ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1989
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA, z. 61, GEOCHRONOMETRIA Nr 6 Nr kol. 1046

Jacek GUZEK, Andrzej BLUSZCZ, Mieczysław F. PAZDUR
Laboratorium C-14
Politechnika Śląska, Gliwice.

DATOWANIE PALEOLITYCZNYCH NARZĘDZI KRZEMIENNYCH METODĄ TERMOLUMINESCENCYJNĄ

Streszczenie: Artykuł przedstawia pierwsze wyniki datowań krzemieni w laboratorium TL w Gliwicach. Próbki zostały wybrane spośród kilkunastu kawałków przepalonych krzemieni z paleolitycznego stanowiska w Jaskini Temnata Dupka (Bułgaria). Próbki do pomiarów były kruszone i płukane w rozcieńczonym HCl. Nie stwierdzono obecności tryboluminescencji ani TL regenerowanej. Otrzymano pięć dat TL, jedna z próbek została odrzucona z powodu negatywnego testu plateau, sygnał TL dla dwóch innych nie wzrastał wraz z zaaplikowaną dawką. Rezultaty datowań pozostają w dobrej zgodności z uzyskanymi wcześniej datami ^{14}C dla kości z tych samych poziomów. Jedna z uzyskanych dat jest przeszło dwukrotnie starsza niż daty ^{14}C.

WSTĘP

W okresie Paleolitu, zwłaszcza poza zasięgiem metody ^{14}C, datowanie termoluminescencyjne (TL) może być bardzo użyteczną, często jedyną dostępną metodą określania wieku znalezisk. Materiałem bardzo obiecującym z punktu widzenia datowania TL są wypalane krzemienie, gdyż ceramika, przez wiele laboratoriów datowana rutynowo, nie była wytwarzana wcześniej niż przed ośmioma tysiącami lat. Można spodziewać się, że krzemień jako forma kwarcu (chalcedon), którego ziarna są dobrymi naturalnymi dozymetrami, będzie materiałem odpowiednim.

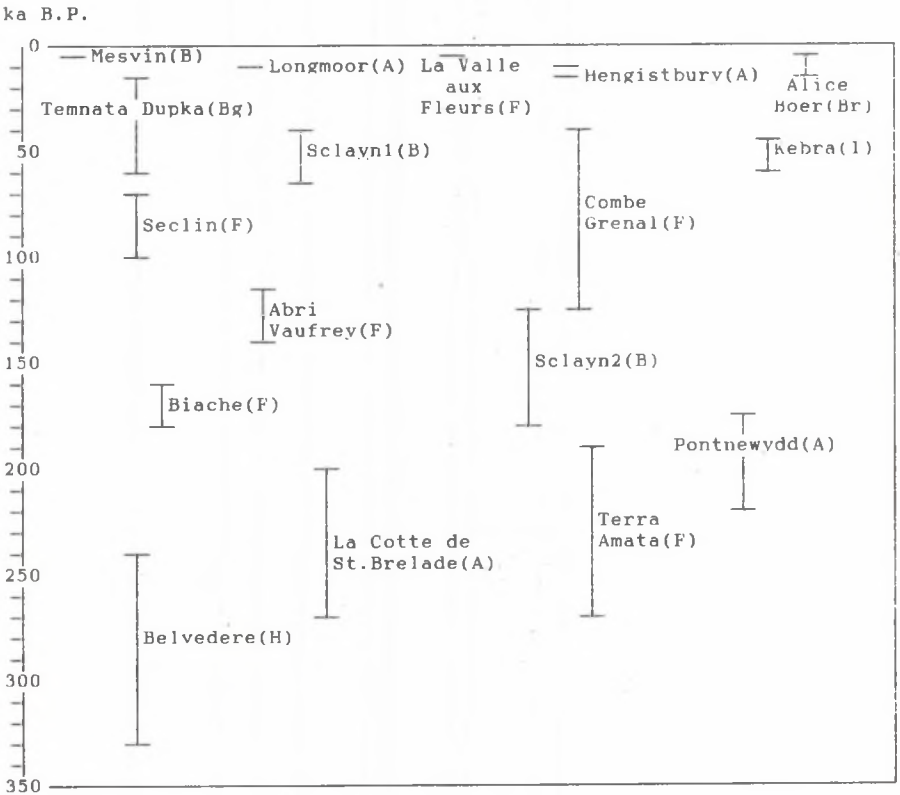
Człowiek w Paleolicie bardzo często używał wyrobów krzemiennych takich jak ostrza, groty strzał itp. Wiele z tych narzędzi, a także pozostałości po ich wytwarzaniu, jest znajdowane w miejscach osadnictwa. Były one często wypalane w ogniu, zarówno w sposób przypadkowy jak i w celu ułatwienia obróbki twardego materiału. Te wypalone artefakty mogą być datowane metodą TL, jeśli tylko temperatura wygrzewania była dostatecznie wysoka do skasowania TL nabytej przez minerał w czasie jego geologicznej historii.

Własności krzemienia jako materiału, który może być użyty do datowania TL były po raz pierwszy badane przez Göksu i Fremlin (1972). Badali oni różne rodzaje krzemienia stwierdzając w kilku przypadkach obecność efektów mogących zakłócić prawidłowy pomiar TL.

Pierwszy z nich, który nazwali regeneracją TL, polegał na pojawieniu się, po kilkudziesięciogodzinnym okresie przechowywania, znacznego poziomu TL dla próbek krzemieni wygrzanych w temperaturze 500°C, a więc wystarczającej do skasowania sygnału. Drugi efekt to tryboluminescencja

tzn. luminescencja, która powstaje w próbce na skutek gwałtownego kruszenia materiału w czasie jego przygotowania do pomiarów.

Dla uniknięcia fałszywej TL autorzy zaproponowali by porcje do pomiarów były przygotowywane w formie cienkich płytek wycinanych z próbki (Göksu et al, 1974). Metodę taką zastosowali w roku 1977 Wintle i Aitken do datowania krzemieni z paleolitycznego stanowiska w Terra Amata, położonego w pobliżu Nicei (Wintle, Aitken, 1977a). Pozwala ona wprawdzie na uniknięcie nieporządanych efektów, ale pociąga za sobą konieczność wykonywania dodatkowych analiz, takich jak określenie absorpcji optycznej próbki oraz określenie efektywności promieniowania α bez ekstrakcji drobnych ziaren co czyniło ją bardzo skomplikowaną i czasochłonną. Spowodowało to poszukiwanie możliwości datowania krzemieni w formie pokruszonej.



Rys. 1. Zestawienie stanowisk, z których pochodzą wypalane krzemienie datowane metodą TL.
A-Wielka Brytania, B-Belgia, Bg-Bułgaria, Br-Brazylia, H-Holandia, I-Izrael.

Fig. 1. Results of burnt flints TL dating from various sites.
A-Great Britain, B-Belgium, Bg-Bulgaria, Br-Brazil, H-Netherland, I-Israel.

Potwierdzony został fakt prawie całkowitej eliminacji fałszywej TL na skutek płukania ziaren krzemieni w rozcieńczonym kwasie solnym (Valladas, 1978). Kilku autorów używając ziaren pokruszonych krzemieni i płukania w HCl uzyskało wiarygodne wyniki datowań (Huxtable, Jacobi, 1982, Bowman et al, 1982, Valladas, Valladas, 1987). Dotychczas uzyskano daty TL wypalanych krzemieni z ponad dwudziestu stanowisk, w ogromnej większości w Europie Zachodniej (Wintle, Aitken, 1977a; Bowman, Sieveking, 1982; Danon et al, 1982; Aitken et al, 1986; Valladas, Valladas, 1987; Valladas et al, 1987). Zestawienie wyników przedstawia rysunek 1.

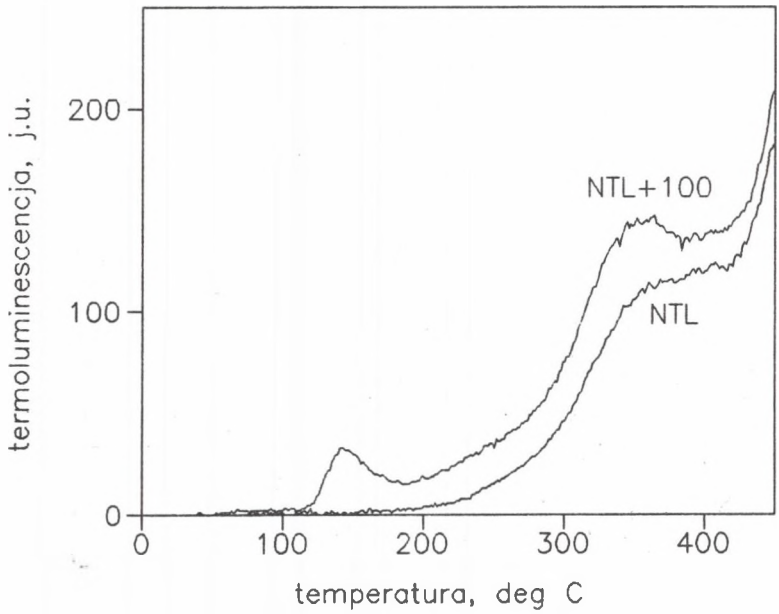
Eliminacja fałszywej TL może być potwierdzona przez:
- uzyskanie dobrego testu plateau,
- stwierdzenie zerowej TL dla próbek wygrzanych uprzednio w temperaturze co najmniej 400°C,
- stwierdzenie zgodności pomiędzy dawkami pochłoniętymi wyznaczonymi dla dużych (≃ 100 μm) i drobnych (< 10 μm) ziaren,
- stwierdzenie zgodności wyznaczenia wielkości dawki laboratoryjnej zaaplikowanej ziarnom i niepokruszonemu kawałkowi tej samej próbki.

Krzywa jarzenia naturalnej TL (NTL) krzemieni charakteryzuje się występowaniem szerokiego maksimum w okolicach 370°C (Rysunek 2), podobnie jak dla ziaren kwarcu wydzielonych z ceramiki. Czas życia pułapek odpowiadających maksimum krzywej jarzenia, określony jest metodami początkowego wzrostu i Hoogenstraatena na więcej niż 2 mln lat w temperaturze otoczenia 20°C (Wintle, Aitken, 1977b; Bowman, 1982), tak więc zasięg datowania TL krzemieni będzie określony przez nasycenie sygnału TL, które pojawia się w praktyce dla dawek pochłoniętych rzędu 100-500 Gy. Przy mocy dawki 1.5 Gy/ka daje to granicę wieku 80-400 ka.

Aktywność krzemieni nie jest zwykle wysoka, dla dotychczas badanych mieści się w zakresie 0.05-1.2 Gy/ka. Dla próbek, których dawka wewnętrzna jest porównywalna z dawką z otoczenia powinna być zbadana jednorodność koncentracji izotopów promieniotwórczych (Bowman et al, 1982). Zwarta struktura minerału pozwala zaniedbać efekty powodowane przez ucieczkę radonu oraz obecność wody w próbce.

PRZYGOTOWANIE PRÓBEK DO POMIARÓW

Do pomiarów w Laboratorium TL w Gliwicach nadają się kawałki krzemieni o wadze powyżej 5 g. Zewnętrzna warstwa ok. 1 mm jest z każdego kawałka usuwana, a następnie są one kruszone w moździeżu agatowym. Do pomiarów TL oddziela się ziarna o średnicy 100-150 μm. Każda porcja jest traktowana rozcieńczonymi kwasami: fluorowodorowym i solnym. Szczegóły obróbki wstępnej zawarte są w Tabeli 1. Jeżeli rozmiary próbki na to pozwalają jest ona dzielona na dwa kawałki, z których jeden jest kruszony, a następnie obie części są wygrzewane przez kilka godzin w temperaturze 500°C w celu skasowania NTL. Druga z porcji jest potem kruszona i obie poddawane są standardowej preparatyce chemicznej. Porównanie poziomu TL z obu porcji pozwala stwierdzić wielkość ewentualnego efektu



Rysunek 2. Krzywe jarzenia TL : naturalna (NTL) oraz naturalna z dodatkową dawką gamma 100 Gy (NTL+100) dla próbki GdTl-211.

Figure 2. TL glow curves obtained for GdTL-211 sample : natural thermoluminescence (NTL); additive thermoluminescence induced by the gamma dose indicated in Gy (NTL+100).

tryboluminescencji. Obecność TL regenerowanej jest sprawdzana poprzez porównanie TL z próbki wygrzanej i przechowywanej przez kilkadziesiąt godzin z poziomem tła.

POMIARY AKTYWNOŚCI PRÓBEK

Koncentracje uranu i toru są mierzone metodą zliczeń cząstek α, zaś koncentracja potasu wyznaczana jest metodą spektroskopii atomowej w Instytucie Chemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Moc dawki otoczenia jest mierzona *in situ* za pomocą przenośnej sondy scyntylacyjnej

Tabela 1

Obróbka wstępna próbek krzemieni stosowana w Laboratorium TL w Gliwicach

Lp	Kolejne czynności
1.	Usuwanie zewnętrznej warstwy próbki.
2.	Kruszenie.
3.	Odsiewanie frakcji 100-150 μm.
4.	Traktowanie 4% HF (30 min.).
5.	Płukanie w H_2O - destylowanej.
6.	Traktowanie 8% HCl (30 min.).
7.	Płukanie w H_2O - destylowanej.
8.	Suszenie próżniowe.

promieniowania γ skonstruowanej w laboratorium (Hercman et al, 1985). Przy obliczeniach mocy dawki efektywnej przyjmuje się $k_\alpha = 0.10$.

POMIARY TL

Pomiary TL wykonywane są przy szybkości grzania 10°C/s w atmosferze swobodnie przepływającego azotu lub argonu. Aparatura pomiarowa jest opisana we wcześniejszych pracach (Bluszcz, 1985; Bluszcz, Pazdur, 1985). Dawka pochłonięta wyznaczana jest metodą addytywną. Linia drugiego wzrostu jest wykorzystywana dla określenia poprawki na nadliniowość. Próbki naświetla się promieniowaniem γ bomby ^{60}Co w Instytucie Onkologii w Gliwicach lub promieniowaniem β źródła strontowego znajdującego się w laboratorium TL.

DATOWANIE PRÓBEK Z JASKINI TEMNATA DUPKA W KARŁUKOWIE (BUŁGARIA)

Opisaną wyżej metodykę opracowaną w Laboratorium TL w Gliwicach zastosowano do datowania próbek krzemieni pochodzących z jaskini Temnata Dupka (Bułgaria), spośród kilkunastu pochodzących z badań prowadzonych przez polsko-bułgarski zespół pod kierunkiem Prof. J. K. Kozłowskiego z Instytutu Archeologii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Datowane krzemienie były zebrane z czterech poziomów w wykopie V, u wylotu jaskini, oznaczonych jako: 3a, 3d, 3f, 4. Próbki krzemieni dobrano do datowania równolegle z próbkami kości, przeznaczonymi do datowania metodą C-14. Z pobranych próbek kości w Laboratorium C-14 w Gliwicach, uzyskano sześć dat radiowęglowych, które mogą być uważane za daty odniesienia dla badanych krzemieni (Tabela 2).

Tabela 2

Korelacja pomiędzy próbkami krzemieni (TL) i kości (C-14) w Jaskini Temnata Dupka (wykop V).

Głębokość (cm)	Krzemienie(TL)	Kości(^{14}C)	Poziom jaskini
	GdTL-213	Gd-2578	
315-320		Gd-4230	
	GdTL-211		Poziom 3a
325-330		Gd-2581	
	GdTL-212 GdTL-214	Ly-3441	
345-350			
		Gd-4232	
	GdTL-210	Gd-2580	Poziom 3d
		Gd-4231	
435-440			
	A1-396		Poziom 3f
460-465			
	B1-344		Poziom 4
485-490			

Rozmiary dwóch próbek (A1-388 i A1-396) pozwalały na określenie znaczenia efektu tryboluminescencji metodą opisaną powyżej. W obu przypadkach nie stwierdzono fałszywej TL. Dla żadnej z badanych próbek nie stwierdzono również TL regenerowanej. Wyniki pomiarów przedstawione są w Tabeli 3. Dla jednego z krzemieni (A1-388) stosunek NTL/(NTL+dawka γ) wzrastał wraz z rosnącą temperaturą nie dając plateau. Wydaje się, że w tym wypadku TL w chwili początkowej była skasowana tylko częściowo. Dla dwóch innych próbek (B1-344 i A1-396) sygnał TL nie wzrastał wraz z powiększaniem zaaplikowanych dawek laboratoryjnych. Krzemienie te mogły nie być wygrzane w ogóle, a jeżeli wygrzewanie miało miejsce to możliwe było w tym przypadku określenie tylko dolnej granicy wieku.

Wszystkie daty TL (za wyjątkiem GdTL-211) są w dobrej zgodności z przewidywaniami archeologicznymi i datami C-14 (Tabela 4). Uzyskane rezultaty pokazują iż dla dostarczonych krzemieni możliwe jest uzyskanie wieku z materiału pokruszonego. Data dla próbki krzemienia GdTL-211 jest dwukrotnie wyższa niż najstarsze próbki kości z tej samej warstwy. Nie jest wykluczone, że pochodzi ona z okresu wcześniejszego osadnictwa w tym miejscu co pozwolą stwierdzić dalsze badania. Nie można też wykluczyć iż w przypadku tej próbki efekt tryboluminescencji spowodował wysoką fałszywą TL.

Tabela 3

Wyniki datowania próbek krzemieni z Jaskini Temnata Dupka

Numer laboratoryjny próbki	Moc dawki (Gy/ka)	Dawka pochłonięta (Gy)	Plateau (°C)	Wiek TL (lata B.P.)
A1-388	1.63 ± 0.12	-	brak	-
GdTL-210	2.91 ± 0.15	66.5	360/420	22 900 ± 2 100
GdTL-211	1.78 ± 0.13	109	350/420	61 300 ± 8 600
B1-344	1.77 ± 0.13	>40	nas.	>22 000
GdTL-212	1.74 ± 0.11	34	360/420	19 600 ± 3 700
A1-396	1.66 ± 0.11	>40	nas.	>24 000
GdTL-213	1.66 ± 0.11	25.5	290/420	15 400 ± 6 100
GdTL-214	1.87 ± 0.13	43.5	340/410	23 300 ± 5 100

nas. - sygnał TL w nasyceniu.

Tabela 4

Porównanie dat C-14 kości i dat TL krzemieni z Jaskini Temnata Dupka.

TL	Warstwa 3a (lata B.P.)		^{14}C
GdTL-213	15 400 ± 6 100	Gd-2578	16 600 ± 300
GdTL-212	19 600 ± 3 700	Gd-4230	22 400 ± 900
GdTL-214	23 300 ± 5 100	*Gd-2581	24 800 ± 700
GdTL-211	61 300 ± 8 600	Ly-3441	24 900 ± 510
TL	**Warstwa 3d (lata B.P.)**		**^{14}C**
GdTL-210	22 900 ± 2 100	Gd-4232	23 400 ± 1600
		Gd-2580	28 900 ± 1100
		Gd-4231	29 700 ± 1600

*Data Ly-3441 uzyskana w Laboratorium Radiowęglowym Uniwersytetu w Lyonie.

PODZIĘKOWANIE

Autorzy dziękują Panu Prof. J. K Kozłowskiemu za dobór próbek krzemieni oraz kości do badań porównawczych. Praca została wykonana w ramach programu CPBP 01.06.

LITERATURA

Aitken M. J., Huxtable J., Debenham N. C., 1986, Thermoluminescence dating in the Palaeolithic: burned flint, stalagmitic, calcite and sediment;

Bulletin de l'Association Francaise pour l'Etude du Quaternaire; no. 26, s. 7-14.

Bluszcz A., 1986, Stanowisko pomiarowe i metodyka pomiarów w laboratorium TL w Gliwicach; Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Ser. Mat.-Fiz., z. 46, Geochronometria Nr 1, s. 147-157.

Bluszcz A., Pazdur M. F., 1985, Comparison of TL and ^{14}C dates of young eolian sediments - check of the zeroing assumption; Nucl. Tracks, t. 10, s. 703-710.

Bowman S. G. E., 1982, Thermoluminescence studies on burnt flint; PACT, t. 6, s. 353-361.

Bowman S. G. E., Sieveking G. de G., 1983, Thermoluminescence dating of burnt flint from Combe Grenal; PACT, t. 7, s. 253-271.

Bowman S. G. E., Loosemore R. P. W., Sieveking G. de G., Bordes F., 1982, Preliminary dates for Pech de l'Aze IV; PACT, t. 6, s. 362-369.

Danon J., Enriquez C. R., Zuleta E., Beltrão M. M. C., Poupeau G., 1982, Thermoluminescence dating of archeologically heated cherts. A case study: the Alice Boër site; C. R. Acad. Sc., Paris, 295, s. 629-632.

Göksu H. Y., Fremlin J. H., 1972, Thermoluminescence from unirradiated flints: regeneration thermoluminescence; Archaeometry, t. 14, s. 127-132.

Göksu H. Y., Fremlin J. H., Irwin H. T., Fryxell R., 1974, Age determination of burned flint by a thermoluminescent method; Science, t. 183, s. 651-654.

Hercman H., Walanus A., Bluszcz A., 1985, Gamma dose rates measurements in caves in the Western Tatra Mountains; Proceedings of the Third International Conference Low Radioactivities'85, Bratislava 1985, s. 265-268.

Huxtable J., Jacobi R. M., 1982, Thermoluminescence dating of burned flints from a British Mesolitic site: Longmoor Inclosure, East Hampshire; Archaeometry, t. 24, s. 164-169.

Valladas H., 1978, Thermoluminescence dating of burnt stones from a prehistoric site; PACT, t. 2, s. 180-183.

Valladas H., Valladas G., 1987, Thermoluminescence dating of burnt flint and quartz: comparative results, Archaeometry, t. 29, s. 214-220.

Valladas H., Joron J. L., Valladas G., Arensburg B., Bar-Yosef O., Belfer-Cohen A., Goldberg P., Laville H., Meignen L., Rak Y., Tchernov E., Tillier A. M, Vandermeersch B., 1987, Thermoluminescence dates for the Neanderthal burial site at Kebara in Israel; Nature, t. 330, s. 159-160.

Wintle A. G., Aitken M. J., 1977a, Thermoluminescence dating of burnt flint: application to a Lower Paleolithic site; Terra Amata; Archaeometry, t. 19, s. 111-130.

Wintle A. G., Aitken M. J., 1977b, Absorbed dose from a beta source as shown by thermoluminescence dosimetry; Int. J. Appl. Radioisot.; t. 28, s. 625-627.

TL DATING OF PALEOLITHIC FLINT TOOLS

Summary

This paper presents the first results of flint dating in the TL laboratory in Gliwice. The samples were selected from several pieces of burnt flints from the Paleolithic site in Temnata Dupka Cave (Bulgaria). Samples were crushed and washed in diluted HCl. No traces of triboluminescence and regenerated TL were found. Five TL dates were obtained, one sample was rejected from dating because no plateau occured, two samples had their TL signal in saturation. The results were compared to those obtained in Radiocarbon Laboratories in Gliwice and Lyon, for bones from the same layers. Four TL dates are in good agreement with radiocarbone ones and archaeological expectations, the remaining one is two times older.

ДАТИРОВАНИЕ ПАЛЕОЛИТИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ ИЗДЕЛИЙ ПО МЕТОДУ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Резюме

В работе подведено итоги исследований и первые результаты датировок по методу термолюминесценции палеолитических кремниевых изделий. Образцы до датирования были выбраны из большего набора кремниевых изделий полученных во время систематических археологических исследований палеолитической стоянки в пещере Темната Дупка в Булгарии. В исследованных образцах не обнаружено эффектов триболюминесценции или других мешающих явлений. Получено пять датировок; один образец нужно было отбросить из-за плохого результата теста плато, два образца проявляли насыщение термолюминесценции. Получены результаты датировок TL автор сравняет с результатами определения радиоуглеродного возраста образцов костей. В четырех случаях получено хорошую сходимость перультатов обеих методов датирования.