ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1995
Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 77 GEOCHRONOMETRIA 11 Nr kol. 1293

Andrzej BLUSZCZ

WYKORZYSTANIE PALEODOZYMETRII JAKO METODY DATOWANIA W ARCHEOLOGII I GEOLOGII

Streszczenie. Artykuł przedstawia zasady wykorzystania zjawisk termoluminescencji i optycznie stymulowanej luminescencji, oraz niektórych pokrewnych, do datowania obiektów w zastosowaniach archeologicznych i geologicznych. Omówione zostały fizyczne podstawy wykorzystania tych zjawisk do paleodozymetrii naturalnego promieniowania jonizującego. Opisano najważniejsze metody stosowane do pomiarów dawek pochłoniętych przez ziarna naturalnych minerałów wchodzących w skład datowanych obiektów. Należą do nich metoda addytywna, metoda odtworzeniowa, metoda częściowego wybielania, metoda całkowitego wybielania, metoda pojedynczych naważek, metoda dawki wstępnej oraz kilka innych. Omówiono również metody pomiaru mocy dawki pochłoniętej: dozymetrii termoluminescencyjnej, spektrometrii promieniowania γ, zliczania cząstek α oraz zliczania cząstek β.

PALEODOSIMETRY USED AS A METHOD OF DATING IN ARCHAEOLOGY AND GEOLOGY

Summary. This paper presents the application of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL), and some other related phenomena, in measurements of natural ionizing radiation paleodoses with an aim of dating geological and archaeological objects. The most frequently used methods of measurements of natural radiation dose rates are also outlined.

1. Wstęp

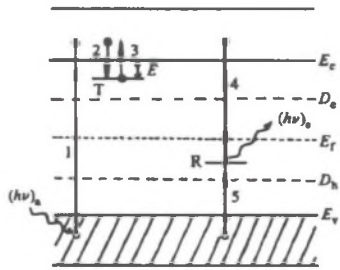
Jednym ze składników środowiska naturalnego jest promieniowanie jonizujące. Występuje ono w postaci promieniowania kosmicznego oraz promieniowania α, β i γ, którego źródłem są izotopy promieniotwórcze zawarte w skorupie ziemskiej, atmosferze i biosferze.

W ostatnim okresie, bardzo krótkim w sensie geologicznym, a nawet historycznym, pojawiły się nowe jego źródła związane z działalnością człowieka w zakresie zbrojeń atomowych i energetyki jądrowej. W dalszym jednak ciągu najważniejszym źródłem promieniowania jonizującego w środowisku są izotopy promieniotwórcze, które weszły w skład Ziemi w okresie formowania się układu słonecznego. Są to przede wszystkim długożyciowe izotopy uranu ^{238}U, ^{235}U i toru ^{232}Th, dające początek naturalnym rodzinom promieniotwórczym, w których skład wchodzi kilkadziesiąt innych krótkożyciowych radioizotopów oraz izotop potasu ^{40}K. Oprócz nich występuje jeszcze w skorupie ziemskiej pewna liczba innych izotopów promieniotwórczych, które, poza ^{87}Rb, nie dają znaczącego wkładu w ogólne pole promieniowania jonizującego. Promieniowanie to niesie ze sobą energię, którą pochłaniają wszystkie substancje występujące w środowisku. Przeciętnie kilogram skorupy ziemskiej pochłania w ciągu roku energię rzędu kilku tysięcznych dżula (kilku mJ). Dla porównania, ten sam kilogram spadając z wysokości 1 m osiąga energię kinetyczną około 10 J, czyli ponad tysiąckrotnie większą. Mimo że energia naturalnego promieniowania jest tak niewielka, to wywołuje ona w niektórych substancjach skutki, które kumulując się przez dłuższy okres, dają się wykryć i mierzyć metodami fizycznymi. Wielkość mierzonego efektu jest zależna od ilości energii, którą substancja pochłonęła. W przybliżeniu zależność ta jest prostą proporcjonalnością. Zarówno energię promieniowania jonizującego pochłanianą w materii, jak i mierzone wartości jego skutków zwykło się odnosić do jednostki masy. I tak miarą pochłoniętej energii jest wielkość nazywana dawką pochłoniętą promieniowania, zdefiniowana jako stosunek energii tego promieniowania pochłoniętej w określonej objętości do masy materii zawartej w tej objętości. Jednostką dawki pochłoniętej promieniowania (w skrócie dawki pochłoniętej lub po prostu dawki) w układzie SI jest 1 $Gy = 1\ J/1\ kg$. Szybkość pochłaniania energii promieniowania mierzy się wielkością nazywaną mocą dawki pochłoniętej promieniowania (w skrócie mocą dawki), która jest zdefiniowana jako iloraz dawki i czasu, w którym została pochłonięta. W układzie SI jednostką mocy dawki pochłoniętej jest 1 Gy/1s. W porównaniu do mocy dawek promieniowania w naturalnym środowisku jest to wartość ogromna i w praktyce przyjęto znacznie mniejszą jednostkę równą 1 mGy/rok lub równą jej 1 Gy na tysiąclecie. Przyjęło się powszechnie oznaczać je odpowiednio mGy/a lub Gy/ka, gdzie „a" (od *annus*) oznacza rok, a „ka" – tysiąc lat.

Ponieważ ilość izotopów promieniotwórczych w środowisku jest praktycznie stała, nawet w geologicznej skali czasu, to i natężenie promieniowania jonizującego, a co za tym idzie – również moc dawki promieniowania mogą być uważane za stałe. W takich warunkach wielkość dawki promieniowania pochłonięta w jakimś elemencie środowiska jest wprost proporcjonalna do czasu przebywania tego elementu w środowisku.

W większości substancji pochłonięta energia jest natychmiast rozpraszana na ciepło. W kryształach energia promieniowania jonizującego przekazywana jest w procesach wzbudzania elektronów do wyższych pasm energetycznych, w tym także z pasma walencyjnego

do pasma przewodnictwa, oraz w części zamieniana bezpośrednio na ciepło. Przykład uproszczonej struktury stanów energetycznych kryształu przedstawia rysunek 1.



Rys. 1. Uproszczony diagram poziomów energetycznych w krysztale. Zaznaczone są pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne. Między nimi w pasmie wzbronionym zaznaczono poziomy pułapkowe dla elektronów i dziur oraz niektóre przejścia, prowadzące do wychwytu elektronów, aktywacji termicznej i rekombinacji z emisją luminescencji

Fig. 1. A simplified diagram of energy levels in the crystal lattice. The valence and conduction bands and a forbidden zone between them are shown. Electron and hole trap levels and some of possible transitions, e.g. electron capture, thermal activation and recombination with an emission of luminescence are indicated

W rzeczywistych kryształach, w paśmie wzbronionym między pasmem walencyjnym a pasmem przewodnictwa, znajdują się lokalne stany energetyczne związane z różnymi defektami sieci krystalicznej. Część z nich może mieć charakter pułapek, które są zdolne do wychwytywania elektronów z pasma przewodnictwa i przetrzymywania ich przez długi czas, do momentu, w którym otrzymają one energię niezbędną do wzbudzenia do pasma przewodnictwa. Stan kryształu, w którym część lub wszystkie pułapki są zapełnione schwytanymi elektronami, charakteryzuje się nadwyżką energii w porównaniu ze stanem podstawowym. Ta właśnie nadwyżka energii może być w pewnych warunkach, np. przez podgrzewanie kryształu lub oświetlenie, wyzwolona i wyemitowana w postaci światła jako termoluminescencja (TL) lub optycznie stymulowana luminescencja (OSL). Metoda elektronowego rezonansu paramagnetycznego (ERP) pozwala bezpośrednio zmierzyć liczbę elektronów schwytanych w pułapkach.

Wymienione wyżej zjawiska są wykorzystywane w metodach datowania obiektów archeologicznych i osadów geologicznych do pomiarów dawek pochłoniętych naturalnego promieniowania jonizującego. Oprócz pomiaru dawki datowanie obejmuje jeszcze określenie mocy dawki i następnie obliczenie wieku. Pomiary i obliczenia mocy dawek oraz wieku przebiegają podobnie we wszystkich metodach i będą omówione w oddzielnym rozdziale.

2. Własności promieniowania

Poszczególne rodzaje promieniowania jonizującego charakteryzują się różną efektywnością zapełniania stanów pułapkowych w krysztale. Różnice są związane z różną gęstością jonizacji promieniowania, mierzoną liczbą par jonów na jednostkę drogi przebytą przez promieniowanie. Promieniowanie β, γ i kosmiczne charakteryzują się małymi wartościami gęstości jonizacji. Promieniowanie α ma natomiast bardzo dużą gęstość jonizacji, większą o kilka rzędów wielkości. W przypadku promieniowania o małej gęstości jonizacji można założyć, że stały ułamek liczby elektronów wzbudzonych do pasma przewodnictwa zostaje schwytany w pułapkach. Natomiast w przypadku promieniowania α dochodzi do lokalnego wzbudzenia tak dużej liczby elektronów, że mimo zapełnienia wszystkich lokalnie dostępnych pułapek, ułamek elektronów schwytanych jest kilka do kilkadziesiąt razy mniejszy niż w przypadku promieniowania o malej gęstości jonizacji. Oznacza to, że takie same dawki pochłonięte promieniowania α i, na przykład, β dadzą ostatecznie różne efekty TL czy OSL. W pewnych przypadkach powoduje to dodatkową komplikację procedur ustalania dawki pochłoniętej promieniowania jonizującego.

3. Metoda termoluminescencji

Termoluminescencją nazywa się światło emitowane przez substancje krystaliczne, naturalne i sztuczne minerały oraz niektóre szkła w czasie ich ogrzewania do temperatury około 500°C. Powyżej tej temperatury szybko rośnie intensywność promieniowania termicznego i obserwacja termoluminescencji staje się utrudniona. Również inne czynniki powodują, że sama wydajność procesów termoluminescencji szybko maleje ze wzrostem temperatury. Termoluminecencję obserwujemy tylko raz, w czasie pierwszego podgrzewania. Przetrzymywanie próbki w podwyższonej temperaturze lub powtórne jej podgrzewanie nie daje już żadnego efektu poza inkadescencją – świeceniem termicznym. Efekt termoluminescencji można obserwować ponownie dopiero po dostarczeniu do kryształu nowej dawki energii przez wystawienie na działanie promieniowania jonizującego.

Z fizycznego punktu widzenia termoluminescencja jest rodzajem fosforescencji, przyspieszonej podwyższeniem temperatury. Wyjaśnienie mechanizmów fosforescencji i termoluminescencji podał po raz pierwszy Jabłoński ([13], [14]). Charakterystyczną cechą fosforescencji jest zależność czasu jej zaniku od temperatury [9]. Zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Jabłońskiego fosforescencja jest możliwa po opuszczeniu przez schwytany elektron pułapki i towarzyszy rekombinacji do poziomu podstawowego (w centrum rekombinacji lub w pasmie walencyjnym). Prawdopodobieństwo przejścia do pasma

przewodnictwa w jednostce czasu, zgodnie z rozkładem Boltzmanna, jest

$$p \propto e^{-(E_a/kT)} \tag{1}$$

gdzie energia aktywacji E_a jest różnicą między poziomem pułapki a dnem pasma przewodnictwa.

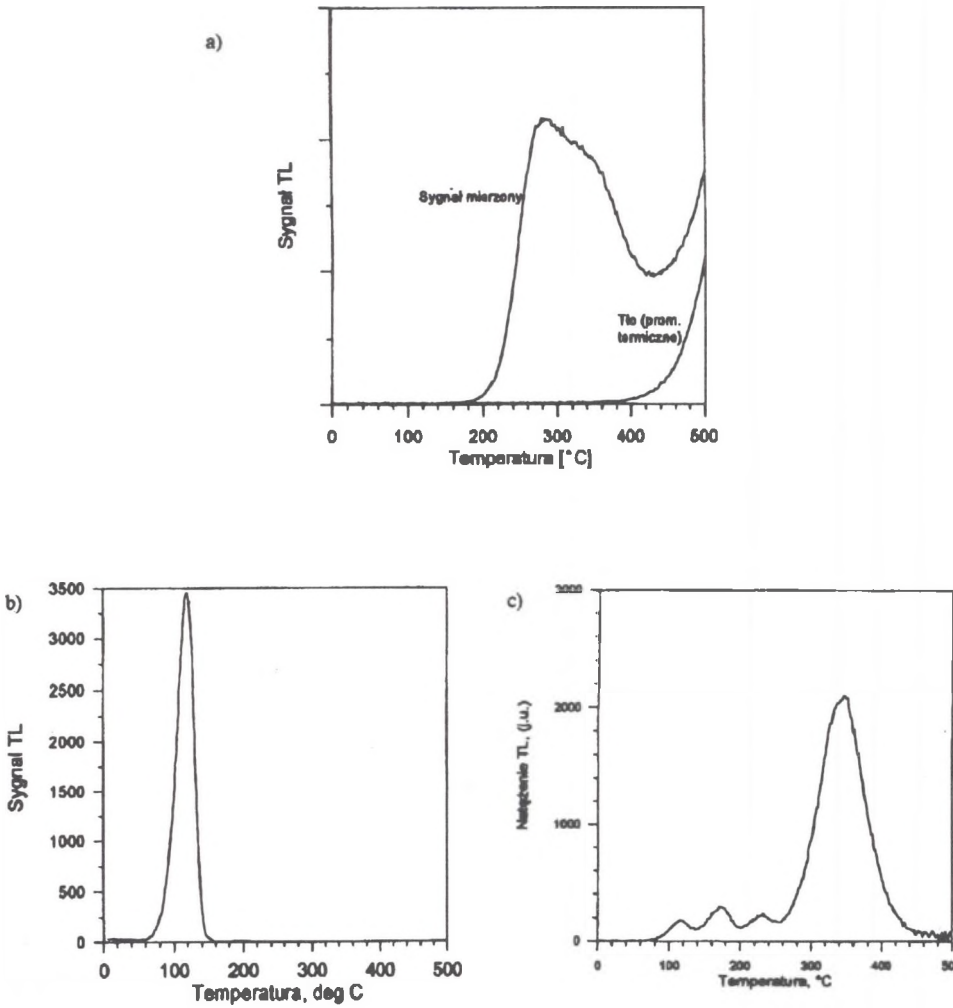
Jeżeli temperaturę kryształu będziemy podnosić, w pomiarach TL temperatura rośnie zwykle ze stałą szybkością, to rosło będzie i to prawdopodobieństwo, stając się w pewnej temperaturze T_{max} tak duże, że w krótkim czasie praktycznie wszystkie elektrony opuszczą pułapki i powrócą przez pasmo przewodnictwa i centra rekombinacji do pasma walencyjnego. Towarzyszyć temu będzie emisja światła, którą nazywa się teraz termoluminescencją, dająca charakterystyczne maksimum emisji. Zależność intensywności TL od temperatury w czasie podgrzewania jest charakterystyczna dla różnych minerałów. Jej przykład przedstawia rysunek 2.

Wykres intensywności termoluminescencji w funkcji temperatury kryształu nazywa się krzywą jarzenia (termoluminescencji). Jeżeli w pasmie wzbronionym występuje więcej pułapek, o różnych energiach aktywacji, to krzywa jarzenia będzie miała odpowiednio więcej maksimów. Energia, jaka zostaje wyzwolona w postaci termoluminescencji, jest bezpośrednio proporcjonalna do energii zmagazynowanej w krysztale w postaci elektronów w pułapkach, a pośrednio jest funkcją energii pochłoniętej w krysztale, czyli dawki promieniowania, jaką kryształ otrzymał w przeszłości.

3.1. Metody wyznaczania dawki pochłoniętej stosowane w datowaniach archeologicznych

Na potrzeby archeologii najczęściej metodą TL datuje się ceramikę lub inne materiały wypalane. Warunkiem przydatności do datowania jest obecność w nich minerałów wykazujących termoluminescencję. W praktyce oznacza to, że muszą zawierać kwarc lub skalenie. Najpopularniejszymi materiałami datowanymi w ten sposób są wypalane naczynia gliniane, cegły lub inne wypalone materiały konstrukcyjne, przepalone polepy, przepalone kamienie lub gleba oraz wypalone krzemienie. Istotnym, z punktu widzenia metody datowania TL, zdarzeniem w historii wszystkich tych materiałów było ich ostatnie podgrzanie do wysokiej temperatury (tzn. przekraczającej ok. 500°C). Powodowało to, że zawarte w materiale ziarna kryształów kwarcu lub skalenia utraciły wcześniejszą termoluminescencję i od tej chwili rozpoczęły, niejako od nowa, pochłaniać energię niesioną przez promieniowanie jonizujące występujące w ich otoczeniu. Przy spełnieniu warunków, o jakich była mowa wcześniej, można założyć, że dawka pochłonięta tego promieniowania w ziarnach minerałów rośnie jednostajnie wraz z upływem czasu

$$D = d \cdot T \tag{2}$$



Rys. 2. Krzywe jarzenia termoluminescencji zarejestrowane w czasie podgrzewania ze stałą szybkością porcji ziaren polimineralnych i kwarcu: a – TL drobnej frakcji ziaren polimineralnych (głównie skaleni); b – zarejestrowany pik 110°C TL grubych ziaren kwarcu; c – zarejestrowana cała krzywa jarzenia TL ziaren kwarcu z widocznymi czterema maksimami

Fig. 2. Thermoluminescence glow curves recorded during linear heating of polymineral and quartz grains portions: a – TL for the fine grain polymineral fraction (mainly feldspars); b – 110°C TL peak recorded for quartz coarse grains; c – an example of the whole TL glow curve with four maxima recorded for quartz coarse grains

gdzie D oznacza dawkę pochłoniętą w mGy, d – moc dawki w mGy/a, a T – czas w latach. Chwila, od której odmierzany jest czas T, pokrywa się z momentem ostatniego podgrzania materiału (najczęściej wypaleniem), który zwykle można bezpośrednio korelować z interesującym archeologa okresem historycznym. Gdyby znane były dawka pochłonięta i moc dawki, to wiek obiektu archeologicznego można ustalić ze wzoru

$$T = \frac{D}{d} \tag{3}$$

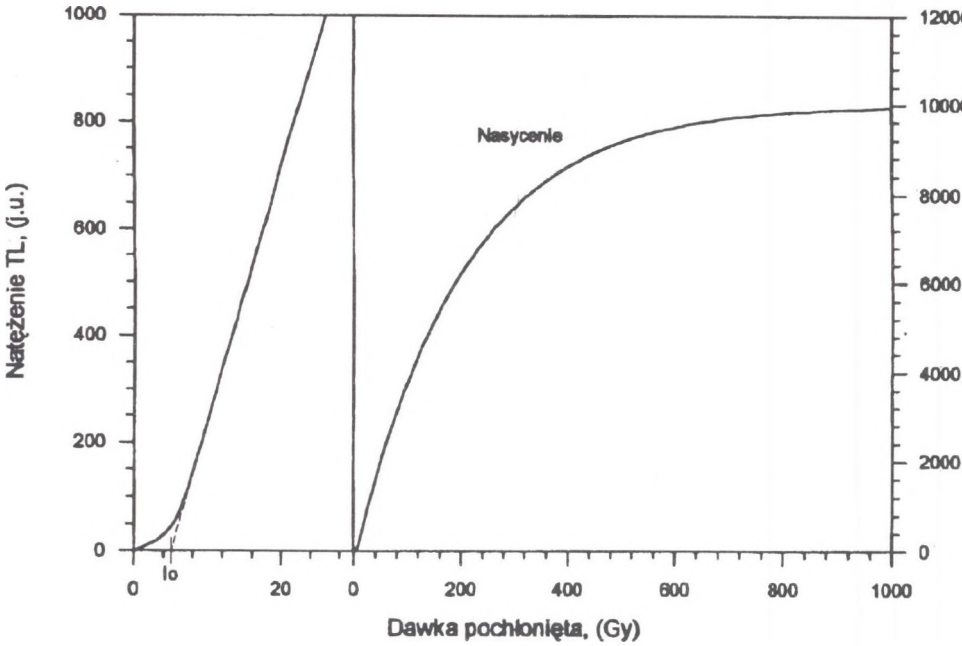
Do wyznaczenia dawki pochłoniętej promieniowania wykorzystuje się zależność intensywności termoluminescencji, obserwowanej w czasie podgrzewania kryształu, od tej dawki. W przebiegu zależności intensywności termoluminescencji od pochłoniętej dawki, która jest generalnie liniowa, występują dwa rodzaje nieliniowości. Pierwszy występuje w zakresie małych wartości dawki pochłoniętej i polega na wolniejszym wzroście termoluminescencji niż dla dawek większych. Drugi rodzaj nieliniowości pojawia się dla bardzo dużych dawek, praktycznie nie występujących w zastosowaniach archeologicznych. Przykład wzrostu termoluminescencji w funkcji dawki pochłoniętej przedstawia rysunek 3. Nieliniowość w zakresie niskich dawek tłumaczy się [8] istnieniem dwóch (lub więcej) rodzajów pułapek o różnych koncentracjach i różnych charakterystykach kinetycznych, które rywalizują między sobą o nośniki. Drugi rodzaj nieliniowości, określany jako nasycenie krzywej wzrostu, występuje, kiedy duża część pułapek jest już zapełniona, bowiem prawdopodobieństwo schwytania elektronów maleje wraz ze zmniejszaniem się liczby pustych pułapek. Początkową nieliniowość wzrostu TL można uwzględnić wprowadzając poprawkę (zaznaczoną jako I_o na rysunku 3).

W praktyce, ze względu na różnice efektywności różnych rodzajów promieniowania, w pomiarach nie wyznacza się dawki pochłoniętej, a tzw. dawkę archeologiczną AD, równą sumie I_o i równoważnej dawki pochłoniętej ED, której sens będzie wyjaśniony dalej. Podobnie z odpowiednich pomiarów wyznacza się nie moc dawki promieniowania pochłoniętego, a efektywną moc dawki – d_{ef}. Do wyznaczenia dawki archeologicznej AD wykorzystuje się zjawisko TL, a efektywną moc dawki mierzy się metodami radiometrycznymi.

$$T_{TL} = \frac{AD}{d_{ef}} \tag{4}$$

Wyznaczenie dawki równoważnej polega na porównaniu termoluminescencji „naturalnej" (NTL), mierzonej dla ziaren wypreparowanych z datowanego obiektu, z termoluminescencją indukowaną w warunkach laboratoryjnych przez znane dawki promieniowania β lub γ.

Ponieważ dawka pochłonięta przypada najczęściej w zakresie liniowego wzrostu TL, to do jej wyznaczenia stosuje się metodę addytywną, rejestrując termoluminescencję naturalną oraz termoluminescencję porcji ziaren napromieniowanych dodatkowymi dawkami (dawkami addytywnymi). Przykładowe krzywe jarzenia przedstawia rysunek 4. Na wykresie $TL = f(D)$ wyniki pomiarów TL układają się wzdłuż linii prostej, tak jak na

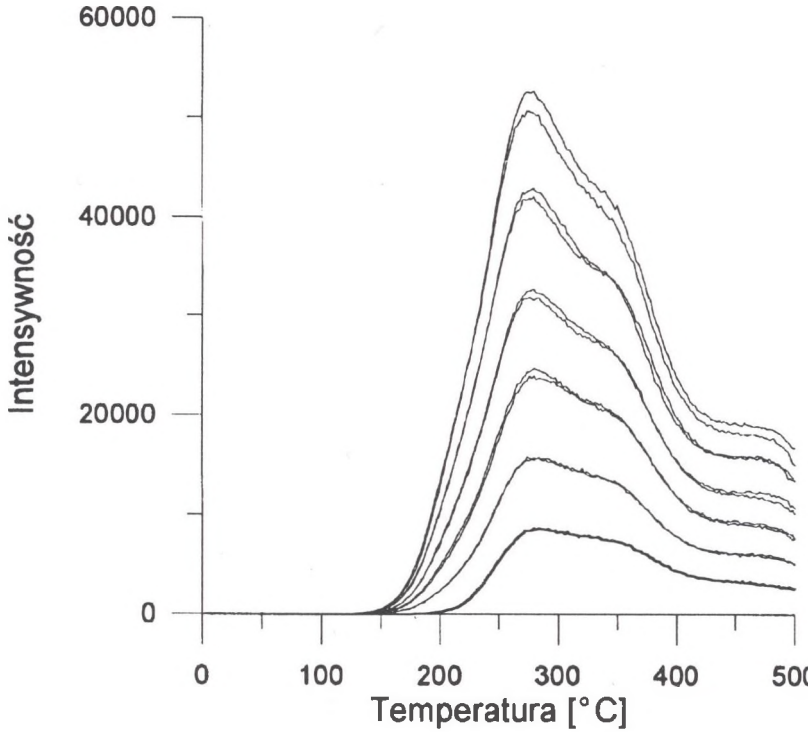


Rys. 3. Wzrost termoluminescencji w funkcji dawki pochłoniętej. W lewej części przedstawiono nieliniowy wzrost TL w zakresie małych dawek pochłoniętych. Dawka I_o jest równa poprawce uwzględnianej przy wyznaczaniu dawki pochłoniętej. W prawej części przedstawiono wzrost TL w zakresie dużych wartości dawek z wyraźnie widocznym nasycaniem się sygnału

Fig. 3. Thermoluminescence growth vs the absorbed dose. The effect of supralinearity is shown in the left part for the region of small doses. I_o denotes the supralinearity correction. The saturation of the TL growth in the high dose region is shown in the right part

rysunku 5. Ekstrapolacja tej prostej wstecz, do zerowej wartości TL, daje wartość ED dawki równoważnej.

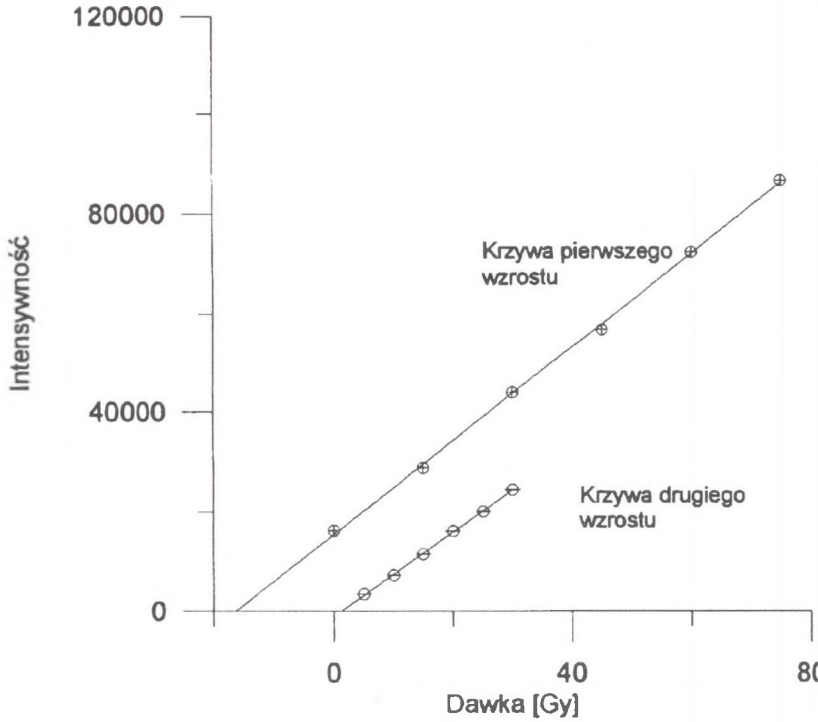
Do otrzymania wartości dawki archeologicznej AD potrzebna jest znajomość poprawki I_o, uwzględniającej początkowy nieliniowy wzrost TL. W tym celu odtwarza się tak zwaną krzywą drugiego wzrostu TL. Wypreparowane ziarna, które były użyte poprzednio do pomiarów naturalnej TL, napromieniowuje się kilkoma dawkami laboratoryjnymi i ponownie mierzy ich termoluminescencję. Przez dopasowanie linii prostej do części wyników otrzymanych dla dawek, dla których obserwuje się liniowy przyrost TL i ekstrapolację do zerowej wartości TL, znajduje się wartość I_o.



Rys. 4. Krzywe jarzenia zmierzone dla polimineralnej frakcji drobnych ziaren z ceramiki naświetlonych różnymi dawkami addytywnymi. Najniższe krzywe są termoluminescencją naturalną

Fig. 4. Glow curves measured for polymineral fine grain fractions extracted from ceramics and irradiated with different additive doses. The lowest curves represent natural TL of the grains

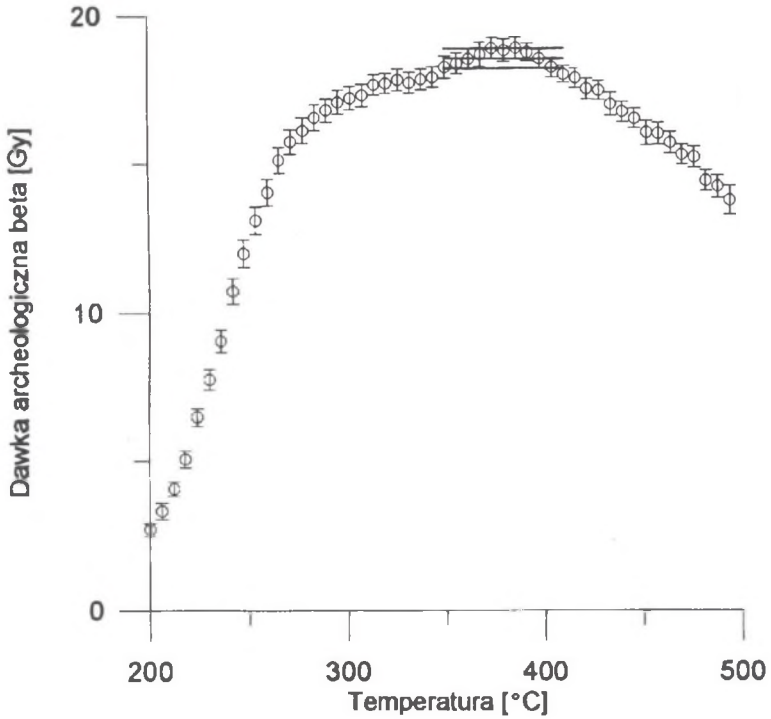
W rezultacie pomiarów TL otrzymuje się dla każdej porcji ziaren krzywą jarzenia. Można ją podzielić na wiele małych fragmentów, dla każdego z nich wyznaczyć oddzielnie *AD* i obserwować zmienność jej wartości w funkcji temperatury krzywej jarzenia. Przykład takiej zależności prezentuje rysunek 6. Dla niskich temperatur krzywej jarzenia wartości *AD* są równe zeru, potem stopniowo rosną i dla temperatur powyżej 250°C stabilizują się wokół pewnej wartości. Obszar wyższych temperatur, gdzie nie obserwuje się zależności *AD* od temperatury, nazywa się plateau wartości *AD*. Jego interpretacja jest następująca. Krzywa jarzenia NTL przedstawia dla wyższych temperatur termoluminescencję pochodzącą z pułapek o dużych wartościach E_a, a więc odpowiednio stabilnych w temperaturze otoczenia. W „naturalnych" ziarnach, to znaczy nie napromieniowanych w laboratorium, płytsze pułapki zostały w naturalny sposób opróżnione, a te o pośrednich wartościach



Rys. 5. Linie wzrostu dla metody addytywnej. Linię pierwszego wzrostu uzyskuje się przez pomiar termoluminescencji naturalnej NTL i porcji ziaren napromieniowanych dawkami addytywnymi – punkty zaznaczone jako kółeczka. Linia drugiego wzrostu jest dopasowana do części punktów przedstawiających wyniki pomiarów TL ziaren napromieniowanych ponownie – zaznaczonych kwadratami. Przez ED oznaczono wartość dawki równoważnej, przez I_o wartość poprawki na nieliniowość w zakresie małych dawek, a przez AD całkowitą dawkę archeologiczną

Fig. 5. TL growth lines for the additive method. The first growth line is obtained for additive doses applied over a natural one. The second growth line is obtained for regeneration doses applied to the grains after the first readout. ED denotes the equivalent dose, I_o – the supralinearity correction and AD – the total archaeological dose

E_a zachowują część schwytanych elektronów. Dlatego wartości AD początkowo rosną, w miarę jak uwzględniana jest termoluminescencja z coraz bardziej stabilnych pułapek i stabilizują się po osiągnięciu temperatury, przy której opróżniane są pułapki najbardziej stabilne, dla których czas zaniku jest znacznie większy od wieku archeologicznego obiektu. Przy takiej interpretacji jest oczywiste, że do dalszych obliczeń powinna być brana wartość AD odpowiadająca zakresowi plateau. Gdyby z kolei plateau było krótkie lub wartość AD



Rys. 6. Wykres testu plateau dla drobnych ziaren polimineralnych z ceramiki

Fig. 6. Plateau test for polymineral fine grain fraction extracted from ceramics

rosła stale ze wzrostem temperatury krzywej jarzenia, to można by wnosić, że datowany obiekt był niedostatecznie wypalony, w zbyt niskiej temperaturze, by opróżnić wszystkie pułapki.

3.2. Metody wyznaczania dawki pochłoniętej stosowane w geologii

W zastosowaniach geologicznych datowanie termoluminescencyjne ograniczone jest do osadów czwartorzędowych o wieku do kilkuset tysięcy lat. Z tworzeniem się takich osadów nie wiązało się żadne istotne podgrzanie ziaren mineralnych, z wyjątkiem utworów pochodzenia wulkanicznego, które opróżniłoby pułapki odpowiedzialne za termoluminescencję. Okazuje się jednak, że podobne do podwyższonej temperatury działanie może mieć światło słoneczne. Fotony światła o energii większej od energii aktywacji E_a poziomu pułapkowego przekazują swoją energię schwytanym elektronom, które przechodzą do pasma przewodnictwa i następnie rekombinują. Zachodzi w ten sposób opróżnianie

pułapek podobnie jak w przypadku ogrzania do wysokiej temperatury. Podobieństwo nie jest jednak całkowite. O ile ogrzanie do temperatury około 500°C powoduje całkowite usunięcie elektronów z pułapek odpowiedzialnych za obserwowaną termoluminescencję, to działanie światła słonecznego nie jest aż tak radykalne. Okazuje się, że część pułapek jest wyjątkowo odporna na stymulację światłem i nawet po długotrwałym wystawieniu na słońce zachowuje schwytane elektrony. Tworzenie się osadów poprzedzone jest zwykle procesami wietrzenia macierzystych skał i transportu ziaren mineralnych, z czym wiąże się wystawienie na światło. Można zatem oczekiwać, że w świeżo tworzących się osadach znajdują się ziarna mineralne, których termoluminescencja jest poważnie zredukowana i bliska zeru. W praktyce ta resztkowa termoluminescencja odpowiada dawce równoważnej do kilku – kilkunastu Gy i przy datowaniu osadów, zwłaszcza młodszych, powinna być jak najdokładniej określona.

Drugą różnicą, w porównaniu z metodą TL stosowaną w archeologii, jest fakt, że nie obserwuje się nieliniowości w początkowym przedziale wartości dawek pochłoniętych, a zamiast niej problemem jest nieliniowość w zakresie dużych wartości dawek, związana z nasyceniem wzrostu TL.

Inaczej przedstawia się sprawa w przypadku osadów węglanowych, np. nacieków jaskiniowych. Datuje się wtedy ziarna mineralne kalcytu, tworzące się równocześnie z osadem. W chwili powstawania ziarna nie wykazują termoluminescencji, podobnie jak ceramika bezpośrednio po wypaleniu. W porównaniu z ceramiką poważnym problemem stają się znacznie mniejsze aktywności materiału, a przez to i moce dawek, dużo mniejsza wydajność świecenia TL oraz brak równowagi promieniotwórczej w rodzinach uranowych i torowej.

Wyznaczenie dawki pochłoniętej polega, podobnie jak poprzednio, na wyznaczeniu dawki równoważnej ED (nie wyznacza się już dawki I_o), jednak zależnie od genezy oraz wieku osadów stosuje się różne metody. Wiek TL osadu wyznacza się ze zmodyfikowanego nieznacznie wzoru (4)

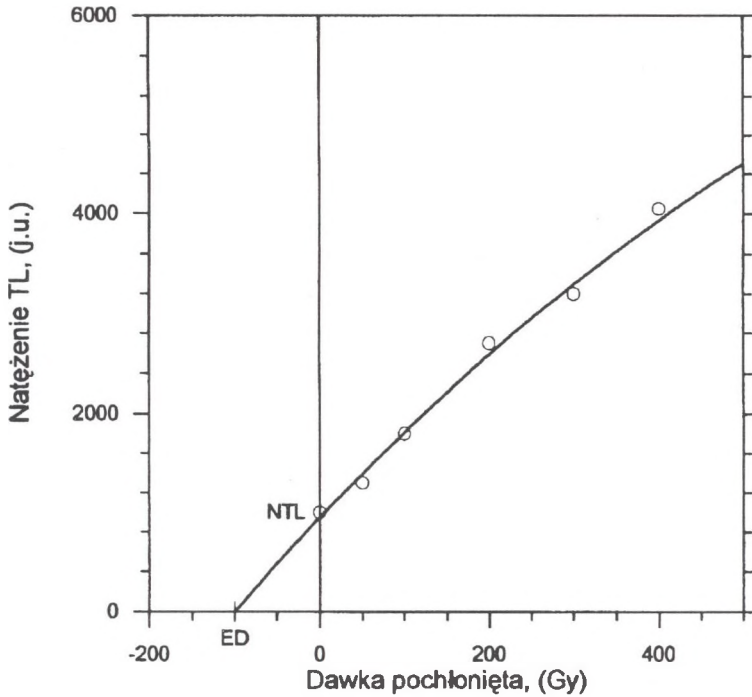
$$T_{TL} = \frac{ED}{d_{ef}} \tag{5}$$

3.2.1. Metoda addytywna

Metoda addytywna jest prostym przeniesieniem tej samej metody stosowanej w datowaniu obiektów wypalanych do datowania osadów. Można wyróżnić dwa warianty tej metody. Pierwszy ma zastosowanie w przypadku ziaren mineralnych, dla których obserwuje się liniowy wzrost TL i niczym nie różni się od opisanej w punkcie 3.1. Drugi dotyczy ziaren z nieliniowym wzrostem TL. Wtedy do wyników pomiarów dopasowuje się odpowiednio dobraną funkcję. Zwykle jest to funkcja wykładnicza z nasyceniem typu

$$TL = f(D) = C + B \cdot e^{-A \cdot D} \tag{6}$$

Po dopasowaniu funkcję ekstrapoluje się wstecz do wartości zero, uzyskując wartość dawki równoważnej ED, tak jak na rysunku 7.



Rys. 7. Ilustracja metody addytywnej w przypadku nieliniowego wzrostu TL

Fig. 7. Demonstration of the additive method in the case of nonlinear TL growth

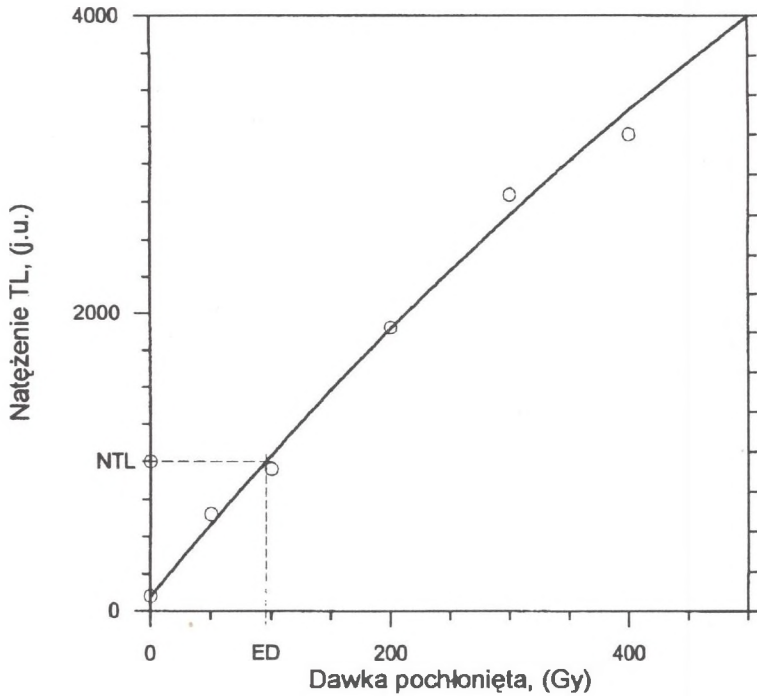
Metoda stosowana, tak jak to opisano wyżej, w oczywisty sposób nie uwzględnia początkowej wartości termoluminescencji, jaką miały ziarna wchodząc do tworzącego się osadu. Z tego powodu nie powinno się jej stosować poza przypadkami, kiedy początkowa TL jest bardzo mała w porównaniu z naturalną TL.

Metoda addytywna jest jednak elementem kilku następnych metod i z tego powodu została tu omówiona.

3.2.2. Metoda całkowitego wybielenia

W przypadku niektórych osadów można mieć pewność, że formowały się w warunkach długotrwałego wystawienia na działanie światła słonecznego, które „wybieliło" wcześniejszą TL do poziomu residualnego. Takimi osadami są np. piaski wydmowe lub inne osady eoliczne tworzące się w warunkach suchego i gorącego klimatu.

Można odtworzyć residualny poziom TL, poddając wypreparowane z osadu ziarna długotrwałemu działaniu światła, i ekstrapolować dopasowaną jak w metodzie addytywnej funkcję wstecz do wartości residualnej TL - TL_o, jak to zaznaczono na rysunku 8.



Rys. 8. Ilustracja metody odtworzeniowej w przypadku nieliniowego wzrostu TL

Fig. 8. Demonstration of the regeneration method in the case of nonlinear TL growth

3.2.3. Metoda częściowego wybielenia

Jeżeli osad tworzył się w warunkach, w których ziarna minerałów miały tylko krótki kontakt ze światłem, to można z kolei założyć, że usunięte zostały elektrony tylko z najbardziej wrażliwych pułapek. W chwili tworzenia się osadu ziarna miały znaczną początkową termoluminescencję, ale bez jej części najłatwiej poddającej się wybieleniu. Z upływem czasu w ziarnach w osadzie wzrastała zarówno mniej, jak i łatwiej usuwalna część termoluminescencji. W pomiarach TL nie można bezpośrednio zmierzyć łatwo usuwalnej części, ale można mierzyć TL jednakowych porcji ziaren (naturalnych i napromieniowanych różnymi dawkami addytywnymi) bez i po krótkim wystawieniu na działanie światła. Łatwo usuwalną TL określa się jako różnicę między TL mierzoną dla ziaren niewybielo-

nych, a mierzoną dla ziaren częściowo wybielonych przez krótkie wystawienie na światło. Z pomiarów otrzymuje się dwa zestawy wyników, pierwszy to wyniki pomiarów TL niewybielonej, a drugi po częściowym (krótkim) wybieleniu. W ten sposób można ustalić, jak wzrasta w ziarnach łatwo usuwalna TL, dopasować do obu zestawów wyników odpowiednie funkcje (liniowe lub wykładnicze) i ekstrapolować je wstecz do punktu przecięcia, odpowiadającego zerowej wartości łatwo wybielanej części TL.

3.2.4. Metoda odtworzeniowa

Metoda odtworzeniowa polega na pomiarach termoluminescencji porcji ziaren, które najpierw zostały wybielone przez wystawienie na światło, następnie napromieniowane kilkoma znanymi dawkami β lub γ. Na ich podstawie odtwarza się wzrost sygnału TL wraz z pochłoniętą dawką, dopasowując do wyników odpowiednią funkcję liniową lub wykładniczą. Pomiar naturalnej termoluminescencji pozwala ustalić odpowiadającą jej, według uzyskanej linii wzrostu, dawkę pochłoniętą przyjmowaną jako ED. Metoda daje poprawne wyniki pod warunkiem nie zmienionej, przez wybielenie, czułości ziaren. Dlatego zwykle metodę odtworzeniową uzupełnia się o pomiary jak w metodzie addytywnej w celu sprawdzenia, czy czułość ziaren nie uległa zmianie.

Krytyczną sprawą pozostaje natomiast dobór czasu wybielania, czyli odtworzenia poziomu początkowego termoluminescencji. Rozwiązanie tego problemu można otrzymać powtarzając całą procedurę kilka razy dla różnych czasów wybielania. Za najlepiej dobrany uznaje się ten, dla którego otrzymuje się najlepsze rezultaty testu plateau.

3.2.5. Test plateau

Podobnie jak to miało miejsce przy wyznaczaniu dawki pochłoniętej przez ziarna w ceramice lub w innych wypalanych materiałach archeologicznych, również w przypadku osadów geologicznych wykonuje się test plateau, przede wszystkim dla kontroli stabilności poziomów pułapkowych odpowiedzialnych za rejestrowaną naturalną TL.

Wyniki testu plateau mogą też dostarczyć informacji o poprawności ustalenia początkowej wartości TL osadu. Jeżeli czas wybielania ziaren w warunkach laboratoryjnych był taki, że pozostała termoluminescencja odpowiada dokładnie początkowej, to w zakresie temperatur krzywej jarzenia odpowiadających stabilnym poziomom pułapkowym powinno się otrzymać plateau zależności ED od temperatury. Ewentualne odchylenia mogą służyć za wskazówkę, czy czas wybielania ziaren był za długi czy za krótki.

3.2.6. Inne metody ustalania poziomu początkowego TL ziaren w osadach

Oprócz testu plateau do weryfikacji poprawnego odtworzenia w warunkach laboratoryjnych poziomu początkowego TL można wykorzystać fakt, że ziarna minerałów kwarcu

i skalenia są w różnym stopniu podatne na wybielające działanie światła. Jeżeli w jednakowych warunkach oświetlenia obserwować zanik termoluminescencji ziaren każdego z tych minerałów, to okazuje się, że ziarna skalenia tracą termoluminescencję szybciej i ostatecznie w większym stopniu. Można zatem z datowanego osadu wydzielić w procesie preparatyki wstępnej ziarna jednego i drugiego materiału. Powinny one dać ostatecznie ten sam wynik datowania [19].

Dla obu rodzajów ziaren wyznaczamy w ten sam sposób równoważną dawkę pochłoniętą i poddając je wybielaniu wystawiamy je jednocześnie, w tych samych warunkach, na działanie światła. Jeżeli czas wybielania nie był dobrze dobrany, czyli poziomy termoluminescencji pozostałej w ziarnach kwarcu i skalenia nie są takie same jak początkowe, to dla każdego minerału otrzymamy inny wynik datowania. Zmieniając czas wybielania, można dobrać taki, że wyniki datowania pokryją się. W ten sposób można ustalić właściwy czas wybielania, dający poziom pozostałej TL równy początkowemu, i jednocześnie określić poprawny wiek osadu.

4. Metoda OSL optycznie stymulowanej luminescencji

Jak była już o tym mowa w punkcie dotyczącym datowania osadów metodą TL, część termoluminescencji ziaren jest bardzo łatwo usuwana przez oświetlenie światłem słonecznym lub sztucznym. W przypadku skaleni potasowych termoluminescencja poddaje się wybielaniu również promieniowaniem bliskiej podczerwieni. D.J. Huntley i D. I. Godfrey-Smith zaproponowali w 1985 roku [12] nową metodę pomiaru dawki pochłoniętej przez ziarna w osadzie. Podobnie jak dla metody częściowego wybielania przyjmuje się, że część rejestrowanej termoluminescencji ziaren mineralnych pochodzi z pułapek szczególnie wrażliwych na światło. Zamiast określać jej wielkość jako różnicę termoluminescencji przed i po częściowym wybieleniu, w metodzie OSL rejestruje się luminescencję towarzyszącą wybielaniu. Wykorzystywany jest przy tym fakt, że widmo luminescencji jest przesunięte w stronę krótszych długości fal w porównaniu z promieniowaniem stymulującym. Dobierając odpowiednio długość fali światła pobudzającego oraz zakres widmowy rejestracji luminescencji, można osiągnąć odpowiednią wydajność całego procesu i, co ważne przy bardzo słabych natężeniach luminescencji, nieoddziaływanie światła stymulującego na detektor luminescencji. W pierwszych zastosowaniach wykorzystywano zieloną linię lasera argonowego (514.5 nm) do pobudzania luminescencji ziaren kwarcu rejestrowanej w zakresie niebieskofioletowej części widma światła widzialnego. Światło zielone stymuluje też luminescencję ziaren skaleni z emisją w bliskim nadfiolecie. Znacznie bardziej efek-

tywne okazało się jednak pobudzanie luminescencji ziaren skaleni promieniowaniem bliskiej podczerwieni (około 880 nm). Jako źródła promieniowania podczerwonego używa się półprzewodnikowych laserów bliskiej podczerwieni lub znacznie częściej podczerwonych diod elektroluminescencyjnych. W tym przypadku używa się innego akronimu dla oznaczenia metody IRSL (Infrared Stimulated Luminescence). Zaletą takiego rozwiązania jest niska, w porównaniu z laserem argonowym, cena źródła światła, znaczny odstęp między widmami pobudzania i luminescencji ułatwiający konstrukcję układu detekcji oraz selektywność pobudzania ograniczona do ziaren skaleni. Ziarna kwarcu, które, jak wcześniej wspomniano, znacznie trudniej poddają się wybielaniu, zupełnie nie reagują na pobudzanie podczerwienią.

Ostatnio opracowano i wprowadzono do praktyki prostsze i tańsze od lasera argonowego źródło światła do stymulacji luminescencji w kwarcu. Jest to lampa z żarówką halogenową o mocy około 50 W zaopatrzona w zestaw filtrów wybierających tylko wąską zieloną część widma światła żarówki [7].

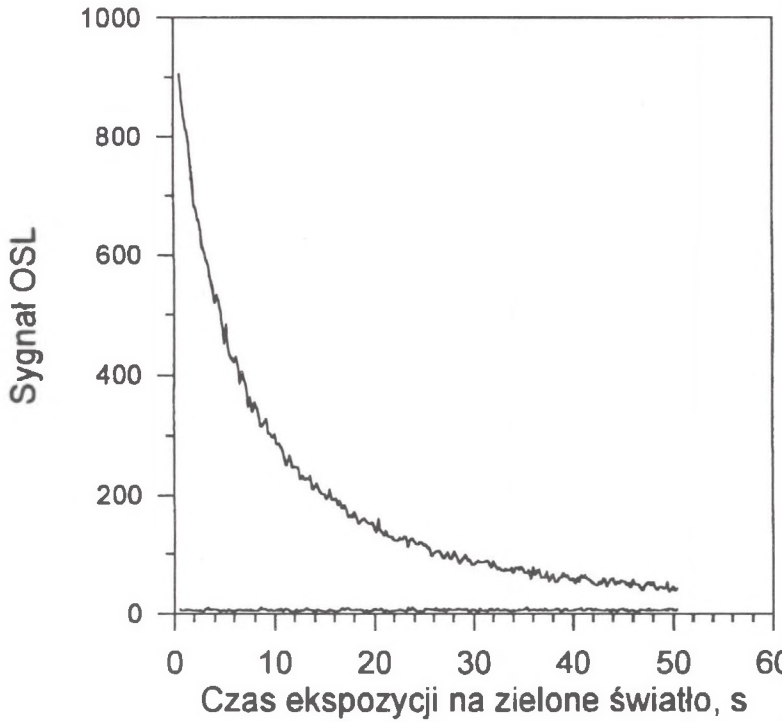
4.1. Wyznaczanie dawki pochłoniętej w metodzie OSL

Metoda OSL jako metoda datowania została oryginalnie opracowana w celu datowania osadów geologicznych. Chodziło przede wszystkim o osady, dla których istotny był problem początkowej termoluminescencji ziaren w tworzącym się osadzie. Dotyczyło to zwłaszcza osadów młodych lub takich, których ziarna w czasie formowania były wystawione na światło tylko przez krótki czas. Metoda ta okazała się później na tyle atrakcyjna, również z technicznego punktu widzenia, że znalazła szerokie zastosowanie do datowania praktycznie wszystkich osadów, bez względu na wiek czy genezę oraz do datowania obiektów archeologicznych.

W przypadku zastosowań archeologicznych metodę OSL wykorzystuje się w identyczny sposób do wyznaczania archeologicznej dawki pochłoniętej AD jak metodę TL. Stosuje się w tym celu metodę addytywną do wyznaczenia dawki równoważnej ED i metodę odtworzenia wzrostu OSL do wprowadzenia ewentualnej korekty na nieliniowość wzrostu.

W zastosowaniach geologicznych różnica w stosunku do metod z wykorzystaniem TL polega przede wszystkim na zerowej wartości początkowego sygnału OSL w ziarnach tworzącego się osadu. W związku z tym odpada konieczność stosowania specjalnych wariantów metod pozwalających na ustalenie wartości początkowej sygnału. W praktyce oznacza to, że osady można traktować podobnie jak archeologiczne materiały wypalane i stosować metodę addytywną wyznaczania równoważnej dawki pochłoniętej.

W ostatnich kilku latach, w związku z istotnym postępem techniki pomiarowej OSL i TL oraz wprowadzeniem automatycznych urządzeń pomiarowych, zaproponowano nowe metody bardziej precyzyjnego wyznaczania dawek pochłoniętych. Ponieważ nie mają one jeszcze tak ugruntowanego charakteru, jak omówione do tej pory, zostaną omówione w następnym rozdziale, razem z rzadziej stosowanymi metodami klasycznymi.



Rys. 9. Optycznie stymulowana luminescencja (OSL) ziaren kwarcu

Fig. 9. Optically stimulated luminescence (OSL) from quartz grains

5. Inne metody datowania luminescencyjnego

5.1. Metoda niskotemperaturowego piku TL kwarcu

Metoda ta jest znana w literaturze anglojęzycznej pod krótką nazwą „pre-dose dating" [11] i jej główną zaletą jest możliwość pomiaru bardzo małych dawek pochłoniętych, rzędu kilku setnych części Gy, z zadowalającą dokładnością. Może być stosowana tylko do materiałów wypalanych, przede wszystkim „młodej" ceramiki. W metodzie tej wykorzystuje się charakterystyczne zachowanie piku krzywej jarzenia kwarcu, występującego w temperaturze około 110°C. Pik jest związany z poziomami pułapkowymi o krótkim czasie zaniku i w klasycznej metodzie TL nie może być wykorzystany.

Pik ten pojawia się w krzywych jarzenia kwarcu tylko krótko po napromieniowaniu dodatkowymi dawkami i ma dużą intensywność. Właśnie czułość tego piku, to znaczy przyrost intensywności TL rejestrowanej w temperaturze 110°C przypadający na jednostkową dawkę pochłoniętą, jest wykorzystywana w metodzie datowania. Okazuje się

bowiem, że jego czułość zależy bardzo silnie od dawki pochłoniętej przez ziarna kwarcu od chwili wypalenia ceramiki. Procedura pomiarowa jest co prawda bardzo skomplikowana i nie będzie tu przedstawiona dokładniej, ale pozwala na dokładne wyznaczenie nawet małych dawek pochłoniętych.

5.2. Metoda fototransferu termoluminescencji

Jest to metoda rzadko stosowana, głównie za względu na skomplikowaną technicznie procedurę pomiarową, ale w pewnych szczególnych okolicznościach może się okazać właściwym rozwiązaniem problemów związanych z datowaniem klasyczną metodą TL.

Została opracowana [4] w celu pomiaru termoluminescencji związanej z elektronami uwięzionymi w głębokich, a więc bardzo stabilnych poziomach pułapkowych. Przy tradycyjnym sposobie rejestracji TL takie pułapki byłyby opróżniane w temperaturach powyżej 500°C. W tak wysokich temperaturach intensywność promieniowania termicznego staje się bardzo wysoka, a ponadto procesy emisji termoluminescencji gwałtownie zmniejszają swoją efektywność (zachodzi termiczne gaszenie termoluminescencji). Metoda może być stosowana w stosunku do kwarcu, fluorytów i cyrkonów.

Metoda polega na tym, że najpierw, w warunkach laboratoryjnych, podgrzewa się ziarna w celu usunięcia niskotemperaturowej TL, ale bez naruszenia głębszych poziomów pułapkowych. Następnie za pomocą światła (zwykle bliskiego nadfioletu), którym oświetla się ziarna, powoduje się opróżnienie tych głębokich pułapek. Część uwolnionych w ten sposób elektronów zostaje schwytana przez obecnie puste i znacznie płytsze pułapki. Ponowna rejestracja niskotemperaturowej części krzywej jarzenia daje pośrednio informację o liczbie elektronów w głębokich poziomach pułapkowych, a przez to i o dawce pochłoniętej.

5.3. Testy autentyczności ceramiki

W praktyce stosowania metody TL do datowania ceramiki wykorzystuje się dwie podstawowe techniki pomiarowe nazywane techniką drobnoziarnistą i techniką gruboziarnistą. Nazwy pochodzą od rozmiarów ziaren ekstrahowanych z ceramiki. W pierwszym przypadku z fragmentu skorupy wydziela się polimineralne 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 promieniowania α. Dlatego wewnętrzna część tych ziaren nie pochłania w ogóle dawki 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

$$d_q = d^{\gamma}_{gleba} + d^{\beta}_{ceramika} + d^{\mu} \tag{7}$$

gdzie d^{μ} oznacza dawkę roczną promieniowania kosmicznego. Drobnych 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

$$d_f = d^{\gamma}_{gleba} + d^{\beta}_{ceramika} + k_{\alpha} \cdot d^{\alpha}_{ceramika} + d^{\mu} \tag{8}$$

Związek między wiekiem TL T_{TL}, dawką archeologiczną AD i dawką roczną d można zapisać w przypadku techniki gruboziarnistej równaniem

$$AD_q = T_{TL} \cdot (d^{\gamma}_{gleba} + d^{\beta}_{ceramika} + d^{\mu}) \tag{9}$$

natomiast w przypadku techniki drobnoziarnistej

$$AD_f = T_{TL} \cdot (d^{\gamma}_{gleba} + d^{\beta}_{ceramika} + k_{\alpha} \cdot d^{\alpha}_{ceramika} + d^{\mu}) \tag{10}$$

Jeżeli odejmiemy stronami powyższe równania, to otrzymamy

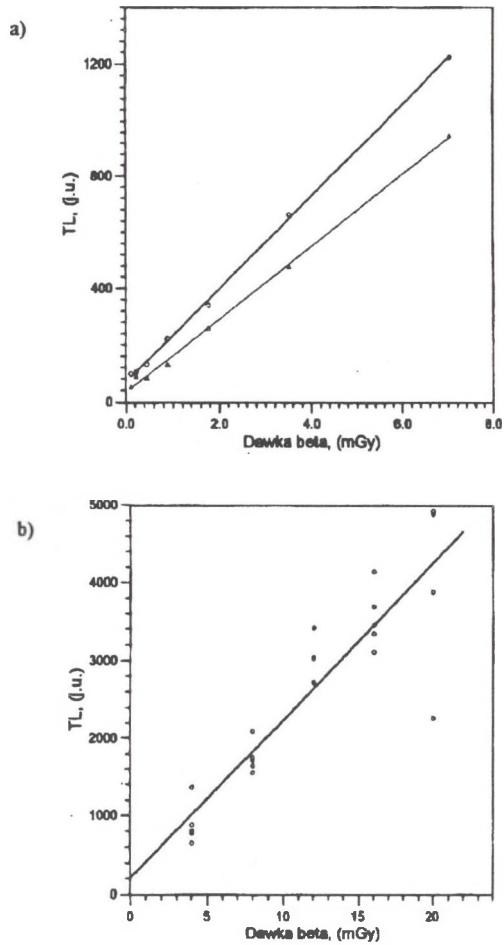
$$AD_f - AD_q = T_{TL} \cdot k_{\alpha} \cdot d^{\alpha} \tag{11}$$

i do wyznaczenia wieku nie jest potrzebna znajomość zewnętrznych dawek promieniowania kosmicznego i γ. Mimo że dokładność wieku TL wyliczona z powyższego wzoru jest niewielka i takiej metody nie można użyć do datowania ceramiki znajdującej się w zbiorach muzealnych lub kolekcjonerskich, to można rozstrzygnąć problem autentyczności lub stwierdzić fałszerstwo.

5.4. Metoda pojedynczych porcji

Przy pomiarach dawki pochłoniętej, jedną z metod opisanych w punkcie 3.1, po kilka porcji wypreparowanych ziaren napromieniowuje się różnymi znanymi dawkami i następnie mierzy ich termoluminescencje. Problemem staje się przy tym normalizacja wartości sygnałów mierzonych dla fizycznie różnych porcji ziaren; różnych masą, składem mineralnym czy wreszcie własnościami indywidualnych ziaren. Wszystko to powoduje nieunikniony i dość znaczny rozrzut wyników. Pogorsza on w oczywisty sposób dokładność dopasowania funkcji wzrostu TL lub OSL z dawką pochłoniętą i dalej dokładność, z jaką można ostatecznie wyznaczyć dawkę równoważną lub archeologiczną oraz wiek.

Wyjściem z tej sytuacji jest metoda zaproponowana niedawno przez Dullera [10] i polegająca na wykonaniu wszystkich pomiarów potrzebnych do wyznaczenia wartości dawki pochłoniętej dla jednej porcji ziaren. Unika się w ten sposób najpoważniejszych źródeł rozrzutu wyników i znacząco zwiększa dokładność i precyzję datowania. Opracowano kilka różnych wariantów tej metody, które mogą być stosowane zarówno do ziaren, których

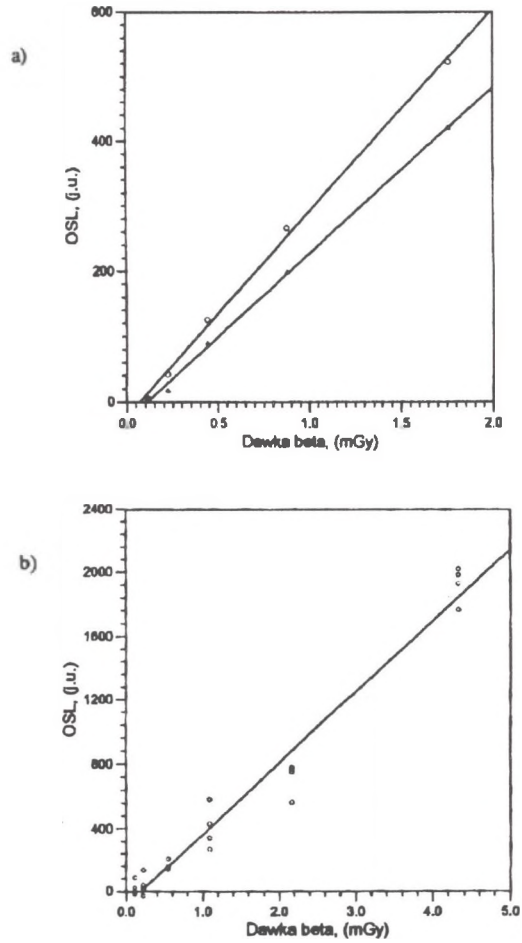


Rys. 10. Wzrost sygnału TL ziaren kwarcu: a – rejestrowany w metodzie pojedynczych porcji; b – porównanie z wynikami pomiarów dla tej samej próbki tradycyjnymi metodami

Fig. 10. TL growth lines for quartz grains: a – the single aliquote method; b – the traditional (multi aliquote) method for comparison

czułość w trakcie kolejnych operacji napromieniowywania, wygrzewania i wybielania nie ulega zmianie, jak i takich, które ją zmieniają w systematyczny sposób [20].

Metoda ta mogła zostać urzeczywistniona dzięki istotnemu postępowi technicznemu w zakresie pomiarów bardzo słabych sygnałów luminescencji oraz konstrukcji zautomatyzowanej aparatury, umożliwiającej wykonanie wszystkich operacji (łącznie z napromienio-



Rys. 11. Wzrost sygnału OSL ziaren kwarcu: a – rejestrowany w metodzie pojedynczych porcji; b – porównanie z wynikami pomiarów dla tej samej próbki tradycyjnymi metodami

Fig. 11. OSL growth lines for quartz grains: a – the single aliquote method; b – the traditional (multi aliquote) method for comparison

waniem, wybielaniem i wygrzewaniem) w jednym programowalnym cyklu (np. [7]). Błąd wyznaczenia dawki pochłoniętej, który dla klasycznych metod jest rzędu 10%, w metodzie pojedynczych porcji może być zmniejszony kilkakrotnie do wartości rzędu 1%.

6. Pomiary mocy dawek i określenie wieku

Do wyznaczenia mocy dawki promieniowania albo dawki rocznej stosuje się w praktyce kilka metod. W sposób bezpośredni dawkę roczną można zmierzyć używając metod dozymetrii termoluminescencyjnej (TLD), umieszczając odpowiednio przygotowane dozymetry w miejscach, z których pobrano próbki do datowania. Pośrednio dawkę roczną oblicza się na podstawie zmierzonych koncentracji izotopów promieniotwórczych w próbce i środowisku oraz uwzględniając ich wilgotność i dodając dawkę promieniowania kosmicznego. Poniżej podano podstawowe informacje o częściej stosowanych metodach.

6.1. Pomiary dawek rocznych

6.1.1. Dozymetria termoluminescencyjna – TLD

Do pomiarów używane są specjalnie spreparowane dozymetry o dużej czułości (np. CaF_2, LiF, $CaSO_4$, Al_2O_3) umieszczane w terenie, w miejscu poboru próbki ([1], [17], [5], [15], [16]). Można w ten sposób określić dawki roczne promieniowania β i γ. Jeżeli pomiar trwa cały rok, to dodatkową korzyścią jest uwzględnienie sezonowych wahań wilgotności.

6.1.2. Spektrometria promieniowania γ

W warunkach laboratoryjnych lub w terenie rejestruje się widmo promieniowania γ za pomocą wielokanałowego spektrometru scyntylacyjnego lub półprzewodnikowego. Przez porównanie zarejestrowanego widma z widmami zmierzonych w tych samych warunkach wzorców zawierających znane ilości izotopów radioaktywnych uranu, toru i potasu można obliczyć koncentracje tych izotopów w próbce lub w środowisku. W następnej kolejności oblicza się dawkę roczną (pochłoniętą w ziarnach minerału, który jest wykorzystany do datowania) dla każdego z rodzajów promieniowania, α, β i γ, emitowanych przez poszczególne izotopy promieniotwórcze. Uwzględnia się przy tym szereg czynników geometrycznych i innych: rozmiary próbki, rozmiary ziaren, zasięgi promieniowania, wilgotność próbki i otoczenia. Jeżeli do datowania wykorzystywane są ziarna kwarcu, które nie zawierają wewnątrz izotopów promieniotwórczych, to uzyskane metodami spektrometrii γ wyniki są wystarczające do zakończenia obliczeń dawki rocznej. Podobnie jest w przypadku wykorzystania do datowania drobnych ziaren polimineralnych. Jeżeli do datowania wykorzystane są ziarna skalenia lub cyrkonu, które zawierają znaczne ilości promieniotwórczych izotopów, to należy dodatkowo zmierzyć ich koncentracje w samych ziarnach i obliczyć odpowiednie dodatkowe składniki dawki rocznej.

6.1.3. Zliczanie cząstek α

Metoda polegająca na zliczaniu cząstek α jest stosowana najczęściej do określenia aktywności izotopów uranu i toru w próbkach ceramiki, wypalanych krzemieni i innych obiektów o ograniczonej masie. Na podstawie szybkości zliczeń cząstek α rejestrowanych za pomocą licznika scyntylacyjnego z ekranem z ZnS i przy dodatkowym założeniu o stosunku aktywności ^{238}U do ^{238}Th można ustalić ich aktywności i następnie, podobnie jak w punkcie 6.1.2, obliczyć odpowiednie składniki dawki rocznej.

Metodę można rozszerzyć o analizę rozkładu odstępów czasu między kolejnymi cząstkami α (tzw. metoda opóźnionych koincydencji). Na tej podstawie da się ustalić stosunek aktywności U do Th i dokładniej obliczyć składniki dawki rocznej.

Zliczanie cząstek α nie daje informacji o aktywności izotopu β promieniotwórczego ^{40}K i pomiary trzeba uzupełnić o fotometrię płomieniową potasu.

6.1.4. Fotometria płomieniowa lub atomowa spektrometria absorpcyjna

Metodę stosuje się jako uzupełnienie zliczania cząstek α i dla tej samej kategorii próbek. Za jej pomocą można wyznaczyć całkowitą zawartość potasu w analizowanej próbce. Korzystając z tego, że ilość izotopu ^{40}K jest stałą częścią całkowitej ilości potasu (wagowo 0.0117%), można obliczyć jego aktywność w próbce i następnie dawki roczne emitowanego promieniowania β i γ.

6.1.5. Spektrometria promieniowania α

Spektrometria promieniowania α jest w zasadzie metodą radiochemiczną, bowiem wymaga skomplikowanej preparatyki chemicznej analizowanych próbek. Do pomiarów promieniowania wymagany jest półprzewodnikowy detektor cząstek α. Metoda umożliwia precyzyjne określenie aktywności macierzystych izotopów ^{238}U i ^{232}Th oraz ich produktów rozpadu, a przez to stwierdzenie stopnia odstępstwa od stanu równowagi promieniotwórczej. Możliwość stwierdzenia braku równowagi oraz uwzględnienia tego w obliczeniach mocy dawki jest szczególnie przydatna przy datowaniu osadów z węglanu wapnia (kalcytu), występujących w postaci nacieków jaskiniowych: stalaktytów, stalagmitów i polew kalcytowych.

6.1.6. Zliczanie cząstek β

Metoda ta ma zastosowanie wyłącznie do pomiaru aktywności ^{40}K w ziarnach skaleni. Wydzielone z datowanej próbki ziarna skalenia umieszcza się w przepływowym liczniku GM o niskim tle i rejestruje emitowane przez ^{40}K zawarty w ziarnach cząstki β. Liczniki gazowe GM mają praktycznie stuprocentową wydajność na promieniowanie β i bardzo niską, kilkuprocentową wydajność na promieniowanie γ, dzięki czemu bardzo dobrze nadają

się do tego celu. Wyniki pomiaru porównuje się z wynikami uzyskanymi w tych samych warunkach dla wzorcowych ziaren, o dokładnie znanej aktywności właściwej ^{40}K, i oblicza aktywność w ziarnach próbki [6].

6.2. Obliczenia efektywnej dawki rocznej

Procedury obliczania dawki rocznej promieniowania pochłanianego przez ziarna minerałów wykorzystywanych do datowania zależą od:

- rodzaju datowanego obiektu,
- rodzaju minerału,
- rozmiaru ziaren,
- sposobu preparatyki ziaren.

Obliczenia wykonuje się ponadto oddzielnie dla poszczególnych rodzajów promieniowania: α, β, γ i promieniowania kosmicznego.

To zróżnicowanie związane jest z różnym zasięgiem i efektywnością w zapełnianiu stanów pułapkowych różnych rodzajów promieniowania oraz z rozmiarami datowanych obiektów i samych ziaren.

Dawkę pochłanianą przez ziarna można podzielić na wewnętrzną i zewnętrzną względem ziaren. Chodzi w tym wypadku o usytuowanie wewnątrz lub na zewnątrz ziaren izotopów promieniotwórczych, których promieniowanie jest przez ziarna pochłaniane.

Dawkę pochłanianą można podzielić również na wewnętrzną i zewnętrzną względem datowanego obiektu. W tym wypadku chodzi o usytuowanie izotopów promieniotwórczych wewnątrz obiektu lub na zewnątrz, w otaczającym środowisku.

W praktyce datowania metodami TL i OSL wykorzystuje się najczęściej następujące rodzaje ziaren mineralnych:

- ziarna kwarcu o rozmiarach około 100 μm (metoda ziaren kwarcu),
- ziarna skalenia o rozmiarach większych od 100μm (metoda ziaren skalenia),
- ziarna cyrkonu o rozmiarach rzędu 100 μm,
- ziarna frakcji polimineralnej o rozmiarach 4–11 μm (metoda drobnych ziaren),
- ziarna kalcytu z rozdrobnionych nacieków węglanowych lub krzemionki z rozdrobnionych krzemieni.

W zależności od datowanego obiektu i użytych ziaren można zatem wyróżnić następujące rodzaje dawek.

- *Dawka promieniowania kosmicznego*, która, ze względu na położenie źródła, jest zawsze zewnętrzna.

- *Dawka promieniowania α*, z uwagi na zasięg nie przekraczający kilkudziesięciu μm[1], jest zawsze wewnętrzna ze względu na datowany obiekt. Dla grubszych ziaren nie zawierających U i Th (np. kwarc, skalenie) może być praktycznie pominięta, a dla ziaren zawierających U lub Th (np. cyrkony) jest dawką wewnętrzną. Dla drobnych ziaren, bez względu na to, czy zawierają U i Th, może być traktowana jak dawka zewnętrzna.

- *Dawka promieniowania β*, z uwagi na zasięg rzędu paru mm[1], może być traktowana jako wewnętrzna ze względu na datowany obiekt. Dla drobnych ziaren, bez względu na to, czy zawierają izotopy β promieniotwórcze, może być traktowana jak dawka zewnętrzna. Dla gruszych ziaren należy oddzielnie obliczać dawkę zewnętrzną β i, jeżeli ziarna zawierają źródła promieniowania β, dawkę wewnętrzną, z uwzględnieniem osłabienia i samopochłaniania promieniowania.

- *Dawka promieniowania γ*, z uwagi na średni zasięg rzędu 50 cm[1], jest zawsze zewnętrzna ze względu na ziarna. Dla obiektów o rozmiarach małych w porównaniu z zasięgiem (np. fragmenty ceramiki lub krzemienia o rozmiarach kilku cm) może być również traktowana jako zewnętrzna. Dla obiektów o rozmiarach tego samego rzędu lub większych od zasięgu (np. próbki homogenicznego osadu o znacznej miąższości) dawka promieniowania γ ma charakter wewnętrzny. Dla obiektów o rozmiarach pośrednich należy oddzielnie obliczać dawkę wewnętrzną i zewnętrzną z uwzględnieniem osłabienia i samopochłaniania promieniowania.

6.2.1. Obliczenia efektywnych dawek rocznych

Wartości dawek rocznych dla U, Th i K oraz dla poszczególnych rodzajów promieniowania można obliczyć na podstawie zmierzonych aktywności korzystając ze współczynników przeliczeniowych podanych w pracy Aitkena [2]. Ich wartości zostały ustalone przy założeniu, że cała energia promieniowania jonizującego α, β (z uwzględnieniem elektronów konwersji i promieniowania X) i γ jest równomiernie pochłaniana w ośrodku zawierającym izotopy promieniotwórcze.

Z kolei równoważna i archeologiczna dawka pochłonięta jest określona dla wypreparowanych z próbki ziaren jako dawka tylko promieniowania β lub γ. Zatem przed obliczeniem wieku TL lub OSL trzeba wartości dawki pochłoniętej i rocznej sprowadzić do „wspólnego mianownika". Robi się to przez przeliczenie bezwzględnych wartości dawek rocznych na efektywne, uwzględniając

[1] zasięg liniowy określony dla materiału o gęstości około 2.7 g/cm^3

- mniejszą wydajność promieniowania α w generowaniu TL i OSL ziaren (dla każdej datowanej próbki tę wydajność powinno się oddzielnie zmierzyć),
- rozmiary ziaren i związane z tym samopochłanianie i osłabienie promieniowania β w ziarnach [11], [18],
- usuwanie zewnętrznej warstwy grubszych ziaren przez trawienie w kwasie fluorowodorowym HF.

Całkowita efektywna dawka roczna powstaje przez sumowanie odpowiednich składników efektywnych dawek wewnętrznych i zewnętrznych dla poszczególnych rodzajów promieniowania oraz dawki promieniowania kosmicznego [21].

6.2.2. Wpływ wilgotności na efektywną dawkę roczną

Pomiary laboratoryjne aktywności izotopów w datowanej próbce i jej otoczeniu wykonuje się dla wysuszonego materiału. Przy ustalaniu efektywnej dawki rocznej trzeba jednak uwzględnić, że obecność wody w próbce i w otoczeniu zmniejsza wielkość dawki pochłanianej przez ziarna w próbce, bowiem woda pochłania i osłabia promieniowanie docierające do nich.

Jeżeli zostały ustalone średnie wilgotności próbki i otoczenia, co samo w sobie jest dość trudnym problemem, to wartości efektywnych dawek rocznych należy skorygować posługując się podanym niżej wzorem [3]

$$d_p = \frac{d_{ps}}{1 + H_p \cdot w_w} \tag{12}$$

gdzie d_p jest wartością skorygowaną dawki rocznej, d_{ps} – dawką roczną obliczoną dla suchej próbki (otoczenia), w_w – wilgotnością względną próbki (otoczenia), H_p – stałą zależną od rodzaju promieniowania ($p = \alpha,\ \beta,\ \gamma$). Wilgotność względna jest określona następująco

$$w_w = \frac{m_w}{m_s - 1} \tag{13}$$

gdzie m_w jest masą wilgotnej próbki, a m_s masą tej próbki po wysuszeniu. Stała H przyjmuje następujące wartości

$$H_\alpha = 1.50 \tag{14}$$

$$H_\beta = 1.25 \tag{15}$$

$$H_\gamma = 1.14 \tag{16}$$

6.3. Obliczenie wieku

Po ustaleniu wartości dawki archeologicznej AD lub równoważnej ED jedną z metod przedstawionych w punktach 3, 4 i 5 i obliczeniu wartości efektywnej dawki rocznej w sposób właściwy dla użytych do datowania ziaren i rodzaju obiektu, jak to przedstawiono powyżej, można skorzystać ze wzoru (4) lub (5). Dokładność uzyskanego w ten sposób rezultatu, którą szacuje się na podstawie dokładności wykonanych pomiarów i dokładności użytych w obliczeniach wzorów i stałych, wynosi najczęściej od 5 do 15%.

Literatura

Aitken M. J., 1969, Thermoluminescent dosimetry of environmental radiation on archaeological sites. Archaeometry, 11, s. 109–114.

Aitken, M.J., 1983, Radioactivity data using SI units. PACT No. 9, s. 65–71.

Aitken M. J., Xie J., 1985, Moisture correction for annual gamma dose. Ancient TL 8, s. 6–9.

Bailiff I., 1976, Use of phototransfer for the anomalous fading of thermoluminescence. Nature 264, s. 531–533.

Bailiff I., Aitken M. J., 1980, Use of thermoluminescence dosimetry for evaluation of internal β doserate in archaeological dating. Nucl. Instr. Meth., 173, s. 423–429.

Bøtter-Jensen L., Mejdahl V., 1988, Assessment of β dose rate using a GM multicounter system. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 14, s. 187–191.

Bøtter-Jensen L., Duller G. A. T., 1992, A new system for measuring OSL from quartz samples. Nuclear Tracks and Radiation Measurements 20, s. 549–553.

Chen R., Bowman S. G. E., 1978, Supralinear growth of thermoluminescence due to competition during irradiation. PACT No 2, s. 216–230.

Curie D., 1960, Luminescence cristalline. Dunod, Paris. (przekład polski „Luminescencja kryształów". PWN, 1965)

Duller G. A. T., 1991, Equivalent dose determination using single aliquots. Nuclear Tracks and Radiation Measurements 18, s. 371–378.

Fleming, S.J., 1979, Thermoluminescence Techniques in Archaeology. Clarendon Press, Oxford.

Huntley D. J., Godfrey-Smith D. I., Thewalt M. L. W., 1985, Optical dating of sediments. Nature, 313, s. 105–107.

Jabłoński A., 1935, Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. Z. Phys., 94, s. 38.

Jabłoński A., 1950, Fotoluminescencja kryształów. Postępy Fizyki, I, 5–6, s. 249–275.

Liritzis Y., Galloway R. B., 1982, A new approach to the β dosimetry of ceramics for thermoluminescence dating. Nucl. Instr. Meth., 201, s. 503–506.

McKeever S. W. S., 1985, Thermoluminescence of Solids (s. 217–234 i 241-243). Cambridge University Press, Cambridge.

Mejdahl V., 1972, Dosimetry techniques in thermoluminescence dating. Risø Report No 261, DAEC, Research Establishment Risø.

Mejdahl, V., 1979, Thermoluminescence dating: β-dose attenuation in quartz grains. Archaeometry, 21, s. 61–72.

Mejdahl V., 1985, Thermoluminescence dating of partially bleached sediments. Nuclear Tracks and Radiation Measurements, 10, s. 711–715.

Mejdahl V., Bøtter-Jensen L., 1994, Luminescence dating of archaeological materials using single aliquote techniques. Quaternary Geochronology (w druku)

Yokoyama, Y., Nguyen, H.-V., Quaeqebeur, J.-P., Poupeau, G., 1982, Some problems encountered in the evaluation of annual dose-rate in the electron spin resonance dating of fossil bones. PACT No 6, s. 105–115.

Abstract

The phenomena of thermoluminescence (TL) and optically stimulated luminescence (OSL) are observed with the most commonly occurred minerals of quartz and feldspars. These two phenomena, and some other related, are induced by absorption of ionizing radiation like this released by natural radioactive isotopes contained in the earth crust. A fraction of the absorbed energy is stored within the crystal lattice and released as luminescence when the crystal is excited by heat or light. The paper presents the principles of using thermoluminescence, optically stimulated luminescence, and some other related phenomena in absolute dating of archaeological and geological objects. The basic physical facts regarding paleodosimetry of natural ionising radiation using these phenomena, in

relation to dating methods, are also given. The paper proceeds then to the description of the most frequently used methods of measurements of the absorbed dose including: the additive method, the regeneration method, the partial bleach method, the total bleach method, the pre–dose method, the single aliquote method and some others. The significance of plateau test and other techniques for testing the stability of the signal and its initial level. The dosimetric and radiometric methods applied in the measurements of the environmental and internal dose rates are also outlined to complete the whole dating procedure.