

THERMOLUMINESZENZ ALS ENTSCHEIDUNGSHILFE FÜR MUSEEN BEIM ANKAUF VON KERAMISCHEN KUNSTGEGENSTÄNDEN

ERLACH R.
Atominstitut der Österreichischen Universitäten
Lehrkanzel f. Techn. Chemie (Hochschule f. angew. Kunst)

PICHLER B.
Lehrkanzel f. Techn. Chemie (Hochschule f. angew. Kunst)

1. Allgemeines

Die Thermolumineszenz (TL) ist ein Leuchten, das bei der Erwärmung gewisser Festkörper zusätzlich zur Wärmestrahlung auftritt. Die Ursache für dieses Phänomen liegt in der Fähigkeit dieser Festkörper, die beim radioaktiven Zerfall freiwerdende Strahlungsenergie über längere Zeiträume zu speichern. Dies erfolgt durch Einfang von angeregten Elektronen in sogenannte Elektronenhaftstellen - das sind Energieniveaus in der verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband des Festkörpers, die durch Kristallfehler bzw. Verunreinigungen verursacht werden. Die gespeicherte Energie wird beim Erhitzen des Festkörpers wieder freigesetzt, und zwar in Form von sichtbarem Licht, dessen Intensität von der Strahlungsdosis abhängt, die der Festkörper empfangen hat.

Dieser Effekt wird hauptsächlich in der Dosimetrie für die Messung radioaktiver Strahlung eingesetzt, kann jedoch auch zur Überprüfung der Echtheit bzw. Datierung von keramischen Kunstgegenständen verwendet werden. Die in der Keramik enthaltenen Quarzkristalle (Quarz liefert den größten Beitrag zur Thermolumineszenz der Keramik) wirken dabei als Dosimeter für die Strahlung der natürlich vorkommenden radioaktiven Elemente der Uran- und Thoriumzerfallsreihe bzw. Kalium-40.

Das Ereignis, das mittels Thermolumineszenz datiert werden kann, ist das Brennen der Keramik oder genauer die letzte Erwärmung auf Temperaturen von mehr als 400 C.

Beim Brennen der Keramik wird die gesamte im Quarz des Rohstoffes seit seiner Entstehung gespeicherte Energie freigesetzt, die Energiespeicherung beginnt ab diesem Zeitpunkt von Neuem; die TL-Uhr wurde somit auf Null gesetzt.

2. Durchführung von Echtheitstests

Die Anwendung der TL-Methode zur Überprüfung der Echtheit von Keramikgegenständen liefert meist eine klare Aussage, geht es doch in der Regel um die Unterscheidung zwischen einem Alter von mehreren hundert oder tausend Jahren bei echten Stücken und einem Alter von weniger als etwa

100 - 150 Jahren bei modernen Imitationen.

Zur Durchführung eines Echtheitstests muß dem zu überprüfenden Objekt eine kleine Probe entnommen werden. Mit einem Hartmetallbohrer werden ca. 30 - 50 mg Keramikpulver entnommen, wobei die Bohrung nach Möglichkeit so gesetzt wird, daß der Wert des Objekts möglichst wenig beeinträchtigt wird. Die Entnahme sowie sämtliche weiteren Probenmanipulationen erfolgen bei Rotlicht, um das Löschen der TL durch UV-Strahlung zu vermeiden.

2.1 Feinkorntechnik

Die Aufbereitung der entnommenen Keramikprobe erfolgt nach der von ZIMMERMAN beschriebenen Feinkorntechnik /1/. Aus dem Pulver wird durch Sedimentation die Fraktion mit einer Korngröße von 2 - 8 μ m gewonnen und auf mehrere Aluminiumplättchen sedimentiert. Ein Teil dieser Proben wird vor der TL-Messung zusätzlich zur archäologischen Dosis (AD) mit einer bekannten Dosis bestrahlt. Bei der Messung werden die Proben in einer mit Reinststickstoff gespülten Kammer mit einer Heizrate von 20 C/s bis auf 500 C erhitzt, die Intensität des dabei emittierten Lichtes mit einem Photomultiplier registriert und als Funktion der Probentemperatur aufgezeichnet (Abb.1).

Das Verhältnis aus natürlicher TL (entsprechend der archäologischen Dosis) zur künstlichen TL (durch die Bestrahlung mit der bekannten Dosis induziert) gibt Auskunft über die zeitliche Stabilität der TL bzw. ob die natürliche TL durch radioaktive Strahlung induziert wurde und sollte über einen größeren Temperaturbereich ein Plateau bilden (Plateautest). Daraus wird auch die der natürlichen TL entsprechende Dosis (ED) berechnet. Die archäologische Dosis AD ist die Summe aus ED und Intercept I, welches den meist supralinearen Verlauf der Dosischarakteristik im Bereich niedriger Dosiswerte berücksichtigt und aus der Dosischarakteristik ermittelt wird.

2.2 Prädosismethode

Für junge Proben die bei hohen Temperaturen (>250 C) wenig TL emittieren oder bei Proben, die den Plateautest nicht bestehen, kann die Prädosismethode /2/ verwendet werden, die auf einer besonderen Eigenschaft des Quarz beruht. Die Glühkurve von unmittelbar vor der Messung bestrahltem Quarz enthält bei ca. 110 C ein Maximum, das aufgrund seiner kurzen Lebensdauer in der natürlichen Glühkurve von Keramikproben nicht mehr enthalten ist. Dieses Maximum besitzt ein Erinnerungsvermögen für die Strahlungsgeschichte des Quarz, d.h. die Höhe des Maximums infolge einer kleinen Testdosis ist abhängig von der Dosis welche die Probe in ihrer Vergangenheit (Prädosis) erhalten hat. Dieses

Erinnerungsvermögen wird durch eine kurze Erwärmung auf 500 - 600 C ausgelöst. Erhitzen allein, d.h. ohne Prädosierung, bewirkt keinen Anstieg der TL-Empfindlichkeit. Durch mehrmaliges Bestrahlen mit einer bekannten Dosis, Erhitzen auf 500 C und Messung der dadurch bewirkten Empfindlichkeitssteigerung kann auf die archäologische Dosis geschlossen werden (Abb.2).

Eine weitere Standardmethode, die Quarzeinschlußmethode /3/, für die Quarzkörner mit einem Durchmesser von ca. 100 μ m verwendet werden, kann meist nicht angewandt werden, weil die Probenmenge im allgemeinen zu klein ist, um eine ausreichende Menge an Quarzkörnern dieser Größe daraus zu isolieren. Durch Kombination dieser Methode mit der Feinkornmethode könnte aber eine Nachbildung der archäologischen Dosis durch künstliche Bestrahlung (künstliche Alterung im Sinne der TL-Methode) nachgewiesen werden.

2.3 Bestimmung der Dosisleistung

Um die ermittelte archäologische Dosis in Beziehung zum Alter der Keramik setzen zu können muß noch die natürliche Dosisrate bestimmt werden. Diese kann aufgrund der unterschiedlichen Reichweite der einzelnen Strahlenarten in einen internen, aus der Keramik selbst stammenden Anteil durch Alpha- und Betastrahlung, und in einen externen Anteil durch Gammastrahlung aus der Umgebung der Keramik sowie kosmische Strahlung unterteilt werden. Die interne Dosisleistung wird durch Bestimmung des Gehaltes an Uran, Thorium und Kalium der Keramik ermittelt. Der externe Anteil ist bei Objekten, die einem Echtheitstest unterzogen werden meist nicht bestimmbar, weil jede Information über ihre Umgebung in der Vergangenheit fehlt und muß deshalb angenommen werden. Der dabei gemachte Fehler ist im allgemeinen nicht sehr bedeutend, da es, wie bereits gesagt, weniger auf den numerischen Wert des Alters als auf die Unterscheidung alt oder sehr jung ankommt. Für eine genauere Bestimmung des Alters müßte die externe Dosisleistung durch Analyse von Bodenproben oder in situ-Messung ermittelt werden. Zusätzlich müssen einige störende Einflüsse wie Fading, Radonemanation usw. untersucht werden.

3. Ergebnisse von einigen bisher durchgeführten Echtheitstests

Abschließend sollen nun einige ausgewählte Ergebnisse von Echtheitstests, die an der TL-Anlage der Lehrkanzel f. Techn. Chemie (Hochschule f. angew. Kunst) durchgeführt wurden, präsentiert werden. Zu den Ergebnissen ist zu bemerken, daß für die Berechnung des TL-Alters ein mittlerer Wert für die Empfindlichkeit gegenüber Alphastrahlung von $a = 0.14$ angenommen wurde /4/. Die Alphaempfindlichkeit, die aus dem Vergleich der durch eine

bekannte Alphadosis induzierten TL mit der durch eine bekannte Betadosis induzierten TL ermittelt wird, konnte nicht bestimmt werden, da sich die mit der TL-Anlage mitgelieferte Alphastrahlenquelle im Laufe der Zeit als nicht brauchbar herausstellte /5/ und eine andere Alphaquelle derzeit nicht zur Verfügung steht.

Für die externe Gammadosisleistung wurde ein relativ weiter Bereich von möglichen Werten (0.3 - 2.0 mGy/a) angenommen.

Tabelle 1: Ergebnisse von Echtheitstests

Objekt	AD [Gy]	\dot{D}_i [mGy/a]	TL-Alter [a]
1 Steigbügelgef.	10.50	5.06	1490 - 1960
2 Schale	15.80	7.50	1665 - 2025
3 Schale	10.40	5.67	1370 - 1760
4 Steigbügelgef.			
a Boden	13.50	4.98	1935 - 2555
b Steigbügel	12.50	4.79	1840 - 2455
c Ausgußöffnung	< 0.70	3.23	< 160
5 Steigbügelgef.	10.41	4.89	1510 - 2005
6 Schale	13.75	5.48	1835 - 2380
7 Figurine	< 2.90	3.79	< 710
8 zapotek. Keramik	3.73	2.41	845 - 1375
9 - " -	2.86	1.76	760 - 1385
10 - " -	3.33	2.07	820 - 1405
11 - " -	4.91	3.51	890 - 1290
12 - " -	9.17	3.47	1675 - 2430
13 Steigbügelgef.			
a Boden	2.10	1.75	560 - 1020
b Ausguß	0.63	-	
c Hals d. Mannes	0.82	2.84	165 - 260
14 Ban Chiang	11.66	3.14	2270 - 3390
15 - " -	10.54	3.91	1785 - 2505
16 Bronzebuddha	2.30	4.96	330 - 440
17 Stiergefäß	0.45	4.97	65 - 85 < 270
18 Stammes	0.30	2.73	65 - 100 < 240
19 Terrakottakopf	0.36	2.91	70 - 120 < 180

TL-Alter berechnet unter der Annahme:

$$a = 0.14$$

$$\dot{D}_e = 0.3 - 2.0 \text{ mGy/a}$$

Anmerkungen zu Tabelle 1:

Objekt 1 - 7:

Von diesen der Chavin-Kultur (800 - 200 v.Chr.) zugeordneten Gefäßen erwiesen sich sechs als echt. Bei Objekt 7, einer Figurine, bestätigte die TL-Untersuchung die aufgrund von stilistischen Merkmalen geäußerten Zweifel. Der relativ hohe Wert für das maximale TL-Alter (710 a) ist bedingt durch das Auftreten von "unechter TL".

Bei Objekt 4 bestand der Verdacht, daß der Oberteil des Gefäßes eine moderne Ergänzung ist. Es wurde daher an 3 Stellen eine Probe entnommen. Für den Bereich der Ausgußöffnung konnte der Verdacht bestätigt werden.

Objekt 8 -12:

Diese zapotekischen Figuralkeramiken (Abb.3, /6/) aus der Sammlung des Wiener Völkerkundemuseums wurden auf ihre Echtheit überprüft, nachdem bekannt wurde, daß ca. 30% der zapotekischen Bestände des British Museum in London Imitationen sind /7/. Die untersuchten Objekte aus der Wiener Sammlung erwiesen sich als echt.

Objekt 13:

Diesem Steigbügelausgußgefäß, das der Moche-Kultur (200 - 800 n.Chr.) zugeordnet wird, wurden ebenfalls 3 Proben entnommen, da vermutet wurde, daß der obere Teil des Gefäßes eine moderne Ergänzung ist. Die Ergebnisse der TL-Untersuchung bestätigen die Richtigkeit dieser Vermutung (Abb.4, /8/).

Objekt 14, 15:

Die TL-Ergebnisse für diese beiden Gefäße sind konsistent mit der vermuteten Zugehörigkeit zur Ban Chiang-Kultur (2000 - 0 v.Chr., Abb.5).

Objekt 16:

Metallobjekte können mittels Thermolumineszenz nicht direkt datiert werden, weil das Phänomen der TL bei Metallen prinzipiell nicht möglich ist. Gegossene Objekte, wie dieser Bronzebuddha (Abb.6), der aus dem 16.Jhdt. stammen soll, können jedoch auf dem Umweg über einen eventuell vorhandenen Gußkernrest mittels TL datiert werden. Das TL-Ergebnis bei diesem Objekt ist ebenfalls konsistent mit dem vermuteten Alter.

Objekt 17 - 19:

Aus den antiken Brennöfen der Etrusker sollen diese drei Objekte stammen. Die TL-Untersuchungen zeigten jedoch, daß die Objekte höchstwahrschein-

lich erst in diesem Jahrhundert aus einem modernen Brennofen entnommen wurden /9/.

4. Ägyptische Keramik bekannten Alters

Um zu testen wie nahe man mit der für Echtheitstests vereinfachten Prozedur dem tatsächlichen Alter kommen kann, durften wir aus einigen Stücken bekannten Alters der Ägyptischen Sammlung des Kunsthistorischen Museums in Wien Proben entnehmen. Für diese Proben (2, 4, 6) ist in der Tabelle 2 die Abweichung vom archäologischen Alter angegeben. Auch hier wurde $a = 0.14$ angenommen. Für die externe Dosisleistung wurde ein mittlerer Wert von 1.0 mGy/a verwendet. Durch Bestimmung der genauen Werte für a und D_e könnte der Fehler verringert werden. Bei den anderen Proben stimmt das TL-Alter gut mit dem vermuteten Alter überein.

Tabelle 2: Ägyptische Keramik

Objekt	AD [Gy]	\dot{D}_i [mGy/a]	TL-Alter [a]	arch. Alter [a]	Abweichung [%]
1 (A 3069)	8.25±0.45	3.03	2050		
2 (A 849)	4.00±0.50	2.31	1210	1585	- 23.6
3 (Uschebti)	9.10±0.70	2.19	2850		
4 (A 1968)	7.40±0.40	2.52	2100	3145	- 33.2
5 (A 1418)	8.05±0.70	2.56	2255		
6 (Tutmosis 3)	9.90±0.95	2.18	3115	3437	- 9.4

Literatur

- /1/ ZIMMERMAN, D.W., 1971, *Archaeometry* 13(1), 29.
- /2/ FLEMING, S.J., 1973, *Archaeometry* 15(1), 13.
- /3/ FLEMING, S.J., 1970, *Archaeometry* 12(2), 133.
- /4/ FLEMING, S.J., 1979, *TL-techniques in archaeology*, Clarendon Press, Oxford.
- /5/ ERLACH, R., 1984, Diplomarbeit, TU-Wien,
- /6/ ERLACH, R. et al., 1984, *Wr. Ber. Naturwiss. Kunst.* 1, 41.
- /7/ BOWMAN, S.G.E., 1983, in: *Enquete TL-Datierung*, hrsg. v. B. Pichler, A. Vendl und H. Haiden.
- /8/ ERLACH, R. et al., 1984, *Wr. Ber. Naturwiss. Kunst.* 1, 44.
- /9/ ERLACH, R. et al., 1984, *Wr. Ber. Naturwiss. Kunst.* 1, 32.

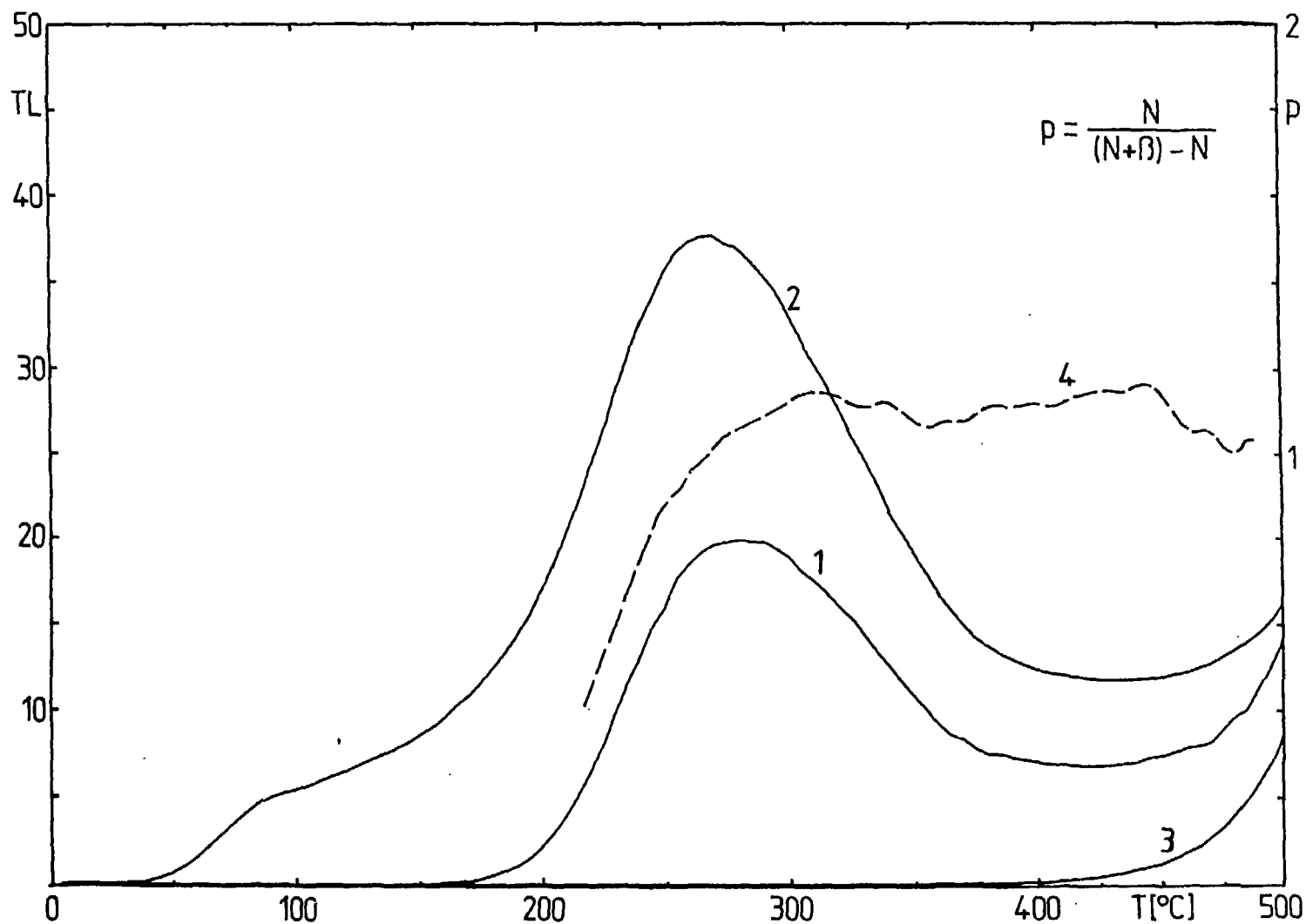


Abb.1: Thermolumineszenz- $\text{Gl} \ddot{u} \text{h}$ kurven f \ddot{u} r Objekt 4 (Probe a), ein Steigb \ddot{u} gelausgu \ddot{b} gef \ddot{a} ß der Chavin-Kultur. 1) Nat \ddot{u} rlische TL, 2) Nat \ddot{u} rlische plus k \ddot{u} nstliche TL (induziert durch 10.5 Gy Beta-Strahlung im Labor), 3) W \ddot{a} rmeabstrahlung der Probe, 4) Plateautest.

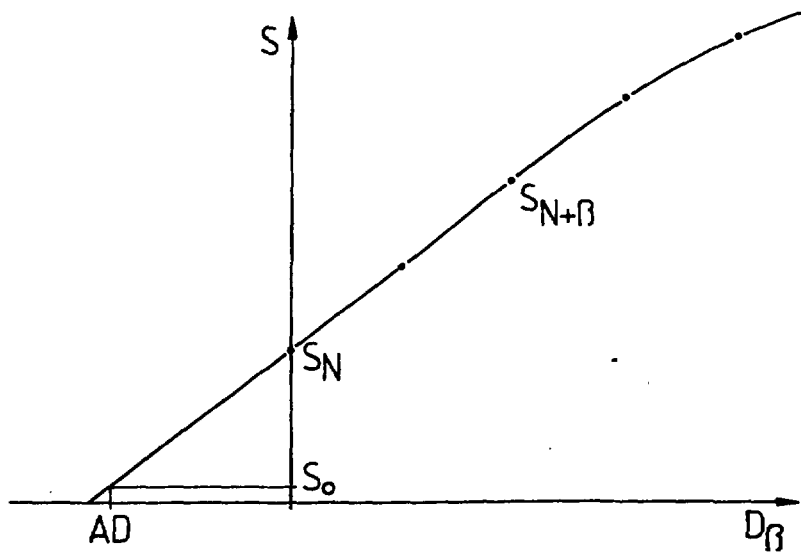
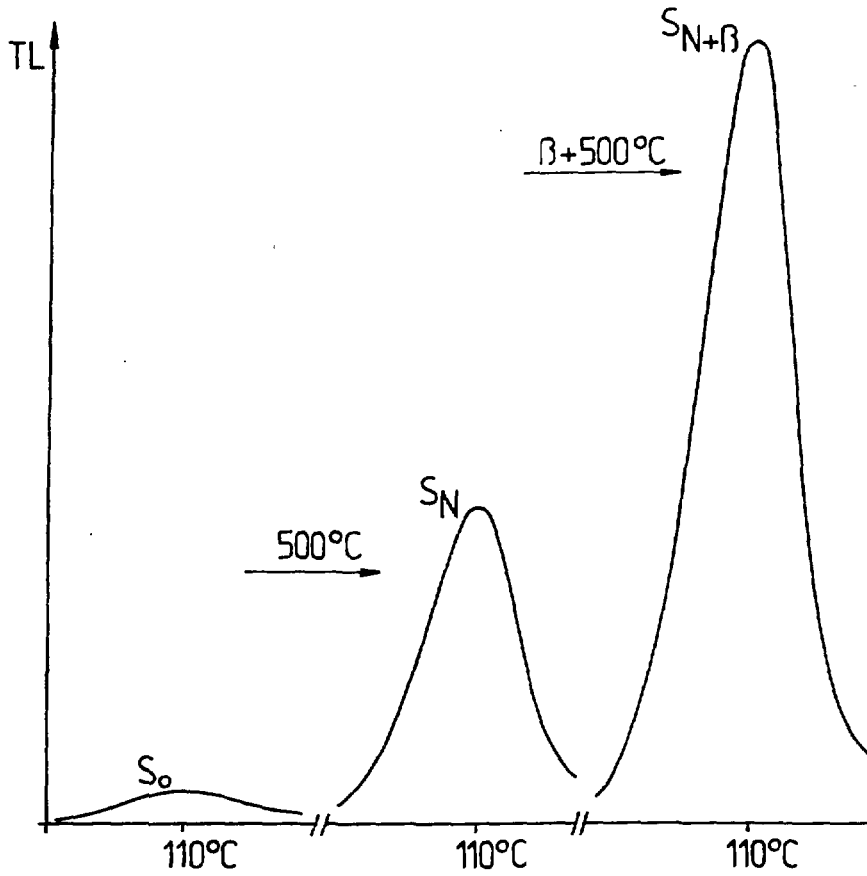


Abb.2: Prinzip der Altersbestimmung mit der Prädosismethode
 $S(0)$, $S(N)$ und $S(N+B)$ repräsentieren jeweils die
Empfindlichkeit des 110°C -Maximums von Quarz gegen-
über einer kleinen Testdosis.



Abb. 3: Zapotek. Figuralkeramik
(Objekt 8)



Abb. 4: Steigbügel aus Fußgefäß
Moche-Kultur (Objekt 13)



Abb. 5: Gefäß, Ban Chiang-Kultur
(Objekt 14)



Abb. 6: Bronzebuddha
(Objekt 16)

Anschrift:

Dipl.Ing.R.Erlach, Dipl.Ing.Dr.B.Pichler
Lehrkanzel für Technische Chemie
Hochschule für angewandte Kunst in Wien
Oskar Kokoschka Platz 2, A - 1010 Wien,
Tel: 73-42-43, 72-21-91-2882, 75-75-64-2882