

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Zdeněk Spurný

Nové využití termoluminiscence: datování

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 24 (1979), No. 1, 21--25

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139438>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1979

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# Nové využití termoluminiscence: datování

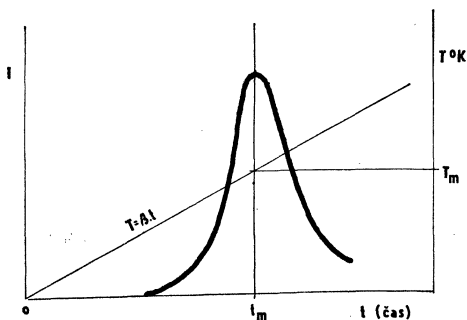
Zdeněk Spurný, Praha

## Úvod

Přes neúplnost fyzikální teorie stává se dnes luminiscence velmi důležitým odvětvím v praxi, zejména v zářivkách a zdrojích studeného světla, v obrazovkách televizorů a elektronických přístrojů, v chemické analýze a v poslední době také např. v dozimetrii ionizujícího záření [1, 2]. V oblasti dozimetrie ionizujícího záření se uplatňuje zejména luminiscence stimulovaná teplem (TL). Od tohoto způsobu využití luminiscence již byl jen krok k další neméně významné aplikaci – termoluminiscenčnímu datování.

Fyzikalizace archeologie, podobně jako některých jiných humanitních věd, je na vzestupů. Stálými členy archeologických výzkumných týmů již nezdá se bývat i fyzici, neboť paleta metod a přístrojů používaných v této oblasti je značně široká: prospekce kovových předmětů se provádí magnetometry, gradiometry a sonory, materiály se analyzují difraktometricky i hmotově spektrometricky, emisní i absorpční spektrometrií, jakož i aktivační analýzou. Dutiny v podzemí a v historických stavbách se hledají gamagraficky a organické látky neutronograficky, atd.

Také přesné stanovení stáří historických předmětů je pro archeologii velmi důležité. Ačkoliv pro tento účel známe celou řadu moderních fyzikálních metod, ne každá je univerzální nebo dokonalá; určitá metoda se vždy hodí jen pro úzký okruh jistých látek a omezený rozsah stáří. Tak např. nejznámější a dosud nejrozšířenější izotopická metoda Libbyho, založená na stanovení koncentrace radionuklidu  $^{14}\text{C}$  v daném předmětu, je zásadně omezena jen na látky organického původu a na rozsah stáří 500–50 000 let. Obě omezení jsou dána principem této metody, který spočívá v předpokladu rovnovážné koncentrace radionuklidu  $^{14}\text{C}$  v ovzduší a dané látce v jejím vegetačním období a exponenciálního úbytku této koncentrace od skončení jejího života, který je termínovaný poločasem 5730 let. Navíc jde o způsob velmi pracný, neboť vyžaduje složité aparaturní vybavení, a je tedy i velmi drahý. Podobně je tomu i s dalšími radiometrickými metodami pro stanovení stáří.



Obr. 1. Termoluminiscenční křivka při lineárním vzestupu teploty  $T = \beta \cdot t$ .

Co mezi archeologickými předměty dlouho unikalo možnosti objektivního stanovení stáří, byla keramika, vypalované stavebniny, porcelán a sklo; vesměs tedy látky, které se nacházejí při vykopávkách velmi často. Teprve však po zvládnutí metody termoluminiscenční dozimetrie (TLD) se stalo i datování těchto látek prakticky možné a ve srovnání se zhora zmíněnými metodami i výhodné: rozsah stanovitelného stáří je zde  $1 - 10^6$  let, přičemž náklady pro získání jednoho data jsou díky menší pracnosti a lacinější aparatuře asi poloviční. Proto je o TL datování velký zájem.

## 1. Podstata metody

Je-li luminiscence definována jako přebytek záření tělesa nad jeho tepelným zářením, nemůže existovat „termoluminiscence“. Tepelná energie může být jen stimulatorem luminiscence, excitující účinek musí být vyvolán jiným druhem energie, např. při excitaci zářením jde o „radiotermoluminiscenci“. V praxi se však nepřesný termín „termoluminiscence“ vžil. Tento jev byl v přírodě znám již velmi dlouho. Vážnější praktické uplatnění však je známo až po 2. světové válce, kdy se fosfor  $\text{CaSO}_4(\text{Mn})$  začal užívat pro detekci ultrafialového záření. V šedesátých letech pak zaznamenal mimořádný rozmach obor TLD, který tohoto jevu teprve plně využil.

Velmi zjednodušeně lze popsat TL metodu takto:

Absorpcí zářivé energie v luminoforu se za dostatečně nízké teploty excitují elektrony z valenční hladiny do elektronových pastí v zakázaném pásu a zde „zamrzají“ do té doby, než je prudkým vyhřátím opět uvolníme; potom se hromadně vracejí a rekombinují s děrovými centry za současné emise světla – vzniká TL. Jak se luminofor postupně prohřívá na stále vyšší teplotu, jeho světelný jas stoupá, až projde maximem, kdy dodávaná tepelná energie odpovídá aktivační energii a dále rychle klesá k nule, neboť zásoba zachycených elektronů se vyčerpává. Záznam jasu luminoforu na čase při konstantní rychlosti vyhřívání se nazývá „TL křivkou“ (Obr. 1); obvykle však luminofor neobsahuje jen jeden typ záchytných hladin, ale celý pás, takže „TL křivka“ má několik maxim. Plocha omezená touto křivkou a souřadnicí  $x$  je mírou koncentrace zachycených elektronů v pastech a ta je dále měrou předchozího ozáření, resp. dávky. Je-li luminofor udržován při stálé teplotě okolí  $T$  ( $^{\circ}\text{K}$ ), je pravděpodobnost úniku elektronů z pastí vyjádřena Arrheniovým vztahem, jehož převratná hodnota je pravděpodobnou délkou života elektronů v dané záchytné hladině:

$$1/p = s^{-1} \cdot e^{E/kT};$$

zde  $E$  je aktivační energie,  $s$  frekvenční faktor a  $k$  Boltzmanova konstanta. Způsobem výpočtu parametrů luminoforu na základě experimentálních dat se zabývala celá řada autorů; u nás např. BOHUN [3]. Pro naše účely stačí dále uvést, že mnoho anorganických luminoforů má hlavní maximum vyhřívací křivky mezi  $200 - 400$   $^{\circ}\text{C}$ , takže jejich aktivační energie ( $E$ ) se pohybuje v řádu jednotek eV a odpovídající délka života zachycených elektronů je mezi  $1 - 10^6$  roky.

## 2. Princip TL datování

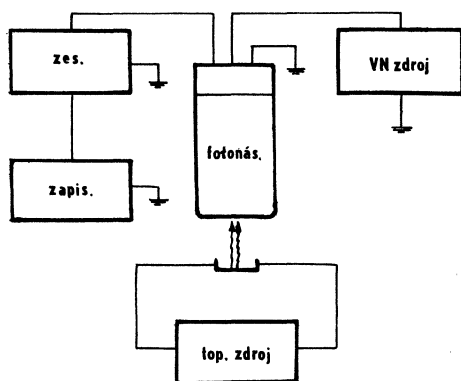
Archeologické vzorky keramiky, stavebnin, skla nebo porcelánu jsou z chemického hlediska křemičitanové povahy. Obsahují tedy zásobu mikrokrystalů schopných radiační excitace s dostatečnou hloubkou elektronových pastí, takže v nich zachycené elektrony setrvávají v „zamrzlém“ stavu i při obvyklé ( $\pm 40^\circ\text{C}$ ) teplotě okolí.

Jako vše v přírodě, tak i v zemi uložený archeologický předmět je permanentně ozařován, a to současně ze 3 přírodních zdrojů: zářením radionuklidů okolní půdy, v níž je uložen, zářením radionuklidů obsažených ve vzorku samém a konečně jistou částí kosmického záření. V půdě a vzorku jsou totiž radionuklidy uranové a thoriové řady a radionuklid  $^{40}\text{K}$ ; kosmické záření se uplatňuje poměrně málo, a to podle hloubky uložení vzorku.

Při zkoumání musíme vyjít z několika předpokladů: v první řadě předpokládáme, že vzorek byl při svém vzniku prudce vyhřát (vypálen) tak, že všechny dříve „zamrzlé“ elektrony zrekombinovaly a vzorek se tak „časově vynuloval“. Kromě toho vycházíme z předpokladu, že vzorek byl všemi uvedenými zdroji ozařován neměnnou dávkovou rychlostí za celé historické období, a konečně předpokládáme, že elektrony se v pastech hromadily lineárně s časem. Množství zachycených elektronů v pastech ( $\Sigma\text{TL}$ ) tedy bude měrou stáří předmětu; stačí jen zjistit roční přírůstek luminiscence ( $\Delta\text{TL}/r$ ), abychom stanovili stáří ( $S_r$ ) jako podíl

$$S_r = \Sigma\text{TL}/\Delta\text{TL} \cdot r^{-1}.$$

Stanovení stáří archeologických předmětů TL metodou tedy vyžaduje tři samostatná experimentální vyšetření: změření celkové termoluminiscence ( $\Sigma\text{TL}$ ), stanovení přírůstku excitovaných elektronů na jednotku absorbované dávky ( $\Delta\text{TL}/\text{Gy}$ )\* a konečně stanovení dávkové rychlosti ozařovaného předmětu ( $\text{Gy}/r$ ), neboť  $\Delta\text{TL}/\text{Gy} \cdot \text{Gy}/r = \Delta\text{TL}/r$ .



Obr. 2. Zjednodušené schéma termoluminimetru.

\* Absorbovaná dávka ionizujícího záření se nyní vyjadřuje v jednotkách grey (Gy), dříve rad;  $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ .

### 3. Termoluminimetr

Oba první údaje ( $\Sigma TL$  a  $\Delta TL/Gy$ ) zjistíme pomocí vhodného termoluminimetru. Tím obvykle bývá komerční, nezřídka však také laboratorní souprava, sestávající v podstatě z vyhřívací a detekční části a jejich příslušenství (obr. 2.). Vyhřívací část tvoří obvykle elektricky vytápěná kovová podložka a detektorem je fotonásobič. Kovová podložka je vytápěna nízkonapětovým transformátorem a fotonásobič je napájen stabilizovaným zdrojem vysokého napětí. Proud z fotonásobiče je dále zesilován a nakonec graficky zaznamenáván. Ve srovnání s dozimetrickými přístroji tohoto druhu jsou na archeologický typ TL-metru kladeny poněkud vyšší nároky, a to zejména na dlouhodobou stabilizaci, zesílení, rychlost vyhřívání, spektrální citlivost a chlazení fotonásobiče.

Část archeologického nálezů se musí dále zpracovat tak, aby byl schopen příslušného měření: asi 5–50 mg látky se zpráškuje ve třecí misce, roztřídí pomocí sít na jednotnou velikost zrn a sedimentuje na vhodnou podložku. S takto zpracovaným vzorkem zaznamenáme nejprve „původní“ TL signál, jehož záznam nám poslouží ke zjištění  $\Sigma TL$ . V dalším cyklu tentýž vzorek podrobíme několikerému kalibračnímu ozáření známou dávkou a opět zaznamenáme TL křivky. Z těchto křivek potom sestrojíme graf dávkové závislosti, z něhož odečteme hodnotu  $\Delta TL/Gy$ .

### 4. Stanovení roční dávkové rychlosti

Nyní nastane nejobtížnější úsek celé práce, totiž stanovení poslední veličiny: Gy/r. Za tím účelem volíme jednu z těchto dvou možností: přímého experimentálního stanovení, nebo výpočtu. Oba způsoby mají své přednosti i nedostatky. První je jednodušší a přesnější: vhodný dozimetr (nejlépe opět TLD) se vloží do vyhloubené dutiny ve vzorku, zatmelí práškem téhož vzorku a uloží na určitou dobu do stejného místa a stejné hloubky archeologického naleziště. Potom se vyhodnotí dávková rychlost Gy/r obvyklým dozimetrickým způsobem. Zásadní potíží tohoto způsobu je zdlouhavost, neboť i při použití velmi citlivého detektoru nezískáme výsledek dříve než asi za jeden rok.

Pro výpočtové stanovení téže veličiny potřebujeme znát řadu dalších pomocných údajů: frakci dávkové rychlosti vyvolané kosmickým zářením (závisí na zeměpisné šířce a nadmořské výšce naleziště, jakož i na hloubce zakopaného předmětu a činí kolem 10 % celkové hodnoty). Dále musíme znát množství a druh radionuklidů v okolí předmětu, vlhkost a brzdnu schopnost (odtud pochází dalších asi 30 % dávky), a konečně, množství a druh radionuklidů ve vzorku samém a brzdné schopnosti vzorku (tato část tvoří 60 % dávky). Teprve potom lze za jistých zjednodušení získat výpočtem potřebný údaj. Tento způsob je rychlejší, neboť chemickou cestou stanovíme vlastně jen koncentraci 3 radionuklidů (U, Th, K), avšak méně přesný.

## 5. Přesnost metody a korekce

Je třeba říci, že úspěch této metody záleží hlavně v přesnosti konečného čísla. Je-li v praxi přijatelná menší přesnost, např. při třídění vzorků různého stáří nebo stanovení pravosti předmětů, nemusíme zmíněné náročné měření provádět; pro tento účel stačí změřit  $\Sigma TL$  nebo se můžeme spokojit s hodnotami přibližnými, které bývají tabelizovány.

Praxe zatím ukazuje, že přesnost absolutní metody není lepší než  $\pm 10\%$ , což při stáří předmětu 2000 let činí  $\pm 200$  let — neboli 400leté období nejistoty, za které se mohou odehrát celé dějiny. V této souvislosti si je třeba uvědomit všechna slabá místa diskutované metody: v první řadě je to předpoklad lineárního vzrůstu zachycených elektronů v čase. Ten bývá často nesplněn a je třeba ho korigovat. Dále to bývá nebezpečí fadingu, tj. spontánního úniku elektronů z pastí i při nezvýšené teplotě vzorku a jeho okolí. Rovněž chyba způsobená nezářivým přechodem elektronů, ke kterému dochází v důsledku prudkého vyhřívání vzorku, se často projeví. Značné chyby může způsobit i neopatrný odběr vzorku z naleziště a jeho další skladování nebo změny vlhkosti v okolí nálezů atd. Všechny tyto potíže zatím nelze překlenout; dosáhnout přesnosti lepší než  $\pm 5\%$  nebude lehký úkol. I tak, z povahy metody vyplývající nejdůležitější předpoklad — zachování stále a relativně nízké teploty po celé historické období — může naši námahu zcela zhatit, např. v případech pozdějších požárů.

## 6. Závěr

TL metoda je nesporným pokrokem na poli datování; jednak rozšiřuje paletu přímo měřitelných látek na velmi žádoucí oblast, která dosud objektivně datovatelná nebyla, jednak poskytuje výjimečně širokou stupnici stáří. Asi za 10 let své existence již plně prokázala svou cenu a přinesla mnoho užitečných dat (viz např. [4]). Metoda absolutního stáří bude vzhledem k velkému zájmu archeologů nepochybně v průběhu dalších let podstatně zpřesněna. Stanovení relativního stáří, které je lacinější a rychlejší a může se uplatnit při třídění, při stanovení pravosti předmětů, v kriminalistice a jinde, je dosud nedoceněno.

Lze si jen přát, aby i u nás, kde jsou vzhledem k velkým zkušenostem v oboru luminescence a dozimetrie pro její pěstování dobré předpoklady, byla co nejdříve zavedena a dodávala i našim archeologům tak žádané a cenné údaje.

## Literatura

- [1] PÁTEK, K.: *Luminescence*. SNTL, Praha 1962.
- [2] SPURNÝ, Z.: *Thermoluminescent Dosimetry*. At. Energy Review 3 (1965) 61.
- [3] BOHUN, A.: *Czech. J. Phys.* B4 (1954) 91.
- [4] AITKEN, M. J. a sp.: *Thermoluminescence Dosimetry in Archaeological Dating*. In: *Topics in Radiation Dosimetry*, ATTIX, F. H. (ed.), Acad. Press, New York 1972, p. 1—78.