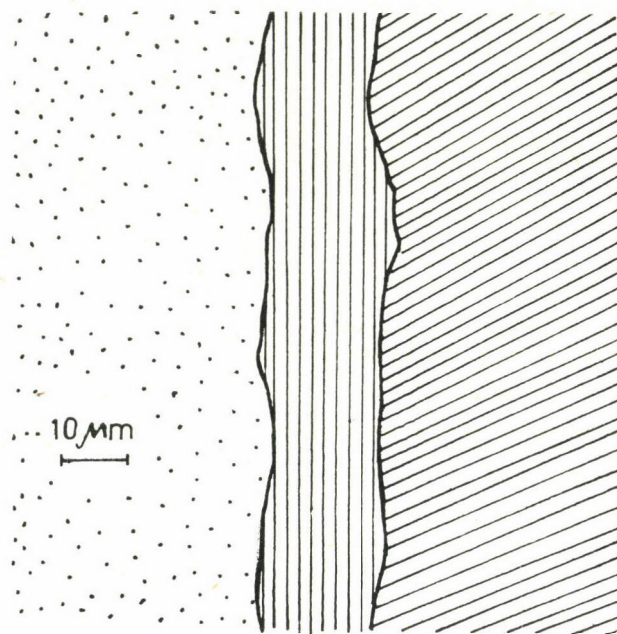
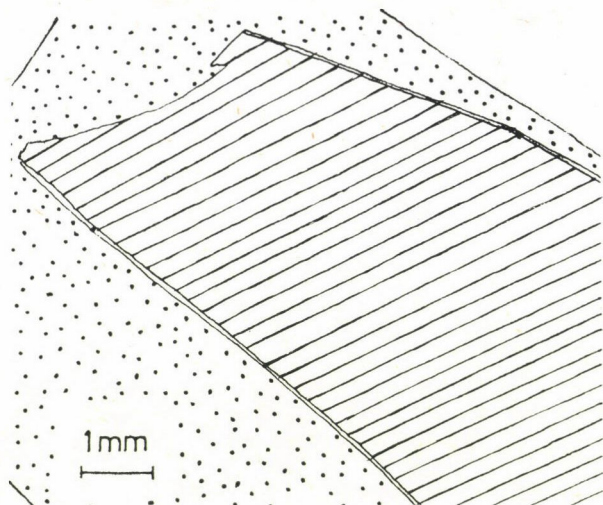
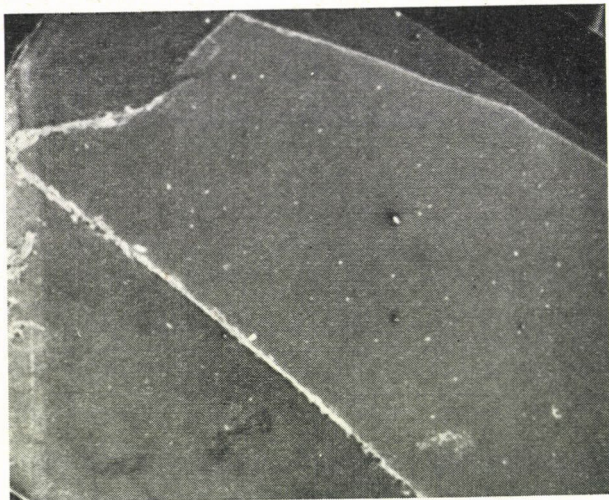
Vizsgálatunk során olyan obszidiánokat analizálunk, amelyek külső megjelenésük alapján feltehetőleg a kárpáti I (Istállóskői barlang) illetve a kárpáti II (Szeleta barlang) típusú anyagba tartoznak. A kétfajta obszidián amorf belső állományát összehasonlítva (9. kép) megállapíthatjuk, hogy kémiai összetételük igen csekély mértékben tér el egymástól. A magyarországi (= kárpáti II) mintákban kevesebb szilíciumot, több vasat, káliumot és kalciumot találtunk. Ez a korábbi mérés-eredményekkel egybevágó eredmény.³³ Mivel az eltérés igen csekély, a 9. kép 1. sz. logaritmikusan ábrázolt spektrumot lineáris léptékben is kirajzoltuk (9. kép 2). ahol az előbbi eltérés szemléletesebben tűnik ki.

Eredményeink szerint a pásztázó elektronmikroszkóp a hidrációs kéreg mérésére ideális eszköz, hiszen fel-

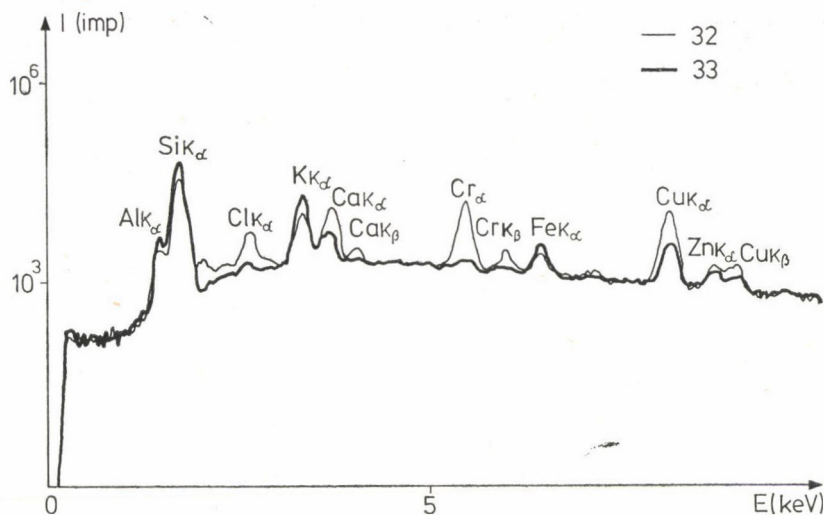
³¹ Ericson, J. E. — Mackenzie, J. D. — Makishima, A. — Berger, R., Journal of Non-Crystalline Solids 17 (1975) 129—.

³² Tsong, I. S. T. — Houser, C. A. — Yusef, N. A. — Messier, R. F. — White, W. B. — Michels, J. W. Science 201 (1978) 339—.

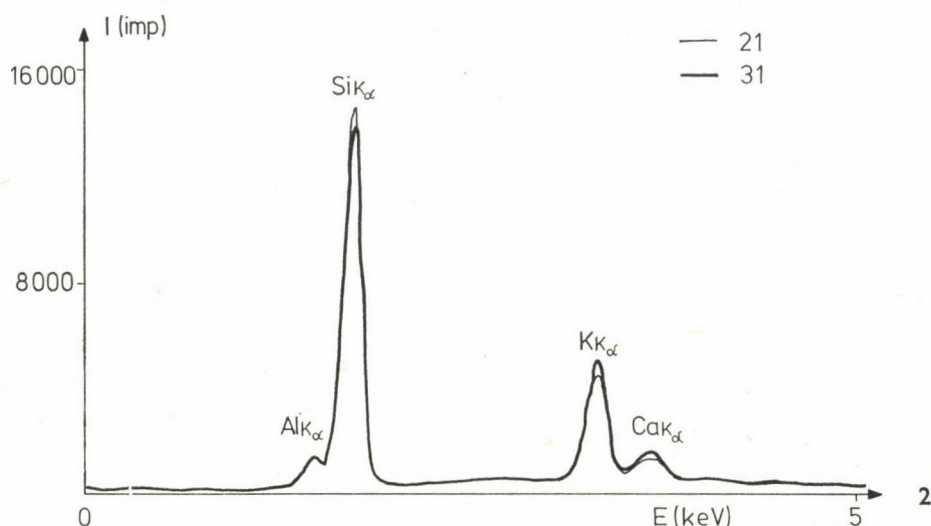
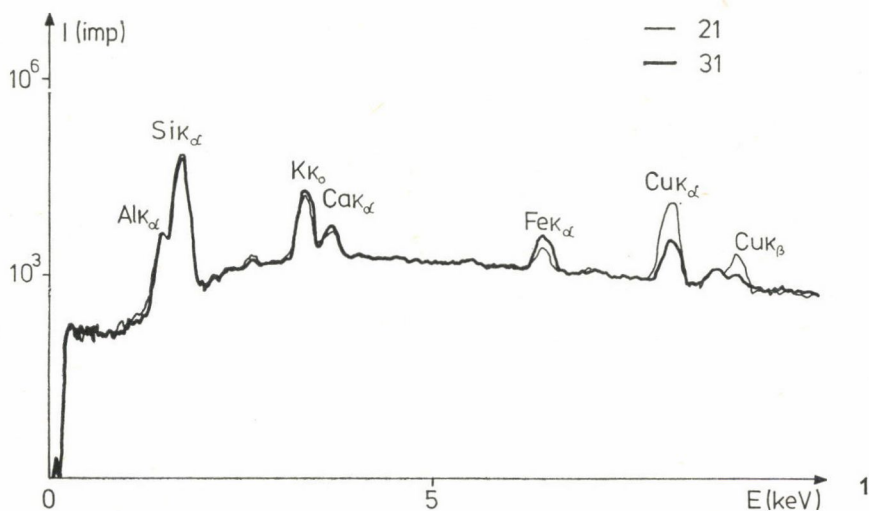
³³ T. Biró K., ArchÉrt 108 (1981)



7. kép. A hidrációs kéreg pásztázó elektronmikroszkópos képe
 Рис. 7. Фотография среза обсидиана, сделанная растровым электронным микроскопом
 Fig. 7. Hydration rind by scanning electron microscope



8. kép. Az obszidián belseje (33) és a hidratációs kéreg (32) röntgenspektruma
 Рис. 8. Рентгеновый спектр внутренней части (33) и гидратной оболочки (32) обсидиана
 Fig. 8. X-ray spectra of the inner structure of the obsidian (33) and the hydration layer (32)



9. kép. Az Istállóskői barlangból származó (kárpáti I. típusú) obszidián szilánk (21) és a Szeleta barlangból származó (kárpáti II. típusú, 31) obszidián röntgenspektruma 1. logaritmusos léptékben. — 2. lineáris léptékben
 Рис. 9. Рентгеновский спектр внутренней части обсидиана первого (4/12, 21) и второго (4/13, 31) карпатского типов: а) в логарифмическом масштабе, б) в линейном масштабе
 Fig. 9. X-ray spectra of Carpathian I (Istállóskő cave) and Carpathian II (Szeleta cave) obsidian flakes. — 1. logarithmic scale 2. linear scale

bontóképesége lényegesen nagyobb, mint a fénymikroszkóp felbontóképesége, mélységeessége kitűnő, a minta esetleges ferdeségeit pedig a mintatartó döntésével kompenzálni lehet, így a műszernek tulajdonítható mérési hibák jelentős részét kiküszöbölhetjük. A pásztázó elektronmikroszkóp alkalmazásával az obszidián hidrációs kéreg mérésén alapuló kormeghatározás rutineljárásá fejlődéshez.

A rutineljárás kidolgozásához a következő feladatokat kell megoldanunk:

— Sorozatmérésekkel, mikrométer alkalmazásával megállapítandó a pásztázó elektronmikroszkópos mérés hibahatára, amelyhez a hidrációs jelenség morfológiai sajátosságait is figyelembe kell venni.

— Tisztázandó a régészeti környezet hatása a hidrációs sebességre. Ez a hatás az „effektív hőmérséklet érték” eltérő voltából adódik, amely barlangi, nyíltszíni lelőhelyek, illetve felszíni szórványok esetében eltérő.

— Meghatározandó a magyarországi (kárpáti II) és a szlovákiai (kárpáti I) obszidiánok hidrálódási sebessége az „effektív hőmérsékleti érték” függvényében.

Az obszidián hidrációs kormeghatározás olyan lehetőséget nyújt, amely széles körű relatív kronológiai alkalmazásra kerülhet. Ismert réteg és hőmérsékletviszonyok mellett abszolút kormeghatározásra is alkalmas minden olyan leletegyüttesben, ahol obszidián eszközök is előfordulnak.

T. Biró Katalin—Pozsgai Imre

АНАЛИЗ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ОБСИДИАНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Резюме

За последние десятилетия были разработаны эффективные методы установления абсолютной хронологии. К ним относится и метод, основанный на измерении гидратной оболочки обсидиана. Данный метод был разработан в США в начале 60-х годов в ходе геохимических анализов и исследований структуры стекла. Гидратация означает начальную фазу кристаллизации обсидиана, чрезвычайно бедного водой, путем захвата воды. На поверхности свежесколотого стекла образуется более богатый водой слой с измененной структурой, который в течении времени расплывается вглубь стекла перпендикулярно поверхности со скоростью, зависящей от температуры и качества материала стекла. Подобное явление можно наблюдать и у скола обсидиана.

В данной статье описывается процесс гидратации, и опыт, полученный при применении его в археологии и также источники возможных ошибок и способы их устранения, и техника измерений. Раньше в Венгрии не были созданы технические условия применения этого метода. Измерение гидратной оболочки обсидиана можно сделать

и обычным световым микроскопом на сравнительно толстых (50 мм) шлифах. Однако из-за физических затруднений точность измерений неудовлетворительна и пригодна только для грубых относительных хронологических определений. (Таблица № 1.)

С целью увеличения точности измерений был разработан метод, которым одновременно можно определить и источник месторождений обсидиана. При анализе мы применяли растровый электронный микроскоп, и им на образцах обсидиана мы могли проводить электронно-зондовый микроанализ.

Было выявлено различие между оболочкой и внутренней частью обсидиана, и также разницы в химическом составе обсидианов первого и второго карпатского типа. Полученные результаты находятся в соответствии с более ранними данными измерений.

Нашей дальнейшей целью является установление шкалы для определения хронологии с указанием возможных отклонений.

К. Т. Биро—И. Позсгаи

OBSIDIAN HYDRATION RIND MEASUREMENT FOR ARCHAEOLOGICAL DATING

Summary

Obsidian hydration dating is a modern method of scientific dating in archaeology, independent of traditional historical and typological dating techniques. It was developed in the early sixties, along with geochemical and glass structure studies in the U.S.A.

In our paper we will describe the hydration phenomenon and summarize the experiences of hydration dating obtained during archaeological dating, measurement techniques, and sources of error and their possible elimination on the basis of the technical literature.

For a long time, Hungarian adaptation of the method has been hindered by technical difficulties. In our efforts to measure the thickness of the hydration layer, we found that traditional thin-section technique failed to preserve the hydration rind. Furthermore, the rind embedded in an artificial resin, optical and abrasional distortion caused an error of 50% of the measured thickness, especially in the case of relatively thin (1–2 μm) hydration rinds characteristic of neolithic, Carpathian I type obsidian implements deposited in caves.

In order to achieve a high accuracy measurement technique, we elaborated a new method for hydration rind measurements, which is, at the same time, suitable for source characterization. We used a scanning electron microscope for this purpose, and, exploiting further potentials of the electron microscope, we performed electron microprobe analysis on the obsidian samples. We detected chemical differences between the hydrated glass and the inner intact structure, and we separated Carpathian I and Carpathian II type obsidian samples. Our results agree well with the known results of some previous methods for Carpathian obsidian source characterization and examinations concerning the hydration phenomenon.

Thus, scanning electron microscope seems to be a powerful means of obsidian hydration dating. But application of the method to Hungarian chronological problems needs further examination concerning the hydration rate of Carpathian obsidians.

K. T. Biró—I. Pozsgai