

Andrzej BLUSZCZ

Laboratorium C-14

Politechnika Śląska, Gliwice

DATOWANIE CERAMIKI METODĄ TERMOLUMINESCENCYJNA

Streszczenie: W pracy przedstawiono w przystępny sposób zasady wykorzystania zjawisk termoluminescencji (TL) do datowania ceramiki i innych wypalanych znalezisk archeologicznych, a także do datowania osadów geologicznych. W pracy opisano podstawowe techniki datowania, zasady pomiaru dawki pochłoniętej oraz dawki rocznej, ograniczenia oraz dokładność metody. Podano również wymagania co do materiału nadającego się do pomiarów oraz sposoby właściwego pobierania i przechowywania próbek.

WSTEP

Tym co umożliwia termoluminescencyjne datowanie ceramiki są zawarte w niej drobne ziarna pospolitych minerałów, kwarcu i skaleni oraz jądrowe promieniowanie jonizujące, nieustannie emitowane przez obecne w śladowych ilościach w ceramice i jej otoczeniu izotopy promieniotwórcze. Ziarna minerałów mają zdolność do magazynowania części energii tego promieniowania. Inaczej można rzecz ująć mówiąc, że zachowują one informację o ilości pochłoniętej energii promieniowania.

Z dużą dokładnością można przyjąć, że intensywność naturalnego promieniowania jest stała w czasie. Oznacza to, że z każdym rokiem jednakowo wzrasta informacja zawarta w ziarnach. Wiek ceramiki dałoby się zatem obliczyć w następujący sposób:

$$\text{wiek} = \frac{\text{energia pochłonięta przez ziarna w ceramice}}{\text{energia pochłaniana w ciągu roku}} \quad (1)$$

W praktyce zamiast wielkości energii pochłoniętej i energii pochłanianej w jednostkowym przedziale czasu, używa się równoważnych pojęć dawki pochłoniętej promieniowania i dawki rocznej (właściwie mocy dawki)¹ i równanie (1) można zapisać następująco:

$$\text{wiek} = \frac{\text{dawka pochłonięta}}{\text{dawka roczna}} \quad (2)$$

WYZNACZANIE DAWKI POCHŁONIĘTEJ

Do wyznaczenia dawki promieniowania pochłoniętej przez ziarna kwarcu lub skaleni w ceramice wykorzystuje się zjawisko termoluminescencji. W

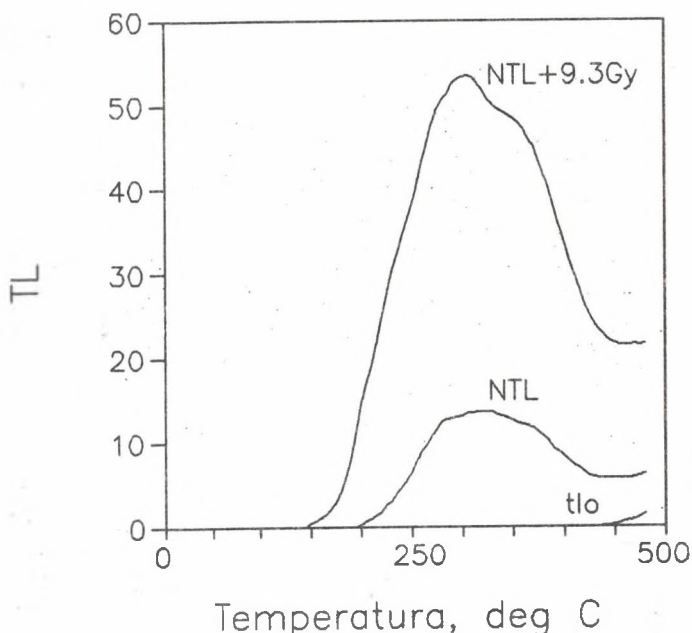
czasie podgrzewania ziaren minerałów do około 500°C część zmagazynowanej w nich energii uwalnia się w postaci charakterystycznego świecenia czyli termoluminescencji (należy podkreślić, że termoluminescencja jest czymś innym od termicznego świecenia rozżarzonych ciał). Dzieje się tak tylko wtedy, gdy przed podgrzewaniem ziarna pochłonęły pewną dawkę promieniowania i między pochłonięciem dawki a podgrzewaniem, w czasie którego chcemy obserwować zjawisko TL, nie były podgrzewane do wysokich temperatur. Podgrzewanie do wysokich temperatur jednorazowo uwalnia zgromadzoną w ziarnach energię i sprawia, że bezpośrednio po nim ziarna nie wykazują termoluminescencji. Można ją obserwować ponownie dopiero po napromieniowaniu ziaren kolejną dawką.

W świetle tych faktów widać, jaką rolę w metodzie datowania termoluminescencyjnego odgrywa wypalanie ceramiki. Powoduje ono, że ziarna "zapominają" pochłoniętą wcześniej dawkę promieniowania i w momencie odnalezienia fragmentu ceramiki zawierają informację o dawce pochłoniętej od chwili wypalenia, a pośrednio i o wieku ceramiki.

Wartość pochłoniętej dawki promieniowania określa się na podstawie laboratoryjnego pomiaru intensywności termoluminescencji ziaren mineralnych wypreparowanych z datowanego fragmentu ceramiki. Termoluminescencja jaką ziarna kwarcu lub skalenia emitują w czasie podgrzewania jest proporcjonalna do wartości dawki promieniowania pochłoniętej od chwili wypalenia ceramiki. W warunkach laboratoryjnych dawkę pochłoniętą wyznacza się następująco. Wypreparowane z ceramiki ziarna dzieli się na kilka porcji. Napromieniowuje się je następnie różnymi dawkami promieniowania β lub γ , pozostawiając jedną z porcji z nienaruszoną dawką naturalną. Kolejnym krokiem jest pomiar intensywności TL ziaren z poszczególnych porcji. Na wykresie zależności intensywności TL od dawki laboratoryjnej promieniowania β lub γ punkty pomiarowe układają się na linii prostej, tak jak pokazano na rysunku 2. Odcinek osi dawek od punktu 0 do punktu wyznaczonego przez przedłużenie linii dopasowanej do punktów pomiarowych wyznacza wartość AD dawki archeologicznej, pochłoniętej przez ziarna w ceramice.

WYZNACZANIE DAWKI ROCZNEJ

Dawka roczna jest dawką naturalnego promieniowania pochłanianą w ciągu roku przez ziarna zawarte w ceramice. Naturalne izotopy promieniotwórcze znajdujące się w samej ceramice oraz w otaczającej ją glebie emitują trzy rodzaje promieniowania: α , β i γ . Różnią się one zasięgiem oraz skutecznością w powiększaniu energii gromadzonej w ziarnach. Największy zasięg, wynoszący średnio 30 cm, ma promieniowanie γ . Promieniowanie β ma zasięg znacznie mniejszy, około 2 mm, a skuteczność promieniowania γ i β jest jednakowa i przyjmowana umownie za równą 1. Najmniejszy zasięg ma promieniowanie α - jest on rzędu parudziesięciu μm (paru setnych części



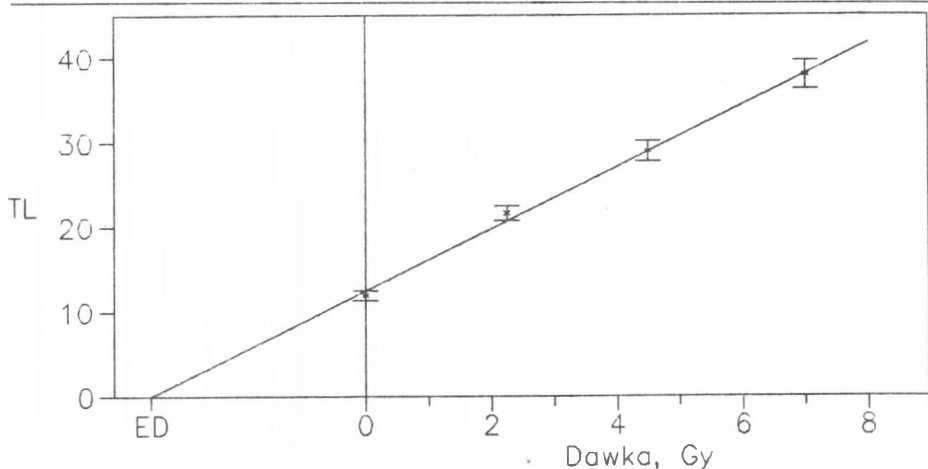
Ryc. 1. Typowy kształt krzywej jarzenia TL przedstawiający zależność intensywności termoluminescencji od temperatury ziaren w czasie ich podgrzewania za stałą szybkością. NTL - krzywa jarzenia TL naturalnych ziaren, NTL + 9.3Gy - krzywa jarzenia ziaren z dodaną dawką 9.3Gy, T - tło promieniowania termicznego widoczne przy powtórnym grzaniu tej samej porcji.

Fig. 1. A representative example of TL glow curve: TL intensity vs temperature of grains. NTL - TL glow curve of natural grains, NTL + 9.3 Gy - glow curve of the same grains irradiated with additional dose of 9.3 Gy, T - thermal radiation background recorded during the second heating of grains.

milimetra). Jednocześnie promieniowanie α ma skuteczność znacznie mniejszą od skuteczności promieniowania β i γ . W ziarnach różnych minerałów wynosi ona od 50% do zaledwie paru procent skuteczności promieniowania β i γ .

Wartość dawki rocznej wyznacza się na podstawie mierzonych, oddzielnie w glebie, ceramice i w samych ziarnach, koncentracji izotopów promieniotwórczych. W typowych przypadkach fragmenty ceramiki są z jednej strony na tyle małe, że dawka promieniowania γ jaką pochłaniają ziarna pochodzi od izotopów zawartych w glebie, zaś z drugiej strony są na tyle duże, że ziarna znajdujące się w wewnętrznej części skorupy pochłaniają dawkę promieniowania β pochodzącą od izotopów zawartych w ceramice. Z uwagi na bardzo krótki zasięg promieniowania α , dawka tego promieniowania pochodzi zawsze od izotopów zawartych w ceramice i w ziarnach.

Przy wyznaczaniu wartości dawki rocznej ważne jest jeszcze uwzględnienie obecności wody w porach gleby i ceramiki. Woda osłabia



Rys. 2. Ilustracja sposobu wyznaczania pochłoniętej dawki archeologicznej AD na podstawie pomiarów termoluminescencji porcji ziaren z naturalną termoluminescencją NTL i zwiększoną po napromieniowaniu dawkami laboratoryjnymi.

Fig. 2. An example of the method used for the absorbed dose value (AD) determination, which bases on measurements of natural thermoluminescence NTL and those increased after laboratory irradiations.

promieniowanie i im większa jest wilgotność gleby i ceramiki, tym mniejszą dawkę pochłaniają ziarna. Uwzględnia się również dawkę przenikliwego promieniowania kosmicznego.

TECHNIKI POMIAROWE W METODZIE DATOWANIA TL

W praktyce stosowania metody TL wykorzystuje się dwie podstawowe techniki pomiarowe nazywane techniką drobnodziarnistą i techniką grubodziarnistą. Nazwy pochodzą od rozmiarów ziaren ekstrahowanych z ceramiki. W pierwszym przypadku z fragmentu skorupy wydziela się poliminerálne ziarna o rozmiarach 4-11 μm . W drugim natomiast ziarna kwarcu o rozmiarach 80-120 μm . Ziarna kwarcu nie zawierają izotopów promieniotwórczych i mają rozmiary większe od zasięgu promieni α . Dlatego wewnętrzna część tych ziaren nie pochłania w ogóle dawki promieniowania α . Zewnętrzną część tych ziaren usuwa się natomiast za pomocą kwasu fluorowodorowego (HF). Po tym zabiegu udział dawki promieniowania α w tworzeniu TL grubych ziaren jest pomijalnie mały i dawkę roczną można zapisać wzorem:

$$d_q = d_\gamma(\text{gleba}) + d_\beta(\text{ceramika}) + d_\mu \quad (3)$$

gdzie d_μ oznacza dawkę roczną promieniowania kosmicznego. Drobnymi ziaren nie traktuje się kwasem, a ich rozmiary są na tyle małe, że pochłaniają całą dawkę α . Uwzględnić należy tylko zmniejszoną skuteczność

promieniowania α . Wartość dawki rocznej dla drobnych ziaren dana jest zatem wzorem:

$$d_f = d_i(\text{gleba}) + d_\beta(\text{ceramika}) + k_\alpha \cdot d_\alpha(\text{ceramika}) + d_\mu. \quad (4)$$

W większości przypadków dawka roczna nie ulega zmianom w okresie zalegania ceramiki i związek między wiekiem TL T_{TL} , dawką archeologiczną AD i dawką roczną d można zapisać równaniem:

$$AD = T_{TL} \cdot d, \quad (5)$$

które w przypadku techniki gruboziarnistej przekształca się w:

$$AD_q = T_{TL} \cdot (d_\gamma + d_\beta + d_\mu), \quad (6)$$

natomiast w przypadku techniki drobnoziarnistej w:

$$AD_f = T_{TL} \cdot (d_\gamma + d_\beta + k_\alpha \cdot d_\alpha + d_\mu), \quad (7)$$

Warto w tym miejscu wspomnieć o jeszcze jednej technice umożliwiającej stwierdzenie autentyczności ceramiki pochodzącej np. ze zbiorów muzealnych. W takim przypadku nie może być już ustalona dawka promieniowania γ i żadna z obu przedstawionych wyżej technik nie da odpowiedzi na pytanie o wiek ceramiki. Można jednak zastosować obie razem i jeżeli odejmiemy stronami równania (7) i (6) to

$$AD_f - AD_q = T_{TL} \cdot k_\alpha \cdot d_\alpha \quad (8)$$

i do wyznaczenia wieku nie jest potrzebna znajomość d_γ . Nie jest to jednak technika na tyle precyzyjna, by można ją było stosować do datowania.

POBIERANIE I KWALIFIKOWANIE MATERIAŁU DO DATOWANIA METODĄ TERMOLUMINESCENCYJNĄ

Metoda TL jest technicznie złożona i kosztowna, i nie można gwarantować, że w każdym przypadku datowanie zakończy się sukcesem, to znaczy otrzymaniem wieku ceramiki. Dlatego przy podejmowaniu decyzji o wykorzystaniu metody termoluminescencyjnej należy brać pod uwagę szereg różnych czynników. W dalszej części artykułu niektóre z nich zostaną pokrótce omówione.

Dokładność

Obecny stan metody pozwala datować pojedyncze fragmenty ceramiki z dokładnością od 10% do 15% wieku. W przypadku datowania kontekstu na podstawie zestawu kilku - kilkunastu różnych fragmentów dokładność metody można poprawić do 8-12%. Jest to dokładność określenia absolutnego wieku ceramiki. Precyzja metody, rozumiana jako zdolność rozróżnienia dwóch próbek o różnym wieku, jest zwykle o kilka procent lepsza.

Zatem pierwszym pytaniem jakie należy sobie postawić przed podjęciem decyzji jest: Czy przy spodziewanej dokładności metody można oczekiwać rozstrzygnięcia problemu archeologicznego?

Ilość materiału

Im większe i grubsze są fragmenty ceramiki, tym lepiej. Nie powinny być one cieńsze niż 5-6 mm, a rozmiary poprzeczne powinny przekraczać 25 mm. W przypadku datowania kontekstu na podstawie zestawu różnych, to jest nie pochodzących z tego samego naczynia, skorup można się spodziewać poprawy dokładności przy zwiększeniu liczebności zestawu, nakładu pracy i kosztów. W zasadzie nie warto zwiększać liczebności zestawu powyżej 12-15 sztuk.

Pobieranie i przechowywanie ceramiki

Ceramika, która ma być przeznaczona do datowania metodą TL powinna być specjalnie w tym celu pobierana i przy przestrzeganiu podanych niżej zaleceń. Należy przy tym pamiętać, że metoda TL jest metodą niszczącą i najczęściej zużywane są całe dostarczone fragmenty.

Ceramikę należy pobierać z głębokości nie mniejszej od 50 cm. Ważne przy tym jest, by ceramika zalegała na takiej głębokości nie krócej niż połowę całego czasu. Najlepszymi miejscami są różne zagłębienia i jamy szybko wypełniane w sposób naturalny lub przez człowieka. Dla dokładności wyznaczenia dawki rocznej promieniowania γ byłoby najlepiej, gdyby ceramika pochodziła z miejsca otoczonego w promieniu 50 cm jednorodną glebą, nie zawierającą żadnych wtrąceń (dużych kamieni, głazów, resztek murów lub innych konstrukcji). Wszystkie takie przedmioty mogą w poważnym stopniu utrudnić ustalenie wartości dawki rocznej. Podobnie ważne znaczenie ma zachowanie ceramiki w naturalnym stanie wilgotności do czasu dostarczenia jej do laboratorium. Umożliwia to pomiar wilgotności ceramiki i uwzględnienie poprawek przy wyznaczaniu dawki rocznej.

Należy unikać wszelkich czynników, które mogą zmienić informację przechowywaną w ziarnach kryształów, a więc:

- wystawiania na bezpośrednie światło słoneczne,
- ogrzewania powyżej 80°C,
- naświetlania dawkami promieniowania jonizującego (np. X, γ).

Pobieranie i przechowywanie próbek gleby

Wraz z fragmentami ceramiki koniecznie należy pobierać do oddzielnych pojemników porcje gleby reprezentatywne dla miejsca znalezienia ceramiki. W tym przypadku wystarczy zadbać tylko o zachowanie przez próbki naturalnej wilgotności. Próbki gleby należy pobrać w ilości około 0.5 kg. W przypadku skomplikowanej sytuacji miejsca, w którym znaleziono ceramikę szczególnie zalecane jest skontaktowanie się z laboratorium i uzgodnienie wykonania na miejscu bezpośrednich pomiarów mocy dawki promieniowania γ za pomocą przenośnej sondy scyntylicyjnej.

Dodatkowe informacje

Każdej próbce dostarczonej do laboratorium powinien zawsze towarzyszyć wypełniony specjalny arkusz informacyjny. W szczególności powinien on zawierać szkic sytuacyjny miejsca poboru ze schematycznym przekrojem z zaznaczonymi granicami warstw i innych niejednorodności oraz miejscami, w których znaleziono fragmenty skorup. Szkic powinien podawać odległości i być wykonany, w miarę możliwości, w skali. W przypadkach jakichkolwiek wątpliwości należy przed pobraniem próbek skontaktować się z laboratorium.

Datowanie metodą TL innych materiałów o znaczeniu archeologicznym

Oprócz ceramiki, tj. fragmentów wypalonych naczyń lub cegieł, do datowania mogą nadawać się inne materiały, jeżeli, podobnie jak ceramika, zawierają ziarna kwarcu i/lub skalenia i w interesującym momencie przeszłości były podgrzane do temperatury co najmniej 500°C. Mogą to być zatem narzędzia krzemienne lub odpryski krzemienia przypadkowo lub rozmyślnie wypalone. Również drobniejsze kamienie z fragmentów konstrukcji palenisk lub takie, które przypadkowo trafiły do ogniska mogą być przydatne do datowania metodą TL.

DATOWANIE OSADÓW

Metodą TL można datować również osady geologiczne. Idea wykorzystania zjawiska TL do określenia wartości dawki pochłoniętej jest podobna jak w przypadku materiałów wypalonych. O różnicy między datowaniem termoluminescencyjnym ceramiki a osadów decyduje sposób redukcji termoluminescencji ziaren w chwili powstawania materiału. W przypadku ceramiki i innych podobnych materiałów, wypalanie w wysokiej temperaturze usuwa całkowicie wcześniejszą termoluminescencję. Natomiast w przypadku osadów podobną rolę odgrywa światło słoneczne. W czasie transportu i depozycji ziaren światło stosunkowo szybko powoduje zanik termoluminescencji ziaren, jednak nie tak skutecznie jak wypalanie. Ziarna wystawione nawet na bardzo długi okres na działanie światła zachowują pewną, niewielką, termoluminescencję resztkową. Najbardziej przydatne do datowania są zatem osady powstałe w warunkach długiej ekspozycji na światło słoneczne (np. osady eoliczne).

Datowane metodą TL osady są zwykle znacznie starsze od ceramiki i w związku z tym dawka pochłonięta przez ziarna jest znacznie większa. Stwarza to dodatkowe problemy i konieczność stosowania specjalnych technik do jej wyznaczenia (np. metoda odtworzeniowa wyznaczenia dawki pochłoniętej - porównaj Bluszcz, 1989 w tym samym tomie). Poniżej podane są zasady pobierania próbek osadów, z przeznaczeniem do datowania metodą TL.

- 1) Przy pobieraniu próbek powinien być obecny pracownik pracowni TL, a pobieranie powinno się odbywać zawsze po konsultacji z pracownią TL, która będzie wykonywała datowanie.
- 2) Masa próbki powinna być taka, by można z niej było wydzielić co najmniej 2 g ziaren kwarcu o granulacji między 88 - 150 μm , ale nie mniejsza niż 1/4 kg.
- 3) Próbki należy pobierać z osadu, który tworzył się w warunkach ekspozycji na światło słoneczne, ze środka warstw o grubości 60 cm. W przypadku cieńszych warstw lub niejednorodnego otoczenia próbki należy wykonać pomiar dawki *in situ* (wykonuje pracownia TL) lub pobrać dodatkowe próbki i zanotować geometrię miejsca poboru.
- 4) Bezwzględnie unikać ekspozycji próbki na bezpośrednie światło słoneczne lub sztuczne oraz podgrzewania próbki.
- 5) Próbkę przechowywać w stanie naturalnej wilgotności w podwójnym, światłoszczelnym i wodoszczelnym opakowaniu.
- 6) Należy unikać próbek silnie węglanowych lub bogatych we frakcje organiczne.
- 7) Dopuszczalne jest przesłanie 1/4 kg przesuszonej próbki do pomiarów koncentracji radioizotopów oraz częściowo przygotowanej porcji ziaren do pomiarów TL wraz z danymi o wilgotności osadu. Wymagane jest przy tym wcześniejsze skontaktowanie się z pracownią TL.
- 8) Nie wolno dopuścić do napromieniowania próbki niekontrolowanymi dawkami promieniowania jonizującego (dawki stosowane przy kontroli przesyłek pocztowych i lotniczych są dopuszczalne).

Opracowanie wykonano w programie CPHP 03.13.

LITERATURA

- Fleming S. J., 1979, Thermoluminescence techniques in archaeology; Clarendon Press, Oxford.
- Aitken M. J., 1984, Thermoluminescence dating; Acad. Press, London.
- Wagner G. A., Aitken M. J., Mejdahl V., 1983, Handbooks for Archaeologists. No 1 Thermoluminescence Dating; ESF Strasbourg.
- Bluszcz A., 1986, Podstawy datowania osadów metodą termoluminescencji; Zesz. Nauk. Pol. Śl., Seria. Mat.-Fiz., Z. 46, Geochronometria Nr 1, s. 109-124.
- Bluszcz A., 1986, Stanowisko pomiarowe i metodyka pomiarów w Laboratorium TL w Gliwicach; *ibid.* s. 147-158.

Wpłynęło do Redakcji: 24 marca 1989 r.

THERMOLUMINESCENCE (TL) DATING OF POTTERY

Summary

This work presents intelligibly the thermoluminescence method of dating (TL) of ceramic and other burnt archaeological artefacts as well as geological deposits. Basic dating techniques and methods of absorbed dose and annual dose assesment are described. Limitations and accuracy of the TL dating method are briefly discussed. The work gives also some practical instructions of what and how should be collected and stored in order to get the best results of dating.

ЛАТИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ПО ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Резюме

Автор представляет основные положения применения термолюминесценции для датирования керамических изделий из археологических находок. Описано основные экспериментальные методы применяемые для определения годичной дозы и археологической геологической дозы излучения. Особое внимание обращено к проблеме точности определения возраста термолюминесцентным методом. Представлено практические проблемы отбора образцов предназначенных для термолюминесцентного датирования.