

Maria Wirska-Parachoniak

Datowanie ceramiki zabytkowej metodą termoluminescencji

Ochrona Zabytków 27/4 (107), 295-299

1974

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej bazhum.muzhp.pl, gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

DATOWANIE CERAMIKI ZABYTKOWEJ METODĄ TERMOLUMINESCENCJI

Wiek XX jest okresem powstawania i dynamicznego rozwoju nie znanych dotychczas gałęzi nauki, takich m.in. jak astronautyka, elektronika, cybernetyka czy biofizyka, oraz kształtowania się nowych działów w dyscyplinach klasycznych, takich jak chemia i fizyka. Zwłaszcza w obrębie tej ostatniej — obok mechaniki, termodynamiki, elektryczności, optyki i akustyki — powstały w naszym stuleciu nowe jej działy: fizyka jądrowa, mechanika kwantowa, fizyka cząstek elementarnych i ciała stałego, optyka atomowa.

Motorem ich powstania było odwieczne dążenie człowieka do zgłębienia prawdy, a więc przede wszystkim struktury materii oraz zjawisk zachodzących w otaczającym nas świecie. Wykorzystanie natomiast nauk ścisłych w innych dyscyplinach wiedzy stworzyło szerokie możliwości ich wzajemnego uzupełniania się i rozwoju.

Jednym z ciekawszych zjawisk fizycznych, które znalazło bardzo szerokie zastosowanie praktyczne, okazała się luminescencja (łac. *lumen* — światło), czyli świecenie emitowane przez substancję pobudzoną uprzednio energią zewnętrzną. Luminescencja obejmuje prawie wszystkie rodzaje światła zimnego, przy czym okres trwania świecenia od chwili ustania pobudzenia winien być dłuższy od 10^{-13} sek. (definicja I. Wawiłowa)¹.

Odkrycie samego zjawiska luminescencji sięga jeszcze początków XVI wieku, jednak systematyczne badania nad istotą owego zjawiska rozpoczęto dopiero w drugiej połowie XIX wieku w związku z odkryciem przez niemieckiego fizyka i chemika J. W. Hittorfa w roku 1869 promieni katodowych, zidentyfikowanych później jako strumień elektronów. Materiałem, w którym wykryto własności tego rodzaju lumi-

nescencji, określonej nazwą katodoluminescencji, było szkło użyte przez badaczy do wykonania baniek próżniowych.

Pierwszą demonstrację naukową zjawiska katodoluminescencji przeprowadził w dziesięć lat później Crookes, a następnie Lenard. Oni też pierwsi określili podstawowe cechy i prawa rządzące katodoluminescencją. Z kolei świecenie ekranów z materiałów luminescencyjnych pod wpływem produktów rozpadu radioaktywnego odkrył w roku 1886 fizyk francuski H. W. Becquerel i następnie własność tę wykorzystał do wykrywania promieniowania radioaktywnego. Ten rodzaj luminescencji nazwany został radio-luminescencją.

W roku 1923 uczony radziecki I. Łosew zaobserwował świecenie kryształu węgliku krzemu, połączonego za pośrednictwem elektrod ze źródłem prądu stałego. Świecenie to występowało przede wszystkim w pobliżu elektrody z krzyształem.

W roku 1936 A. Destriou (Francja) zauważył świecenie materiału luminescencyjnego między okładkami kondensatora podczas przykładania do nich napięcia prądu zmiennego. Oba powyższe przypadki — ze względu na sposób pobudzenia — objęte zostały nazwą elektroluminescencji (pobudzenie zmiennym lub stałym polem elektrycznym).

Biorąc pod uwagę sposób pobudzenia, oprócz wymienionych uprzednio katodo- radio- i elektroluminescencji wyróżniamy:

— fotoluminescencję, występującą przy pobudzeniu luminoforu² promieniowaniem świetlnym, przeważnie nadfioletowym;

— rentgenoluminescencję, wywołaną promieniami Roentgena;

— piezoluminescencję, wzbudzoną działaniem podwyższonego ciśnienia;

— tryboluminescencję, zachodzącą pod wpływem niektórych działań mechanicznych, np. rozgniatania, tarcia itp.;

— termoluminescencję (stanowiącą przedmiot niniejszego artykułu), wywołaną podgrzaniem luminoforu do niezbyt wysokich temperatur;

— sonoluminescencję, powstającą w wyniku działania fal ultradźwiękowych;

¹ 10^{-15} sek. — okres dla promieniowania nadfioletowego, 10^{-13} sek. — okres dla promieniowania podczerwonego.

² Ciało wykazujące właściwości luminescencji.

— chemiluminescencję, pobudzaną działaniem energii niektórych reakcji chemicznych, np. utleniania fosforu w warunkach wilgoci;

— bioluminescencję, zachodzącą w wyniku reakcji biochemicznych.

Ze względu na mechanizm zjawiska luminescencji luminofory dzieli się na dwie grupy. Jedną stanowią substancje (na ogół związki organiczne), których luminescencja związana jest z cząsteczkami ciała; pochłaniając energię pobudzającą przechodzą one do wzbudzonego stanu energetycznego, a następnie emitując energię w postaci światła, wracają do stanu podstawowego.

Drugą grupę luminoforów stanowią substancje krystaliczne (przeważnie związki nieorganiczne), których luminescencja uwarunkowana jest występowaniem zakłóceń (defektów) w budowie sieci krystalicznej, a więc brakiem lub obecnością obcych atomów w sieci. Atomy te, zwane aktywatorami, wykazują zdolność absorbowania energii pobudzającej, przy czym w trakcie swego procesu zostają zjonizowane. I jeśli późniejsza emisja energii promienistej — zależna od mechanizmu powrotnego przejścia atomu lub cząsteczki ze stanu pobudzonego do pierwotnego — zachodzi w czasie nie dłuższym niż 10^{-8} sek. od chwili ustania wzbudzenia, to proces taki określa się mianem fluorescencji, natomiast gdy czas trwania emisji wynosi od 10^{-8} sek. do kilkudziesięciu godzin, to wówczas mamy do czynienia z tzw. zjawiskiem fosforescencji.

Wiele odkrytych i poznanych zjawisk oraz praw stanowiących przedmiot nauk ścisłych znajduje ostatnio coraz szersze zastosowanie w innych, niejednokrotnie nawet humanistycznych dziedzinach wiedzy. Tak więc i rozwijająca się znacznie w ciągu ostatnich dziesiątków lat archeologia korzysta z niektórych dyscyplin nauk ścisłych. Oprócz licznych opracowań materiałów wykopaliskowych w zakresie paleobotaniki czy metalurgii prowadzone są również badania, mające na celu rozwiązanie za pomocą kompleksowych metod współczesnej nauki pewnych problemów dotyczących sposobów wytwarzania dawnej ceramiki. Ceramicie bowiem, jej formom i ornamentyce, a także odтворzeniu — za pomocą coraz to nowszych metod — technologii produkcji wyrobów, poświęca się szczególnie wiele uwagi w badaniach nad historią i rozwojem kultury materialnej człowieka. Niezmiernie cenna staje się także możliwość określenia wieku materiałów zabytkowych, niemniej jednak w odniesieniu do ce-

ramiki pozostaje ona jeszcze nadal w stadium prób i doświadczalnych ustaleń.

Jedna z opracowywanych obecnie metod badawczych³ wykorzystuje w tym celu zjawisko termoluminescencji. Wiadomo bowiem, że w zasadzie wszystkie minerały zawierają śladowe ilości substancji radioaktywnych. Promieniowanie wydzielane przez te substancje powoduje zmiany w sieci krystalicznej magazynującej elektrony.

Inna metoda ustalenia okresu wypalania ceramiki (zawierającej związki żelaza) opiera się na badaniu pola magnetycznego ziemi. Badania tego typu prowadzone były przez wiele lat we Francji pod kierunkiem prof. Theliera.

Określenie wieku ceramiki za pomocą wymienionej metody odbywa się następująco: wyroby ceramiczne podczas wypalania i studzenia utrwalają w sobie odbicie ziemskiego pola magnetycznego, istniejącego w tym czasie w danej miejscowości. Magnetyzacja ta pozostaje nie zmieniona, podczas gdy elementy pola magnetycznego kuli ziemskiej stopniowo ulegają zmianom. Aby ustalić wiek ceramiki, wystarczy zmierzyć utrwalone w niej pole magnetyczne ziemi i porównać z polem magnetycznym ziemi w określonej epoce. W praktyce zagadnienie to jest jednak bardziej skomplikowane. Przede wszystkim nie zawsze znane jest dokładnie miejsce i położenie wyrobu w trakcie procesu wypalania. Poza tym zmiany pola magnetycznego występują różnie w różnych punktach ziemi, a cały obraz tych zmian odtworzono jedynie dla ostatnich około 100 lat. Dla określenia dokładnej daty powstania przedmiotu, który liczy setki lub tysiące lat, wykorzystuje się jedynie znajomość ogólnych praw zmian pola magnetycznego ziemi.

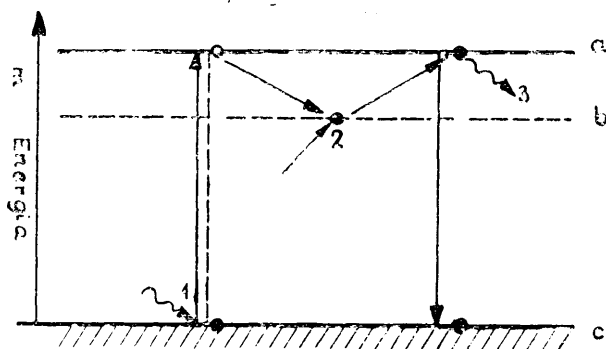
Przejdźmy teraz do sposobu określania wieku ceramiki przy wykorzystaniu zjawiska termoluminescencji.

Pod wpływem ogrzania minerału następuje — w pewnych zakresach temperatur — emisja światła widzialnego, różniąca się zasadniczo od promieniowania ciała doskonale czarnego, a będąca efektem wyzwolenia energii zmagazynowanej wskutek przemieszczenia elektronów. Zjawisko to znane jest właśnie pod nazwą termoluminescencji.

Próby nad wzbudzeniem i wykorzystywaniem termoluminescencji podejmowane były — początkowo w odniesieniu do materiałów geologicznych⁴ — jeszcze w roku 1927 na Uniwersytecie Wisconsin w USA, później również (od lat

³ Powszechnie znana metoda datowania za pomocą węgla aktywnego (C_{14}) znajduje zastosowanie jedynie w odniesieniu do materiałów pochodzenia organicznego, np. kości lub drewna, i służyć może tylko pośrednio do określenia wieku występującej równocześnie z nim ceramiki.

⁴ Pierwsze badania prowadzono nad pojedynczymi kryształami minerałów, później objęto nimi również złoża skał, przede wszystkim wapiennych, a także lawę i meteoryty.



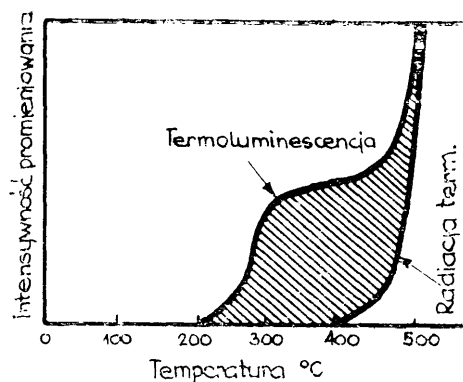
1. Schemat energetyczny przebiegu zjawiska termoluminescencji; a — poziom pobudzenia (wibracji), b — poziom pułapek (metastabilny), c — poziom podstawowy (równowagi)

1. Energetic scheme of thermoluminescence phenomenon: A — triggering action level (vibration), B — trap level (metastatic), C — basic level (equilibrium)

pięćdziesiątych) na uniwersytetach w Kansas, Bernie, Kioto oraz w Oxfordzie⁵.

Problemem zastosowania i wykorzystania zjawiska termoluminescencji dla określenia wieku ceramiki zabytkowej zajmowano się szczególnie (prace są nadal kontynuowane) na uniwersytetach w Bernie (Inst. of Chemie) i Oxfordzie (Research Laboratory for Archaeology and the History of Art).

Oznaczenie wieku materiałów ceramicznych w archeologii jest prostsze niż materiałów geologicznych, bowiem trudno dziś odtworzyć wszelkie zmiany i czynniki, jakim podlegały materiały geologiczne w ciągu milionów czy nawet tysięcy lat. Mogły w tym czasie mieć miejsce nieznane bliżej, liczne podziemne eksplozje i wstrząsy, nakładać się efekty ciśnienia hydrostatycznego, itp. zjawiska, wpływające na zmianę struktury wewnętrznej badanego materiału. Próby nad oznaczeniem wieku materiałów ceramicznych przy wykorzystaniu zjawiska termoluminescencji oparto na fakcie, że większość wymienionych materiałów zawiera minerały krystaliczne (np. kwarc), które otrzymawszy małą, lecz dostatecznie silną dawkę promieniowania radioaktywnego, pochodzącego ze śladowych zanieczyszczeń zawartych w masie, wykazują zdolność akumulacji energii, emitowanej następnie w postaci światła widzialnego pod wpływem ogrzania próbki (minerału) do temperatury nie wyższej niż 500°C. Dzieje się tak dlatego, że uwolnione w wyniku jonizacji atomów elektrony krążące wokół jądra przesu-



2. Typowa krzywa termoluminescencji naturalnej ceramiki zabytkowej

2. Typical curve of natural thermoluminescence exhibited by ancient pottery

wają się wskutek napromieniowania na wyższy poziom energetyczny, czyli na tor bardziej oddalony od jądra atomu. Przy powrocie do dawnego, podstawowego poziomu równowagi oddają zmagazynowaną energię w postaci promieniowania świetlnego. Nie wszystkie jednak elektrony powracają bezpośrednio do stanu pierwotnego. Wiele z nich może być schwytanych w pułapki, tj. defekty struktury krystalicznej powstałe podczas lub po krystalizacji, i pozostawać w nich przez wiele lat.

Takie położenie elektronów, z którego nie mogą wrócić bezpośrednio do pierwotnego poziomu równowagi, określamy stanem metastabilnym (il. 1). Podczas drgań termicznych wywołanych ogrzaniem próbki ceramiki elektrony wyzwala się z pułapek i wracają do stanu równowagi, wypromieniowując światło, którego natężenie proporcjonalne jest do ilości uwolnionych elektronów oraz elektronów pozostających w pułapkach. Pułapki głębsze⁶ wymagają do oswobodzenia elektronów większej agitacji termicznej, tj. wyższej temperatury niż pułapki płytsze. Zatem ilość wyzwolanych elektronów rośnie wraz z temperaturą. Maksimum żarzenia termoluminescencyjnego, czyli tzw. „pik”, służyć może do ustalania głębokości pułapek występujących w sieci krystalicznej badanej substancji, a ta z kolei wartość związana jest z wiekiem ich powstania.

W wypadku wyrobów ceramicznych akumulacja energii oraz tworzenie się nowych pułapek w sieci krystalicznej minerałów obecnych w masie rozpoczynało się od wartości zerowej

⁵ W Kansas prof. M. J. Zeller i in. prowadzili badania nad oznaczeniem pierwotnej temperatury środowiska minerałów, w Bernie pod kierunkiem prof. F. G. Houterman prowadzono badania nad meteorytami. Ponadto zob. Y. Ichikawa, *Dating of Ancient Ceramics by Thermoluminescence*, „Bulletin of the Institute for Chemical Research”, vol. 45, No 1, 1967.

M. J. Aitken, *Thermoluminescence*, „Science Journal”, June 65, ss. 32—38; S. J. Fleming, *Thermoluminescent Age Studies*, „Archeometry”, 12, 1970.

⁶ Głębokością pułapki określa się odległość między poziomem metastabilnym a poziomem wibracji w siatce krystalicznej (il. 1, m).

po wypaleniu wyrobu i zniszczeniu zarazem (już od temperatury ok. 500°C) energii pierwotnie zmagazynowanej w siatce krystalicznej minerałów. Im więc dawniej wypalony został dany przedmiot ceramiczny, im dłużej podlegał procesom krystalizacji oraz działaniu promieniowania wywołanego obecnością w masie śladowych zanieczyszczeń radioaktywnych, tym intensywniejsze będzie jego świecenie termoluminescencyjne. Akumulacja termoluminescencji w wypalanej masie ceramicznej rośnie z upływem czasu (od momentu wypalenia wyrobu), a wielkość jej jest zależna od głębokości pułapek magazynujących elektrony oraz od dawki promieniowania, pochodzącej ze śladowych zanieczyszczeń radioaktywnych występujących w masie wyrobu (uran, tor, potas).

Wrażliwość (podatność) termoluminescencyjną badanej ceramiki (minerałów zawartych w masie wyrobu) oznaczyć można laboratoryjnie: odpowiednio przygotowaną (rozdrobnioną) próbkę, o zmierzonej uprzednio termoluminescencji naturalnej, poddaje się działaniu standardowej dawki izotopu promieniotwórczego (np. Co⁶⁰) oraz ustala się jej ilość, konieczną do wzbudzenia termoluminescencji sztucznej.

Określenie wieku ceramiki przy wykorzystaniu zjawiska termoluminescencji wymaga ustalenia:

- a) termoluminescencji naturalnej (krzywej natężenia w funkcji temperatury);
- b) termoluminescencji sztucznej (krzywej natężenia w funkcji temperatury);
- c) równoważnika wrażliwości próbki na termoluminescencję (oznaczenie wymaga pomiaru ilości pierwiastków radioaktywnych zawartych w masie ceramicznej oraz okresu ich połowicznego rozpadu).

Ustalona na podstawie powyższych danych termoluminescencja właściwa ceramiki jest proporcjonalna do jej wieku i niezależna od charakteru gliny, z której została wykonana.

Termoluminescencję niektórych minerałów zaobserwować można umieszczając pewną ilość rozdrobnionego materiału na silnie ogrzanej (nie rozżarzonej) płytce w ciemnym pokoju; próbka przez kilkanaście sekund będzie emitowała dość jasne światło.

Ceramika nie istnieje jednak nigdy tyle lat co skały i nie zawiera dostatecznej ilości domieszek radioaktywnych, by możliwe było przeprowadzenie podobnego doświadczenia. Dlatego też sposób postępowania w wypadku ceramiki

jest bardziej skomplikowany⁷. W tym celu próbkę fragmentu ceramiki rozdrobnioną do frakcji o średnicy 150 μ i wadze ok. 15 mg rozprowadza się w środkowej części powierzchni (nie większej niż 1 cm²) cienkiej płytki grafitowej lub stalowej, a następnie ogrzewa dość szybko (od 25 do 100°C/sek), przepuszczając przez płytkę prąd o natężeniu kilkuset amperów. Emitowane światło zostaje zmierzone za pomocą odpowiednio czułego fotopowielacza elektronowego, przetwarzającego energię świetlną na elektryczną. Natężenie światła jest rejestrowane na ekranie oscyloskopu lub na taśmie urządzenia rejestrującego, zaopatrzonego w skalę temperatur.

W ten to sposób — gdy próbka jest ogrzewana — przyrząd rejestrujący znaczy wykres dla światła emitowanego przez nią przy danej temperaturze. Otrzymaną krzywą natężenia światła w funkcji temperatury porównuje się z drugą krzywą promieniowania termicznego (zaznacza się od ok. 400°C), otrzymaną podczas powtórnego ogrzewania próbki o termoluminescencji tym razem zerowej. Różnica między powierzchniami zarejestrowanych wykresów stanowi wielkość naturalnej termoluminescencji próbki (il. 2). Dokładniejsze wyniki badań uzyskuje się dokonując pomiaru w atmosferze azotu niż powietrza. Podobnie przeprowadza się pomiar natężenia promieniowania termoluminescencji wzbudzonej sztucznie.

Przedstawiona w dużym skrócie metoda datowania ceramiki przy wykorzystaniu zjawiska termoluminescencji w praktycznym zastosowaniu jest znacznie bardziej skomplikowana, a wiele nie pokonanych jeszcze utrudnień i zakłóceń rzutuje w mniejszym lub większym stopniu na dokładność uzyskiwanych wyników badań. Poważne trudności stwarza jeszcze m.in. przebieg sztucznego napromieniowania ceramiki (w kilku lub kilkunastu godzinach musi być osiągnięty stan akumulacji energii porównywalny do stanu wywołanego w ciągu tysięcy lat działaniem śladowych związków promieniotwórczych zawartych w masie próbki), ustalenie wpływu otoczenia ceramiki na wielkość dawki promieniowania (poprawka dla ziemi), dokładność urządzeń rejestrujących, właściwe przygotowanie próbki do badań (wprowadzana jest ostatnio metoda inkluzji kwarcowych)⁸ itp. W wielu ośrodkach naukowych i badawczych różnych krajów prowadzone są próby i doświadczenia nad udoskonaleniem techniki pomiarów, zminimalizowaniem wielkości błędów⁹

⁷ E. T. Hall, *Dating Pottery by Thermoluminescence*, „Science in Archeology”, Thames and Houdson 1965.

⁸ S. J. Fleming, *Thermoluminescent Dating: Refinement of the Quartz Inclusion Method*, „Archeometry”, 12/2/1970, ss. 133—145.

⁹ Wpłynąć może na to pomiar większej liczby próbek pochodzących z tego samego źródła, porównanie wyników z próbkami o znanym wieku, badanie próbek ceramiki istniejącej nie setki, lecz tysiące lat.

oraz możliwością szerszego wykorzystania dla archeologii datowania zabytków ceramicznych przedstawioną metodą termoluminescencji. Me-

toda ta oddać może również niezmiernie cenne usługi w ustalaniu autentyczności i wykrywaniu fałszerstw dzieł sztuki ceramicznej.

dr inż. Maria Wirska-Parachoniak
Akademia Górniczo-Hutnicza
Zakład Historii Techniki IE i OP
Kraków

DATING OF ANCIENT POTTERY WITH THE USE OF THERMOLUMINESCENCE

Thermoluminescence is a phenomenon exhibited to varying degree by many minerals. It consists in the ability of emission of light within and above the range of ordinary red-hot glow when a substance called the luminophore is heated. The light represents here the released energy that has been stored in the form of electrons trapped in the crystal lattice of the given mineral and is proportional to the total dose of radiation once received. In most pottery specimens mineral constituents (e.g. quartz) may be found possessing the property of accumulating thermoluminescence and also that of receiving small but significant doses of nuclear radiation coming from radioactive impurities in clay of which the pottery was made. Heating to temperatures above 500°C removes the accumulated thermoluminescence and consequently the firing of clay into pottery brings the luminescence down to zero. However, after that the thermoluminescence grows in time. This grow is also dependant on the particular

thermoluminescent constituents present in the given pottery fragments as well as upon the radiation dose-rate as explained above.

As a result of laboratory measurements the thermoluminescence carried by pottery can be expressed as an equivalent radiation dose that is determined through exposing the pottery piece to radiation of an artificial radioisotope.

Dating of ancient pottery with the use of thermoluminescence is at present under extensive development in many research centres and it is hoped that the improved techniques will greatly contribute to reduction of indistinctness and errors but it hardly seems that a method could ever be worked out giving the results with their accuracy exceeding that of ± 5 per cent.

Another aspect of pottery dating is the detection of fakes.