

Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung

R. J. Schwankner und A. Brummeisl

1 Thermolumineszenz

Erhitzt man einen Festkörper, so beginnt er als *Planckscher Strahler* ab einer gewissen Temperatur sichtbares Licht auszusenden.

Es finden sich in der Natur jedoch einige mineralische Festkörper (z. B. schwarz-violetter Fluorit), die bereits vor dem Einsetzen der vis-thermalen¹⁾ Strahlung aufglimmen.

Dieses wohl bereits von den prähistorischen Höhlenbewohnern wie Alchimisten beobachtete und heute Thermolumineszenz (TL) genannte Phänomen [1, 2] beschreibt *Robert Boyle* am 28. Oktober 1663 vor der Royal Society in London. Er hatte einen Diamanten in der Dunkelheit seines Schlafgemachs beobachtet:

„I also brought it to some kind of glimmering light by taking it into bed with me, and holding it a good while upon a warm part of my naked body“ [3].

Heute wissen wir, daß die TL mineralischer Körper z. B. Quarz, Flußspat vom radioaktiven Zerfall der in Spuren enthaltenen primordialen Nuklide [⁴⁰K]-Kalium, [²³⁸U]-Uran (+ Folgeprodukte FP) und [²³²Th]-Thorium (+ FP) herührt. Die Fähigkeit, dergestalt Energie speichern zu können, ist in zweifacher Hinsicht verwertbar:

— Personen, welche beruflicher Strahlenexposition ausgesetzt sind, tragen auf derartige Phosphore aufgebaute Festkörper-Dosimeter, welche in *regelmäßigen Zeitabständen* auf ihre TL-Intensität untersucht werden, um somit ein Maß für die individuelle externe Körperdosis des Überwachten zu erhalten [4, 5].

— Umgekehrt kann bei bekannter Strahlendosis (archäologische Dosis), etwa bei definiertem Gehalt einer Tonscherbe an primordialen Nukliden (unter Berücksichtigung der Umgebungsexposition), die meßbare TL-Intensität eine archäometrische Bestimmung der Zeitdauer gestatten, während welcher die Strahlung auf den Probenkörper (seit seiner letzten Erwärmung) eingewirkt hat.

2 Thermolumineszenz-Datierung²⁾

Die experimentelle Vorgehensweise beim Auslesen natürlicher TL zu archäometrischen Zwecken ist in Abb. 1a und b dargestellt.

Mit dem Brennprozeß, welcher ein Ausheizen aller bis dahin gespeicherten TL-Intensität darstellt, wird die Uhr in dem archäometrischen System auf Null gesetzt. Nach dem Abkühlen sorgt die natürliche interne (im Bereich von 1 Gy/1000 a³⁾) und externe Strahlenexposition für eine mit

der Zeit zunehmende TL-Intensität (archäologische Dosis). Nach sorgfältiger Probenahme im Labor kann durch gezieltes Aufheizen nunmehr die aufgelaufene TL abgerufen wer-

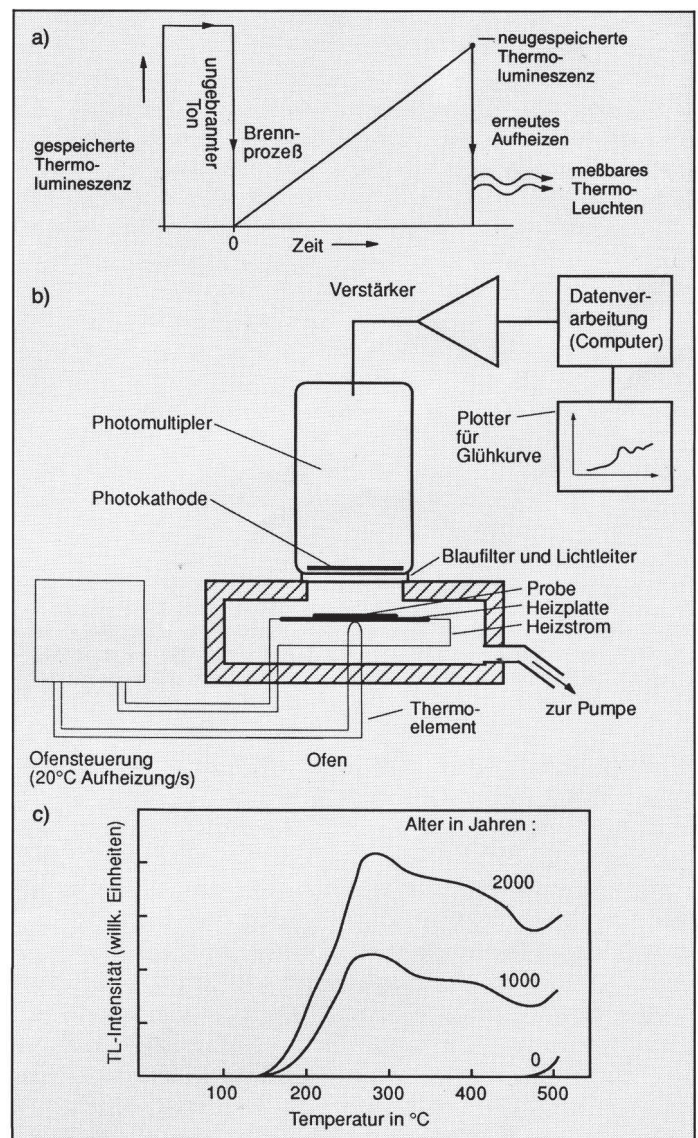


Abb. 1: a) Prinzip der TL-Datierung von Keramik-Scherben; b) Schematische Darstellung der Meß-Apparatur zur TL-Datierung [8]; c) Typische Glühkurven von Keramikscherben verschiedenen Alters [9]

den. Ihre integrale Intensität ist bei bekannter archäologischer Dosis ein Maß für die Zeitdauer, die seit dem Brennprozeß verstrichen ist [6, 7].

Der entsprechende experimentelle Aufbau ist der hervorragenden archäometrischen Monographie von *Mommsen* [8] entnommen. Zur Aufnahme der sogenannten *Glühkurve*

¹⁾ Im sichtbaren Teil des elektromagnetischen Spektrums

²⁾ Vgl. *J. Riederer*, Abschn. 3.20, dieses Heft

³⁾ 1 Gy = 1 J/kg (Einheit der Energiedosis)

(integrale TL) wird ein Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) eingesetzt (Abb. 1b).

In Abb. 1c sind die so erhaltenen Glühkurven für eine moderne, eine 1000 und eine 2000 Jahre alte Tonscherbe wiedergegeben [9]. Während die moderne Scherbe keine TL emittiert und somit oberhalb 470 °C thermische Strahlung (Rotglut) einsetzt, welche in der Registrierung mit entsprechenden Blaufiltern unterdrückt wird (Abb. 1b), zeigt sich eine mit der Expositionszeit zunehmene TL-Intensität im Temperaturbereich 150–450 °C.

Diese kommt durch die thermisch stimulierte Desaktivierung der entsprechenden Leuchtzentren (Elektron-/Loch-Paare) zustande. Eine Beschreibungsmöglichkeit für die beschriebenen Festkörper-Lumineszenzphänomene bietet das Bändermodell des Isolators (Abb. 2). Durch die Energiedeposition im mineralischen Festkörper (Isolator) infolge radioaktiver Umwandlungsprozesse wird die Bildung von

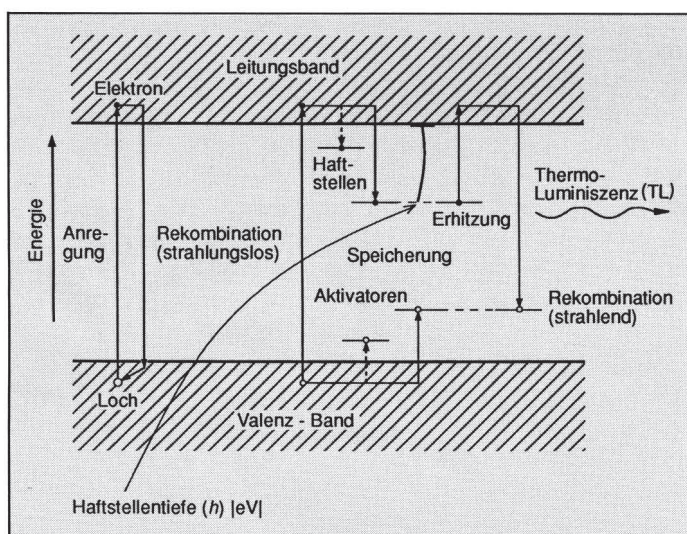


Abb. 2: Mechanismus der TL dargestellt im Bändermodell eines Isolators — Anregung und strahlungslose Rekombination; — Energiespeicherung in Form von fixierten Elektron-/Loch-Paaren; — thermisch stimulierte Rekombination der Elektronen-/Loch-Paare unter Lichtemission (TL)

korreliert wandernden Elektronen (Leitungsband)-/ und Loch (Valenzband)-Paaren beobachtet.

In der überwiegenden Zahl von Fällen erfolgt eine sofortige Elektron-/Loch-Rekombination (Desaktivierung), wobei die freiwerdende Energie den Kristall geringfügig aufwärmt (strahlungsloser Übergang). Andererseits besteht die Möglichkeit, daß Elektronen in Haftstellen und das jeweilige korrelierte Loch an Aktivatoren (vgl. Abb. 2) fixiert werden. Je nach der energetischen Tiefe (h) der Potential-Mulde der Elektronen-Haftstellen unter dem Leitungsband können diese durch Licht- bzw. Wärmestrahlung einer radiativen Rekombination (TL) zugeführt werden [8–11].

In Quarz sind z. B. Haftstellen mit der Tiefe $h = 1$ eV bzw. $h = 1,7$ eV bekannt.

Im ersten Fall beträgt die Lebensdauer bei $\vartheta = 20$ °C für Elektronen in dieser Potentialmulde 200 min, oberhalb von 100 °C setzt augenblicklich Rekombination ein.

In der Haftstelle mit der Tiefe $h_2 = 1,7$ eV beträgt dagegen die Lebensdauer des angeregten Zustands $40 \cdot 10^6$ a, augenblickliche Rekombination setzt bei 325 °C ein. Erst bei 500 °C sind in diesem System alle Elektron-/Loch-Paare freigesetzt, d. h. sie tragen bis zu dieser Temperatur zur integralen TL bei.

Auf die umfangreichen Techniken zur Auswertung und Kalibrierung sowie der Ermittlung der archäologischen Dosis im Zuge der archäometrischen Untersuchungen von Sedimenten sowie Artefakten kann hier nicht eingegangen werden, es sei auf die Spezialliteratur [7–9] hingewiesen.

Für Keramik liegt der datierbare Zeitraum bei etwa



Abb. 3: a) Schwarz-violetter Fluorit (Wölsendorf, Obpf.) in Al-Schälchen ($\varnothing = 30$ mm); b) Aufnahme der violetten TL 90 s nach Aufsetzen des Al-Schälchens auf die Heizplatte, $\vartheta = 400$ °C (Aufnahme: A. Brummeisl, $t_8 = 45$ s, 27 DIN/400 ASA)

100–30 000 Jahren, für Minerale können bis zu einigen 100 000 Jahren erreicht werden.

3 Modellexperimente

3.1 Fluorit-Lumineszenz

Violetter Flußspat (Wölsendorf, Obpf.) tritt bedingt durch seine Kristallstruktur oft in Begleitung von Uran-dioxyd (UO_2) auf und zeigt intensive TL.

Zur Demonstration dieser Energiespeicherung zerkleinert man vorsichtig (unter Vermeidung von Reibungswärme) einen größeren Kristall und placiert ein Bruchstück in einem Aluminium-Schälchen (Abb. 3a). Dieses wird nach Adaption des Auges im Dunkeln auf eine heiße (400 °C) Platte eines Magnetrührers gesetzt.

Bei zunehmender Aufheizung des Minerals zeigt sich violette TL (Abb. 3b), welche nach 3 min weitgehend abgeklungen ist.

Das erkaltete Mineral ist bei diesem Vorgang ausgebleicht und zeigt nur mehr blaßgelbe Färbung.

3.2 II/VI-Halbleiter: Zinksulfid

Schirme, welche mit dotiertem Zinksulfid ($\text{ZnS}(\text{Cu})$) beschichtet sind, zeigen nach Exposition im Tageslicht (Anregung, vgl. Abb. 2) eine stark von der Temperatur abhängige Phosphoreszenz. Diese läßt sich modellmäßig als TL beschreiben.

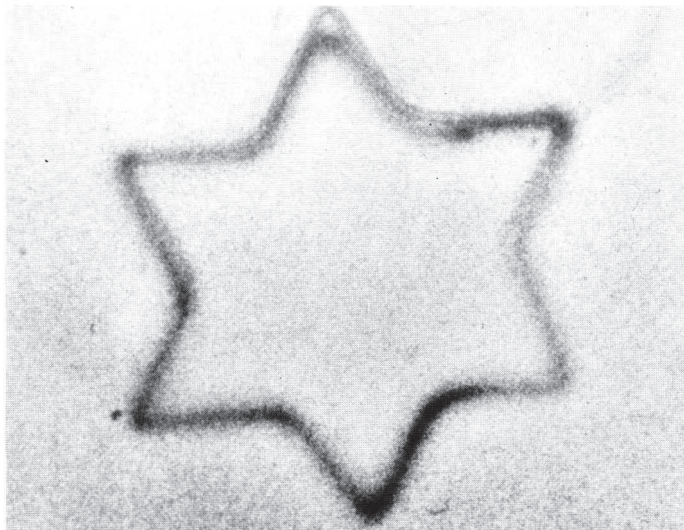


Abb. 4: Thermolumineszenz des II/VI-Halbleiters $\text{ZnS}(\text{Cu})$: 3 min nach Aufpressen (30 s) von heißem Metallstern ($\vartheta = 90^\circ\text{C}$). Die lokale Löschung der gespeicherten TL zeichnet sich deutlich im Grün-/Dunkelkontrast ab. (Aufnahme R. J. Schwankner)

Bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ erfolgt eine radiative Rekombination der Elektron-/Loch-Paare mit geringer Reaktionsrate [12]. Durch Abkühlen (etwa Eintauchen in flüssigen Stickstoff bzw. Kältemischung) kann dieselbe weiter reduziert werden. Andererseits kann durch Aufpressen heißer Gegenstände lokal die gesamte gespeicherte TL schlagartig abgerufen werden.

Abb. 4 zeigt das Resultat einer TL-Löschung; die Reaktionsrate der Rekombination der von der Erwärmung nicht betroffenen Umgebung bleibt unverändert.

Es bleibt in diesem Zusammenhang noch anzumerken, daß dauerleuchtende Leuchtstoffe auf Zinksulfid-Basis durch die Beimengung des niederenergetischen β -Strahlers [^{147}Pm]-Promethium in die Uhrenindustrie Eingang gefunden haben [12].

Wir hoffen, gezeigt zu haben, daß mit Hilfe von einfachen Modellversuchen die Problematik der archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung in ihren Grundlagen zugänglich wird.

Literatur

- [1] N. Riehl (Hrsg.), Einführung in die Lumineszenz. Thiemig, München 1971
- [2] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie I (Praxis Schriftenreihe Chemie, Band 41). Aulis, Köln 1984
- [3] R. Boyle, About a Diamond that shines in the dark. Herrigman, London 1664
- [4] K. Becker und A. Scharmann, Einführung in die Festkörperdosimetrie. Thiemig, München 1975
- [5] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Thermolumineszenz durch Kernstrahlung im Modellexperiment. Praxis (Chemie) 37, 34–36 (1988)
- [6] G. Kirchner, Reportagen aus der alten Welt — Neue Methoden der Archäologie I. Fischer, Frankfurt/Main 1978
- [7] G. A. Wagner und L. Zöller, Thermolumineszenz: Uhr für Artefakte und Sedimente. PhiuZ 18, 1–16 (1987)
- [8] H. Mommsen, Archäometrie. Teubner, Stuttgart 1986
- [9] M. Aitken, Physics and Archeology. Oxford 1974
- [10] R. J. Schwankner, Laseranwendungen in der Experimentalchemie. Hanser, München—Wien 1978
- [11] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Laser-Projektionschemie (Praxis Schriftenreihe Chemie, Band 43). Aulis, Köln 1985
- [12] R. J. Schwankner, M. Eiswirth und H. Venghaus, Luminescent Processes Elucidated by Simple Experiments on ZnS . J. Chem. Educ. 58, 806–809 (1981)

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Chem., FH München, Lothstr. 34, 8000 München 2;
Alexander Brummeisl, AOM, Bayerisches Rotes Kreuz, Strahlenmeßlabor Traunreut, Munastr. 5, 8225 Traunreut