

## **Lumineszenzautoradiografie an Kieselkeramiken**

Gottfried Boden, AdW der DDR, Zentralinstitut für Kernforschung Rossendorf, Dresden

### **Zusammenfassung**

Mit Hilfe der Lumineszenzautoradiografie (Bestrahlung der Probe mit ionisierender Strahlung, Anregung der Quarzbestandteile zur Lumineszenz bei Raumtemperatur, lokale Registrierung der Lumineszenzintensität) wurden Untersuchungen an Kieselkeramiken durchgeführt. Dabei wurden deutliche Unterschiede in der Anordnung und Verteilung der Quarzkörner zwischen 3000 Jahre alten Fundstücken und neuzeitlichen Fälschungen beobachtet. Die Ergebnisse erlauben Rückschlüsse auf die Herstellungstechnologie der Kieselkeramiken.

### **Abstract**

By means of luminescence autoradiography (irradiation of the sample by ionizing radiation, excitation of the quartz ingredients to the luminescence, local registration of the luminescences intensity) silica ceramics have been investigated. Thereby distinct differences at the order and the distribution of the quartz grains have been demonstrated between the 3000 years old finds and the present falsifications. Results allow conclusions to the technology of the production of silica ceramics.

## Einleitung

Die Methode der Thermolumineszenzaltersbestimmung an Ton- und Keramikgegenständen wurde ausführlich in der Literatur beschrieben (1—8). Mit dieser Methode sind bereits gute Ergebnisse hinsichtlich der Datierung und des Echtheitsnachweises von archäologischen Gegenständen erzielt worden. Sie ist jedoch relativ stark von bestimmten Randbedingungen wie größere Anzahl Eichproben, Zusammensetzung der Proben, Zerkleinerung der Proben und Isolierung der Quarzkörper abhängig und sollte daher im allgemeinen durch andere Meßmethoden ergänzt werden. Als zusätzliche Methode bei Echtheitsüberprüfungen von archäologischen Keramiken und Tongegenständen eignet sich die Lumineszenzautoradiografie.

## Prinzip der Methode

Die Methode der Lumineszenzradiografie beruht darauf, daß die zu untersuchenden Materialien mit ionisierender Strahlung wie  $\alpha$ -,  $\beta$ -, Elektronen- oder Röntgenstrahlen bestrahlt und dadurch zu einer Lumineszenzemission angeregt werden. Findet die Lumineszenzabstrahlung bereits bei Raumtemperatur statt, können fotografische und autoradiografische Materialien auf Silberhalogenidbasis zur lokalen Registrierung der Lumineszenzintensität verwendet werden. Dazu werden die bestrahlten Gegenstände in engen Kontakt mit den entsprechenden Fotomaterialien gebracht und je nach der Intensität der Lumineszenzbestrahlung einige Minuten bis Tage kontaktiert. Durch die Lumineszenzstrahlung wird das Fotomaterial geschwärzt, und aus der Schwärzungsverteilung lassen sich dann Rückschlüsse über Zusammensetzung, Aufbau und Struktur der je-

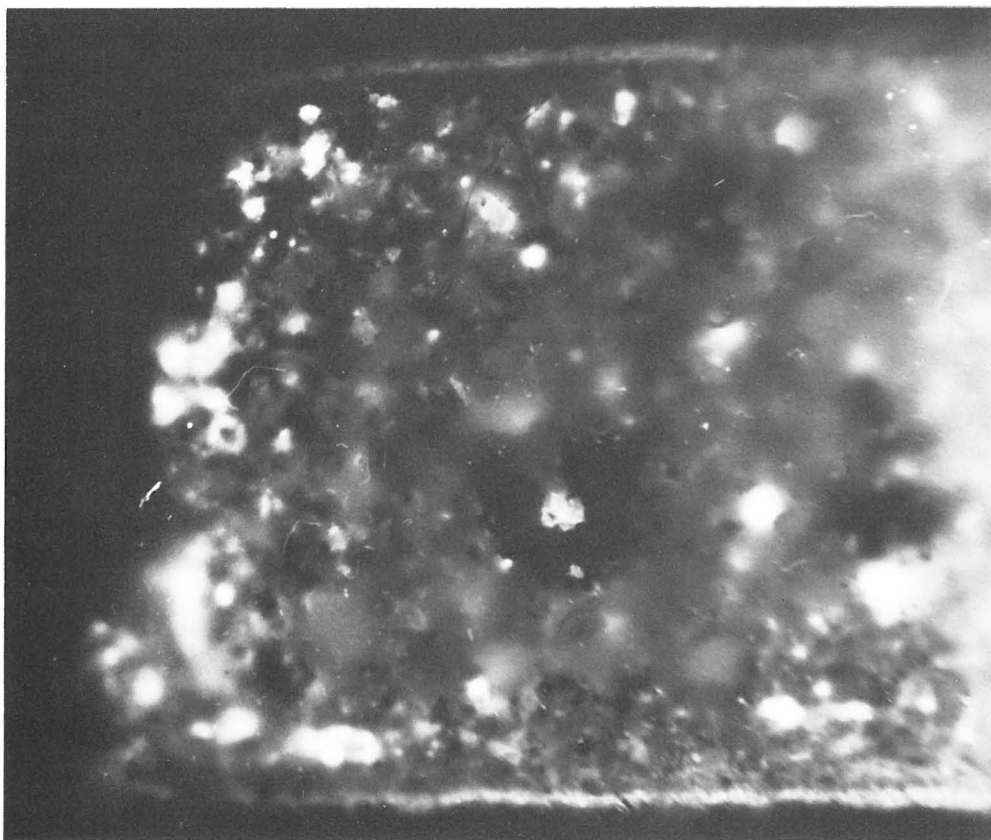


Abb. 1: Lumineszenzautoradiografie einer ca. 3000 Jahre alten Kieselkeramik (Anschliff). Vergrößerung ca. 10fach

weiligen Probe ziehen. Die Methode der Lumineszenzautoradiografie ist bisher vor allem an amorphen und kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen wie Kieselgläsern, Quarzen und Quarzvarietäten erprobt und angewendet worden (9—11).

Da Quarz Bestandteil nahezu aller Keramiken und Tongegenstände ist, läßt sich die lumineszenzautoradiografische Methode zur Bestimmung der Verteilung der Quarzkörner in diesen Gegenständen heranziehen. Die Autoradiografien geben dann Hinweise über Lage, Agglomeration sowie Habitus der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen und damit über die Herstellungsweise des entsprechenden Gegenstandes.

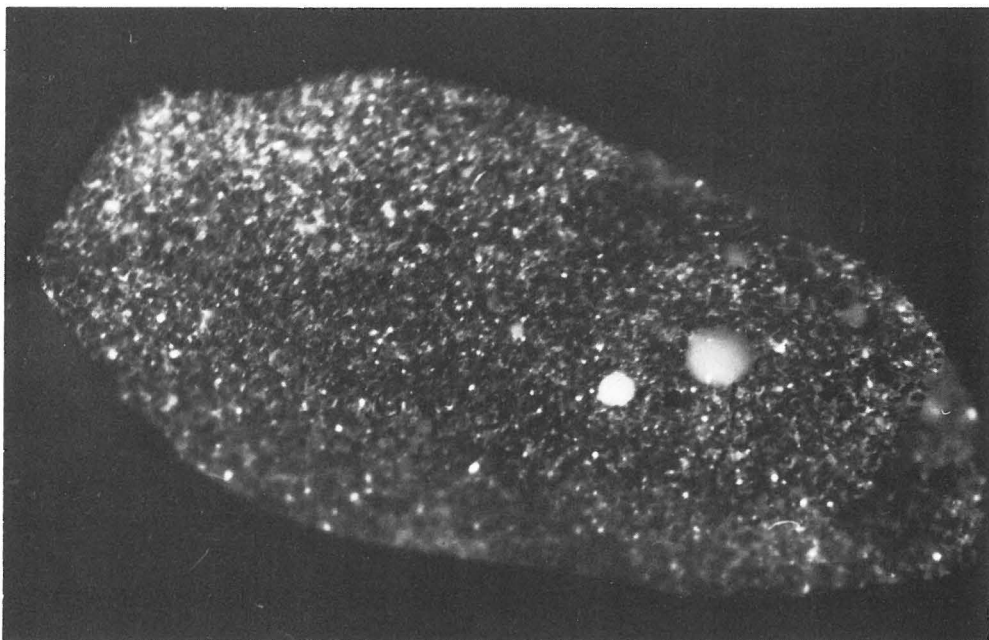


Abb. 2: Lumineszenzautoradiografie einer neuzeitlichen Fälschung (Anschliff). Vergrößerung ca. 10fach

### Untersuchung von Kieselkeramiken

Kieselkeramiken (Ägyptische Fayencen) gehören zu den ältesten glasartigen Gegenständen. Daher ist es nicht verwunderlich, daß immer wieder Falsifikate in Umlauf gebracht und angeboten werden. Die Kieselkeramiken bestehen zu 90—96 % aus  $\text{SiO}_2$ , wobei die einzelnen Quarzsandkörner meist über glasbildende silikatische Bindemittel zusammengesintert wurden, ohne daß es dabei zu einem Schmelzen der Quarzkörner kam. Die Temperaturen zur Herstellung der Kieselkeramiken betragen somit weit unter  $1750^\circ\text{C}$ , wahrscheinlich um  $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$  (12).

Für die Untersuchungen wurde eine ca. 3000 Jahre alte Kieselkeramik und eine diesbezügliche neuzeitliche Fälschung ausgewählt.

Für die Bereitstellung der Proben danke ich Herrn Prof. Dr. K. Kühne vom Zentralinstitut für Anorganische Chemie der AdW der DDR.

Aus den jeweiligen Gegenständen wurden ca. 2mm dicke Proben herausgeschnitten und angeschliffen. Zum Teil erfolgte eine Einbettung der Proben in nichtlumineszierendes Kunstharz. Die Proben wurden dann senkrecht zur Oberfläche mit Röntgenstrahlen (Röntgengrobstrukturanlage M 200 vom VEB Trafo- und Röntgenwerk Dresden, 190 kV Beschleunigungsspannung, 20 mA Primärstromstärke, Strahlendosis 1000 Gy, Dosisleistung 10 Gy/min) bestrahlt. Unmittelbar nach der Bestrahlung erfolgte die Kontaktierung der Proben mit uv-sensibilisierten Photo-

platten vom Typ UV-2 (VEB Fotochemisches Kombinat ORWO Wolfen). Die Kontaktierungszeit betrug 24 h. Jede Probe kann beliebig oft untersucht werden.

In den Bildern 1 und 2 sind die Lumineszenzautoradiografien von Anschliffen einer ca. 3000 Jahre alten Kieselkeramik und einer diesbezüglichen neuzeitlichen Fälschung gegenübergestellt. Die archäologisch wertvolle Probe (Bild 1) zeigt eine sehr inhomogene Verteilung der einzelnen Quarzkörner, die offenbar mit einer einfachen noch unzulänglichen Technologie zusammengesintert wurden. Die Quarzkörner selbst weisen eine recht unterschiedliche Korngrößenverteilung auf und sind ungleichmäßig über die glasige Bindemittelschicht verbunden. Es gelang bei dieser Probe nicht, einen einwandfrei ebenen Schliff herzustellen, da immer wieder einzelne Quarzkörnchen aus dem Verband ausbrachen. Hieraus resultiert auch die stellenweise unscharfe Abbildung, da an diesen Stellen der vollständige Kontakt Probe — Photoplatte fehlte.

Die neuzeitliche Fälschung (Bild 2) hingegen zeigt eine gleichmäßige und gleichartige Verteilung der einzelnen Quarzkörner. Die Einbettung in die Bindemittelmatrix erfolgte homogen. Einzelne Hohlräume — wahrscheinlich durch Luft- oder Gasblasen gebildet — sind als helle Kreise zu erkennen. Das Bild einer gleichmäßigen Lumineszenzverteilung weist auf eine — möglicherweise serienmäßige — Herstellung der Fälsifikate aus gleichmäßigem Ausgangsrohstoff bei hinreichend guten Sinterbedingungen hin.

### Schlußfolgerung

Mit Hilfe der Lumineszenzautoradiografie lassen sich an quarzhaltigen Gegenständen auf relativ einfache Weise Aussagen zur Verteilung der Quarzkörner und damit indirekt zum Herstellungsprozeß machen. Damit kann in Form ergänzender Untersuchungen zu anderen Methoden ein Beitrag zum Echtheitsnachweis alter Keramiken geleistet werden. Sind auf den Keramikgegenständen keine farbigen Glasuren oder Überzüge, die im allgemeinen lumineszenzundurchlässig sind, vorhanden, kann das autoradiografische Filmmaterial direkt um den Gegenstand gewickelt, bzw. auf diesen als Emulsion aufgetragen werden (Stripping- bzw. Dippingtechnik). Dann entfällt das Zerteilen der Proben, und die Methode arbeitet zerstörungsfrei.

### Literatur

- 1 M. J. Aitken, M. S. Tite, J. Reid, *Archaeometry* **6** (1964)
- 2 M. J. Aitken, M. S. Tite, J. Reid, *Nature* **202**, 1032 (1964)
- 3 M. J. Aitken, *Thermoluminescence of Geological Materials*
- 4 Academic Press London, New York 1968
- 5 S. J. Fleming, *Archaeometry* **12**, 133 (1970)
- 6 D. W. Zimmermann, *Archaeometry* **13**, 29 (1971)
- 7 J. W. Michels, *Dating Methods in Archaeology Seminar Press New York, London* 1973
- 8 G. A. Wagner, *Naturwiss.* **67**, 216 (1980)
- 9 G. Boden, W. Nowak, *Silikattechn.* **28**, 166 (1977)
- 10 G. Boden, *Isotopenpraxis* **15**, 210 (1979)
- 11 G. Boden, H.-J. Blankenburg, B. Eichler, *Chemie der Erde* **40**, (1981) im Druck
- 12 K. Kühne, *Wissenschaft und Fortschritt* **23**, 182 (1973)