

Ludwig Zöller und Christoph Schmidt

# LUMINESZENZDATIERUNG BRAUCHT LOW LEVEL-RADIOCHEMIE

## MOTIVATION

Einige nichtleitende Festkörper senden bei Erhitzen zusätzlich zur Planck'schen Wärmestrahlung Licht aus. Dieses ‚kalte Leuchten‘, Lumineszenz genannt, setzt eine vorherige externe Energiezufuhr, z.B. durch ionisierende Strahlung, voraus. Seit etwa 60 Jahren wird die Eigenschaft von bestimmten Mineralen wie Quarzen und Feldspäten, diese Energie längerfristig zu speichern, genutzt um Gesteine und Artefakte zu datieren. Die Lumineszenzdatierung hat sich aufgrund ihres breiten Anwendungsspektrums zu einer der wichtigsten chronometrischen Verfahren in den Quartärwissenschaften und der Archäologie etabliert.

## WAS IST LUMINESZENZ, WODURCH ENTSTEHT SIE?

Lumineszenz leitet sich vom lateinischen Wort *lumen* (Licht) bzw. dem zugehörigen Verb *luminescere* (leuchten) ab. Im Folgenden ist vom sogenannten „Kalten Leuchten“ die Rede, d.h. ein Leuchten eines elektrisch nichtleitenden Körpers, welches nicht durch seine Schwarzkörperstrahlung (Planck'sche Strahlung) hervorgerufen wird, sondern seine Energie zur Emission von Photonen größtenteils oder völlig aus anderen Quellen bezieht. Das ist der entscheidende Unterschied zum „Heißen Leuchten“ z.B. der Sonne. Das „Kalte Leuchten“, also diejenige Lumineszenz, von der im weiteren Verlauf im Zusammenhang mit Altersbestimmung die Rede ist, tritt als elektromagnetische Strahlung im Bereich des sichtbaren Lichtes (genauer gesagt von IR-A bis UV-A) bei Temperaturen unterhalb des Glühens, bei Raumtemperatur oder sogar bei sehr eisigen Temperaturen auf.

Es werden zahlreiche Arten von Lumineszenz unterschieden, wobei terminologisch die Bezeichnungen und Abgrenzungen nicht immer klar, teilweise gar verwirrend sind. Als Beispiel sei der Begriff „Radiolumineszenz“ angeführt. Der Wortteil „Radio“ steht dafür, dass diese Art der Lumineszenz etwas mit Radioaktivität zu tun hat, genauer mit ionisierender Strahlung (einschließlich Röntgenstrahlung und Höhenstrahlung als hochenergetische Sekundärstrahlung kosmischer Strahlung). Die Dosis ionisierender Strahlung wird in der Einheit Gray [Gy] gemessen mit  $1\text{Gy}=1\text{J}/\text{kg}$ . Der irreführende Begriff „radioak-

tive Strahlung“ für  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung wird hier vermieden, weil nicht die Strahlung selbst radioaktiv ist, sondern die Radioelemente bzw. -isotope von denen die Strahlung stammt. „Radiolumineszenz“ wurde und wird aber unkorrekt für das Phänomen der Radiofluoreszenz gebraucht. Je nach der Zeitdauer zwischen der Anregung (s.u.) und der Emission eines Photons ist nämlich zu unterscheiden zwischen der Fluoreszenz (sehr kurzes Nachleuchten, meist  $< 10^{-6}$  s als unmittelbare Folge und Begleiterscheinung der Anregung), der Phosphoreszenz (längeres Nachleuchten von mindestens  $10^{-3}$  s nach der Anregung) und der Lumineszenz. Bei den zur Datierung geeigneten Arten von Lumineszenz wird das „Kalte Leuchten“ durch eine Stimulation hervorgerufen, die u.U. über lange geologische Zeiträume in metastabilen Zuständen gespeicherte Anregungsenergie über die Abregung freisetzt. Die Anregung erfolgte durch natürliche oder auch künstliche ionisierende Strahlung, weshalb hier der Begriff Radiolumineszenz korrekt erscheint sofern die Arten der Lumineszenz nach ihrer Anregung unterschieden werden. Eine Ausnahme bildet die erst in jüngerer Zeit für Datierungen genutzte Radiofluoreszenz von Feldspäten (s.u.). Hierbei wird das während der ionisierenden Bestrahlung erzeugte Lichtsignal gemessen.

Teilweise erfolgt die Benennung der Arten von Lumineszenz aber nicht ganz konsequent auch nach der Stimulation. Die wichtigsten Arten der Lumineszenz sind danach:

- Thermisch Stimulierte Lumineszenz, Thermolumineszenz (TL): Die Stimulation erfolgt durch Erhitzen der Probe bis max.  $500^\circ\text{C}$ , seltener bis  $700^\circ\text{C}$ ;
- Optisch Stimulierte Lumineszenz (OSL): Stimulation erfolgt durch Photonen (früher von einem Laser, heute meist von Laserdioden) mit größerer Wellenlänge (= geringere Energie) als die detektierte Lumineszenz. Weitere Differenzierung erfolgt nach der Wellenlänge (Farbe) des Stimulationslichtes, inklusive IRSL;
- Chemilumineszenz (auch Chemolumineszenz): Anregung durch eine chemische Reaktion;
- Biolumineszenz: Anregung durch eine chemische Reaktion in lebenden Organismen;
- Kathodolumineszenz: Anregung durch Beschuss mit Elektronen, z.B. einer Kathodenstrahlröhre;
- Tribolumineszenz: Anregung aber auch Stimulation durch Reibung, Auseinanderreißen und ähnliche mechanische Prozesse.

Eine umfangreiche Monographie unter dem Titel „A History of Luminescence“ [Harvey 1957 berichtet über zahlreiche weitere Arten von Lumineszenz. Im Folgenden werden hier vorrangig

Prof. Dr. Ludwig Zöller<sup>1</sup> und Dr. Christoph Schmidt<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl Geomorphologie, Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth, Germany

<sup>2</sup> University of Lausanne, Institute of Earth Surface Dynamics,

Géopolis, 1015 Lausanne, Switzerland

E-Mail: ludwig.zoeller@uni-bayreuth.de

E-Mail: christoph.schmidt@uni-bayreuth.de

Aspekte der TL und der OSL unter dem Gesichtspunkt der Datierung betrachtet.

### IONISIERENDE STRALUNG UND LUMINESZENZ, ANREGUNG

Um das Phänomen der Lumineszenz für Datierungen nutzen zu können, müssen ungepaarte Elektronen über einen ausreichend langen Zeitraum – mindestens die 10-fache Dauer des Datierungszeitraums – in einem metastabilen Zustand in so genannten Elektronenfallen verweilen können, in denen sie eingefangen sind. In diese Fallen geraten die ungepaarten Elektronen durch Anregung. Darum spricht man auch von „Trapped Electron Dating“, was auch für die verwandte Methode der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) zutrifft. Die durchschnittliche Verweildauer eines Elektrons in einer Falle hängt, abgesehen von weiteren Faktoren, maßgeblich von der Lagerungstemperatur der Probe ab. Bei Feldspäten und Quarzen, den beiden häufigsten Mineralen der Erdkruste, kann die mittlere Verweildauer bei typischen Jahrestemperaturen der Mittelbreiten bis zu einigen Millionen Jahren erreichen. Um bei elektrisch nicht-leitenden Festkörpern (Isolatoren) im Normalzustand gepaarte Elektronen auseinanderzureißen, d.h. ein Molekül zu ionisieren, bedarf es energiereicher Strahlung, deren Energie bei der Wechselwirkung mit der Materie des Festkörpers von diesem ganz oder teilweise absorbiert wird. In natürlichen Gesteinen kommen drei Strahlungsarten vor, die ionisierende Wirkung haben: Alpha-Strahlung ( $^4\text{He}$ -Radikale, die mit hoher Energie bis über 6 MeV aus dem Kern katapultiert werden), Beta-Strahlung (beschleunigte Elektronen oder Positronen, die bei einer Kernumwandlung mit Primärenergien von einigen hundert keV bis wenigen MeV entstehen), und Gamma-Strahlung, energiereiche elektromagnetische Strahlung mit Quantenenergien von 46 keV bis 2,62 MeV. Hinzu kommt die noch energiereichere Höhenstrahlung als Sekundärstrahlung der kosmischen Strahlung. Die in der Natur relevante Energie ionisierender Strahlung ergibt sich fast ausschließlich

aus  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung der radioaktiven Zerfälle der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen sowie von  $^{40}\text{K}$ ; ein kleiner Beitrag des schwachen Betastrahlers  $^{87}\text{Rb}$  wird in der Praxis über das relativ konstante K/Rb-Verhältnis eingerechnet. Der Beitrag der Höhenstrahlung liegt nur in Ausnahmefällen über 5%.

Aufgrund der extrem langen Halbwertszeiten der relevanten primordialen Mutternuklide  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$ , sowie der Radioisotope  $^{40}\text{K}$  und  $^{87}\text{Rb}$  kann idealerweise von einer nahezu konstanten Rate der Energie ionisierender Strahlung, die während des Datierungszeitraumes auf eine Probe einwirkt, ausgegangen werden. Seit der letzten Nullstellung des Systems (d.h. der datierbare Zeitpunkt) werden die Fallen also gemäß einer exponentiellen Sättigungsfunktion ständig aufgefüllt, auch wenn ein gewisser Anteil aufgrund der mittleren Verweildauer im metastabilen Zustand im gleichen Zeitraum wieder entleert wird.

### STIMULATION

Um die im metastabilen Zustand befindlichen Elektronen vollständig aus den Fallen zu entleeren, bedarf es also einer zusätzlichen Stimulationsenergie (s.o.). Nur so ist eine Messung des im Datierungszeitraum akkumulierten TL- bzw. OSL-Signals als Voraussetzung für eine Datierung möglich. Das Signal wird dabei gelöscht. Für die Datierungspraxis sind heute in erster Linie die thermische und die optische Stimulation bedeutend. Bei der Radiofluoreszenz-Datierung liegt ein Sonderfall vor, da „Stimulation“ gleich Anregung ist.

### DAS ENERGIE- BÄNDERMODELL

Die Abb. 1 verdeutlicht nicht nur die Lumineszenz von Quarzkörnern, die zuvor ionisierender Bestrahlung ausgesetzt waren, sondern auch Lumineszenz in verschiedenen Wellenlängen (Farben, hier rot und blau).

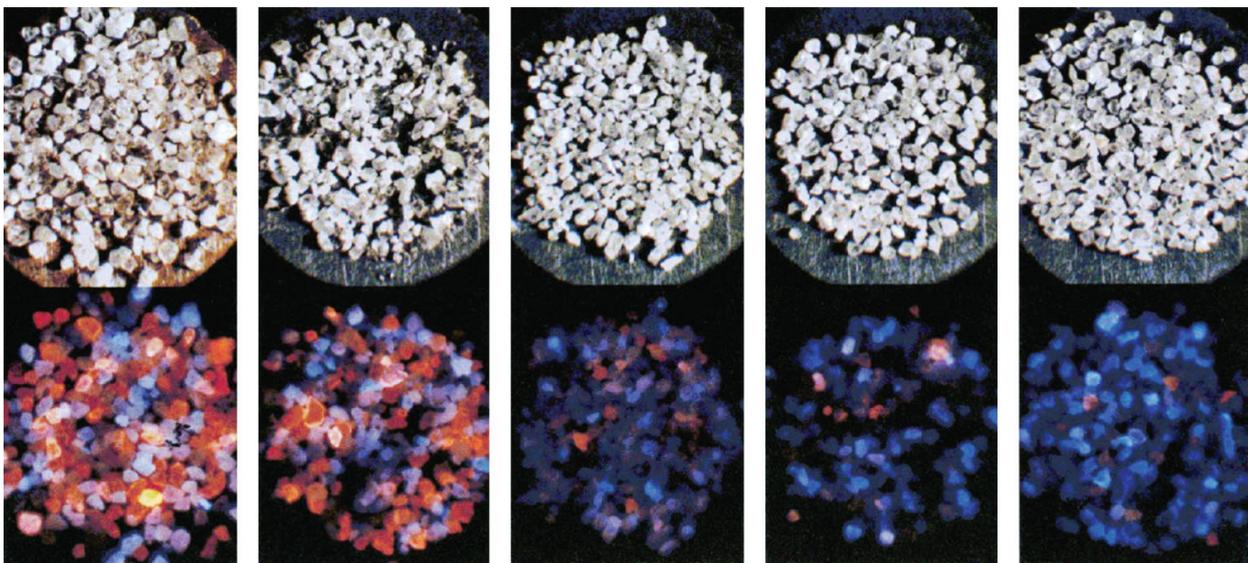
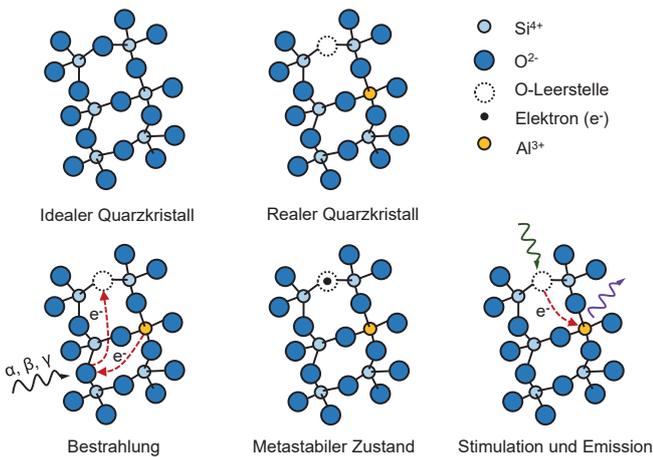


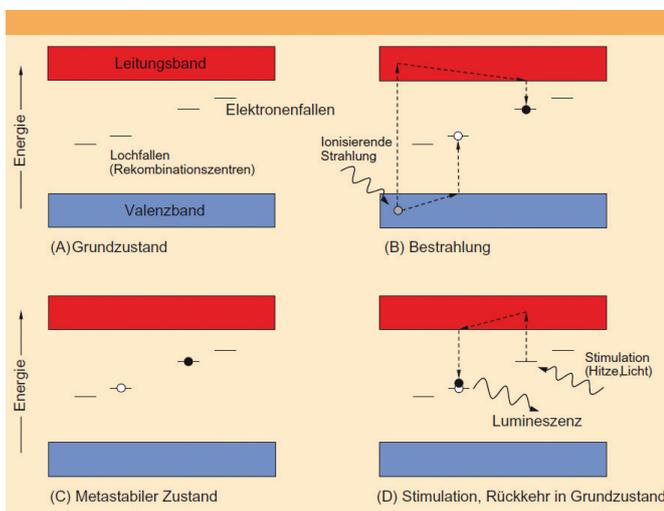
Abb. 1: Thermolumineszenz von Quarzkörnern: Blaue und rote Thermolumineszenz (TL) unterschiedlicher Quarzproben der Sandkornfraktion, aufgenommen mit einer hochsensitiven Kamera (Untere Zeile). Die obere Zeile zeigt die Quarzkörner verschiedener Proben auf Probenträgern von ca. 10 mm Durchmesser unter Tageslicht. Die meisten Körner der beiden linken Proben emittieren rote Lumineszenz, während die drei rechten Proben fast ausschließlich blau leuchten. [Aus Schmidt & Zöller 2016, nach T. Hashimoto, A. Koyanagi, K. Yokosaka, Y. Hayashi und T. Sotobayashi, *Geochem. J.* 1986, 20, 111.]

Die metastabilen Zustände sind an Störstellen im Kristallgitter gebunden, wie Fremdatome, Leerstellen, Zwischengitteratome oder Gitterversatz. Ist beispielsweise im Quarzkristallgitter anstelle eines  $\text{Si}^{4+}$ -Ions ein  $\text{Al}^{3+}$ -Ion eingebaut, kommt es zu einem positiven Ladungsdefizit, bei Fehlen eines  $\text{O}^{2-}$ -Ions entsprechend zu einem negativen Ladungsdefizit. Diese Störstellen fungieren als Potentialmulden und können freie Ladungsträger im Kristallgitter einfangen (Abbildung 2). Reale Kristalle sind nie ganz rein, sondern enthalten Störstellen. Fremdatome wie Al im  $\text{SiO}_4$ -Gitter des gewählten Beispiels treten in natürlichen Kristallen aber im Allgemeinen so selten auf, dass sie mit herkömmlichen chemischen Methoden nicht quantifizierbar sind, sondern allenfalls mit massenspektrometrischen wie AMS.

Zur Veranschaulichung dieser Prozesse bei elektrischen Isolatoren wie Quarzen, Feldspäten und vielen anderen Mineralen wird meist das Energie-Bänder-Modell herangezogen, in dem die Störstellen Elektronenzustände im eigentlich „verbotenen Bereich“ der Bandlücke zwischen Valenzband und Leitungs-



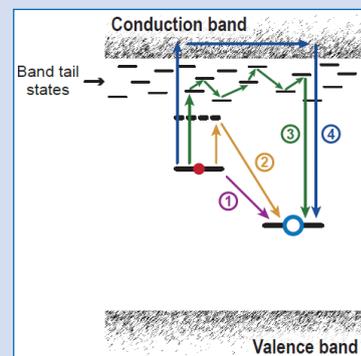
**Abb. 2:** Die in realen Quarzen auftretenden Fehlstellen und Substitutionsatome wirken für freie Ladungsträger als Fallen, in denen sie über geologische Zeiträume gespeichert werden können. Durch externe Stimulation befreite Ladungsträger senden bei der Rückkehr in den Grundzustand Licht (Lumineszenz) aus, dessen Intensität ein Maß für die Zeit seit Beginn der Speicherung darstellt. [Aus Schmidt & Zöller 2016]



**Abb. 3:** Das Energie-Bändermodell als Abstrahierung der in Abb. 2 dargestellten Prozesse. [Aus Schmidt & Zöller 2016].

**BOX 1**

Das in Abbildung 3 dargestellte Bändermodell ist eine vereinfachte Abstraktion, welche im Zuge der Entdeckung und Erforschung neuartiger Phänomene der Lumineszenz weiterentwickelt wurde in Bezug auf weitere Energieniveaus in der „verbotenen Zone“ und mögliche Übergänge von ungepaarten Elektronen. Als ausschlaggebend für die Langzeitstabilität von Elektronenfallen gilt ihr energetischer Abstand von der Unterkante des Leitungsbandes oder anders gesagt, die zur Anhebung des Elektrons auf das Leitungsband erforderliche Aktivierungsenergie. Diese sollte für Datierungsanwendungen  $>1,45$  eV betragen, vorausgesetzt, dass – vor allem bei Feldspäten – energetische Zwischenniveaus (wie „band tail states“) oder Deformationen der Energieniveaus nicht zu Komplikationen führen (Abbildung 4). Neben der thermischen Stabilität ist aber bei der Datierung von Sedimenten auch die unterschiedliche optische Empfindlichkeit der Elektronenfallen bedeutend. Ideal ist für Quarz z.B. der so genannte „325°C-Peak“ (d.h. bei TL-Messung mit Aufheizrate 5K/s erscheint er bei 325°C), dessen zugehörige Elektronenfälle auch besonders für die Lumineszenz-Emission im UV-A (ca. 380 nm) hohe Empfindlichkeit gegenüber Sonnenlicht aufweist. Nach der Entdeckung dieses günstigen Zusammenhangs [z.B. Prescott & Purvinskis 1991] stellte sich immer klarer heraus, dass dieser Fallentyp auch maßgeblich für die äußerst lichtempfindliche OSL-Emission von Quarz ist. Die Untersuchung der Eigenschaften der positiven Löcher (Lumineszenz-Zentren) gestaltet sich viel schwieriger. Ein bedeutender methodischer Fortschritt wurde durch die Entwicklung der CCD-Kamera-basierten, hochauflösenden TL/OSL-Spektrometrie erreicht [Rieser et al. 1994]. Aktuelle Forschungen betreffen den Hochdosisbereich (etliche tausend Gy) [Schmidt & Woda 2019] und im Nanosekundenbereich gepulste OSL-Messungen [Schmidt et al. 2019] mit dem Ziel vertiefter Kenntnisse über die Lumineszenz-Zentren, über die aber noch großer Forschungsbedarf besteht.



**Abb. 4:** Vereinfachtes schematisches Modell von Energiebändern in Feldspat-Mineralen, mögliche Übergangspfade [nach Kolb 2017, S. 37, Ausschnitt]. 1) Untertunneln („Tunnelling“) vom Grundzustand der Falle zu einem nahegelegenen Rekombinationszentrum; 2) Untertunneln von einem angeregten Zustand der Falle aus; 3) Thermisch unterstütztes Springen („Hopping“) von Elektronen durch einen Schweiß („Band tail“) von angeregten Energieniveaus unterhalb des Leitungsbandes bis hin zu entfernten Rekombinationszentren; 4) Rekombination über das Leitungsband infolge starker optischer (grün, blau) oder thermischer Stimulation (entsprechend Prozess D in Abb. 3).

band definieren (Abbildung 43. Der Ionisierung entspricht in diesem Bild ein Anheben des Elektrons vom gebundenen Zustand (Valenzband) ins Leitungsband, von wo aus die meisten Elektronen direkt in den Grundzustand zurückkehren, ein paar wenige jedoch in Störstellen („Elektronenfallen“) haften bleiben. Im Valenzband lässt das Elektron ein positives Loch (Defektelektron) zurück, das seinerseits in Lochfallen – auch Rekombinationszentren genannt – nahe der Valenzbandoberkante eingefangen werden kann.

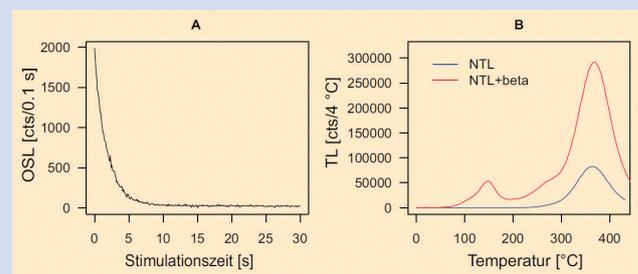
## DATIERUNGSANWENDUNG

Nach einem ersten Vorschlag 1953, die TL zur Datierung der letzten Erhitzung mineralischer Objekte zu nutzen, wurden ab 1958 aus Bern die ersten Datierungsversuche an Keramik bekannt. An der Universität Oxford wurden ab den 1960er Jahren die Grundlagenforschung forciert und ausgereifte Verfahren zur TL-Datierung vor allem erhitzter archäologischer Objekte entwickelt [Aitken 1985]. Aufgrund des damaligen Eisernen Vorhanges blieben erste – allerdings unzuverlässige – Versuche in der ehemaligen Sowjetunion zur TL-Datierung von Sedimenten (vor allem Löss in der Ukraine) ab Ende der 1960er Jahre im Westen lange Zeit unbeachtet, umgekehrt aber auch die methodischen Fortschritte im Westen. Dieser rätselhafte Anfang der Geschichte der Lumineszenz-Datierung konnte in jüngerer Zeit zumindest teilweise erhellt werden [Zöller & Wagner 2015]. Ab 1985 wurde die OSL-Datierung entwickelt, ab 1988 auch die Infrarot Stimulierte Lumineszenz (IRSL)-Datierung an Feldspäten [Aitken 1998]. In der Zwischenzeit haben sich verschiedenartigste Anwendungen der Lumineszenz-Datierung rasant verbreitert. Für einen recht aktuellen und umfassenden Überblick wird daher auf das Kapitel Luminescence Dating einer Enzyklopädie verwiesen [Rink, W.J., Thompson, J.W. (eds) 2015, 390-495]. Die folgenden Ausführungen begrenzen sich auf grundsätzliche Methoden und Techniken der TL- und OSL-Datierung einschließlich der IRSL-Datierung. Eine OSL-Ausleuchtcurve und TL-Leuchtkurven zeigt Abb. 5.

### BOX 2

Für TL- und OSL-Messungen wird das Probenmaterial auf kreisförmige Probenträger (meist 9,8 mm Durchmesser) aus Aluminium oder Edelstahl in Einkornlagen aufgebracht. Bei der TL-Messung wird in sauerstofffreier inerter Atmosphäre (Reinst-Stickstoff oder –Argon) mit konstanter Heizrate (meist 5K/s) bis zur Maximaltemperatur (i.A. 450 oder 500 °C) aufgeheizt. Dabei wird die Lumineszenz mittels eines Photomultipliers mit vorgeschalteten Detektions- und Wärmeschutzfiltern gemessen und ihre Intensität im angeschlossenen PC gegen die Aufheiztemperatur als Leuchtkurve dargestellt. Nach Abkühlen im Anschluss an die erste Messung erfolgt eine zweite Aufheizung zur Messung der Schwarzkörperstrahlung, welche dann vom Programm von der ersten Messung subtrahiert und als Netto-Leuchtkurve gespeichert wird (Abb. 5 rechts).

Bei der OSL-Messung wird eine Ausleuchtcurve (näherungsweise eine exponentielle Zerfallskurve) gegen die Stimulationszeit (in s) aufgenommen, indem zum Zeitpunkt 0 die Laserdiode zur Stimulation angeschaltet wird. Bei einer normalen OSL-Messung bleibt die Stimulationsleistung der Dioden über die Stimulationszeit gleich („continuous wave“, CW, Abb. 5 links). Für bestimmte Zwecke kann die Stimulationsenergie von einem minimalen Wert aus linear gesteigert werden („linear modulation“, LM), wodurch eine Ausleuchtcurve mit mehreren Maxima entsteht, die schnelle, mittlere und langsame Komponenten des OSL-Zerfalls repräsentieren. Für Datierungszwecke wird möglichst die schnelle Komponente genutzt, da sie einerseits die höchste Lichtempfindlichkeit und andererseits die besten Stabilitätseigenschaften besitzt. Da LM-Messungen sehr lange dauern werden sie nur für Voruntersuchungen zur Datierungseignung eingesetzt.



**Abb. 5:** (A) OSL-Ausleuchtcurve einer Quarzprobe bei konstanter Stimulation mit grünem Licht und Signaldetektion im UV-Spektralbereich. (B) TL-Leuchtkurven einer Feuersteinprobe: blau zeigt das natürliche Signal (NTL) und rot das Signal nach zusätzlicher (additiver) künstlicher Laborbestrahlung (NTL+beta), welches auch nicht langzeitstabile Signalanteile enthält (< 250 °C). [Aus Schmidt & Zöller 2016]

Die zunächst entscheidende Frage bei der Datierungsanwendung lautet: was ist datierbar, welches Ereignis datiere ich überhaupt? In welchem Kontext steht das Datierungsergebnis zur Fragestellung des Anwenders? Diese Frage ist z.B. in der Archäologie und Urgeschichte von entscheidender Bedeutung. Wird von einer Fundstelle ein erhitztes Artefakt oder eine Herdstelle datiert, erhält man den Zeitpunkt der letzten Erhitzung und damit direkt der menschlichen Aktivität.

Ausreichende Hitze (> ca. 400 °C, bei Stunden oder Tage andauernder Hitze schon > ca. 300 °C) stellt das in einem Gestein oder Sediment gespeicherte (ererbte) Signal auf Null zurück, und zwar bei TL wie auch bei OSL (Abb. 6). Pralles Sonnenlicht bewirkt bei der OSL von Quarz praktisch schon nach 10 s eine völlige Rückstellung („Bleichung“), die IRSL von Feldspäten benötigt dafür längere Beleuchtungszeiten in der Größenordnung von Minuten oder gar Stunden. Somit können OSL-Verfahren die letzte Belichtung datieren, d.h. die Sedimentation, genau gesagt den Zeitpunkt der Abdeckung durch weitere Sedimente. Auch die TL von Quarzen, Feldspäten und anderen Mineralen (z.B. Zirkon) wird durch Sonnenlicht zurückgestellt, aber viel langsamer (Größenordnung von Stunden bis Tagen) und nicht vollständig. Es bleibt je nach Mineral und TL-Maximum ein unbleichbares Restsignal, welches experimentell nur für lange Zeit (Stunden oder Tage) dem Tageslicht ausgesetzte Sedimente gut zu ermitteln und für die Altersberechnung zu berücksichtigen ist. Bei reinem Löss und bei Dünsanden ist das aber der Fall,

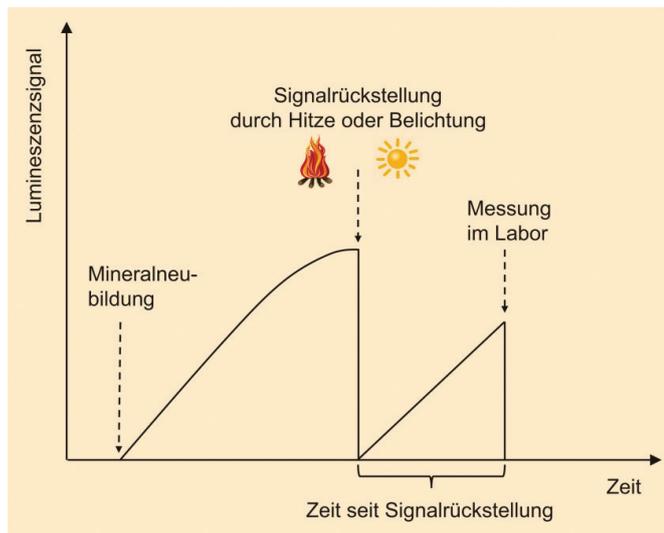


Abb. 6: Aufbau, Rückstellung und Wiederaufbau des TL- oder OSL-Signals. [Aus Schmidt & Zöller 2016]

weshalb derartige Proben auch mit TL erfolgreich datiert werden konnten.

Auch die Mineralbildung kann mittels TL oder OSL datiert werden, wenn sie nicht so lange zurückliegt, dass das Signal schon in Sättigung ist. Kalzit-Sinter in urgeschichtlich besiedelten Höhlen lieferte erfolgreiche Beispiele, auch wenn die ESR und die Uranreihen-Methoden sich als vielversprechender erwiesen haben. Die für die Lumineszenz-Datierung am besten geeigneten und ubiquitären Minerale Quarz und Feldspäte verdanken ihre Kristallisation – außer in jungen Vulkangesteinen – aber meistens Prozessen, die Millionen bis hunderte Millionen Jahre zurückliegen, was nicht mittels Lumineszenz datierbar ist.

## RADIOFLUORESCENZ

Die Radiofluoreszenz stellt einen Sonderfall dar, der aber in den letzten Jahren als eine ebenfalls paläodosimetrische Methode verstärktes Interesse der Geochronologie des Quartärs (Eiszeitalters) gefunden hat. Die Radiofluoreszenz entsteht bei ionisierender Bestrahlung durch den Übergang eines ungepaarten Elektrons vom Leitungsband in die Elektronenfalle; das Valenzband bzw. die Lochzentren oberhalb desselben in der verbotenen Zone sind also gar nicht an dem Prozess beteiligt.

### BOX 3

Für die Radiofluoreszenz-Datierung hat sich bisher eine IR-Emission (875 nm) der Radiofluoreszenz von Kalifeldspat als günstig herausgestellt (Infrarot Radiofluoreszenz, IR-RF-Datierung). [Erfurt & Krbetschek 2003, Wagner et al. 2010]. Die für diese IR-Emission verantwortliche Falle hat sich als sehr langzeitstabil erwiesen. Die Nullstellung erfolgt wie bei der Lumineszenz durch Erhitzung oder Belichtung. Wenn alle Fallen entleert sind (Null-Alter) ist die

Wahrscheinlichkeit am höchsten, dass ein Elektron im Leitungsband in einer dieser Fallen eingefangen wird. Man misst dann ein hohes IR-RF-Signal. Je mehr Fallen besetzt sind, umso geringer wird das messbare Signal. Die „Wachstumskurve“ der IR-RF gleicht im Aussehen also einer annähernd exponentiellen Zerfallskurve der OSL. Bei andauernder ionisierender Bestrahlung mit der Zeit und wiederholten Messungen nach Bestrahlungseinheiten mit bekannter Dosis wird das messbare IR-RF-Signal immer geringer. Man blickt also direkt auf den Füllungsgrad der Elektronenfallen ohne den (komplikationsanfälligen) Umweg über die Rekombination. Die seit der Nullstellung absorbierte Dosis erhält man entweder durch zusätzliche (additive) Bestrahlung und Extrapolation auf den Wert Null der Dosisachse, oder aber durch Regenerierung des umgekehrt exponentiellen Signals nach Nullsetzung im Labor bis zum Wert des natürlichen Signals (Abb. 7).

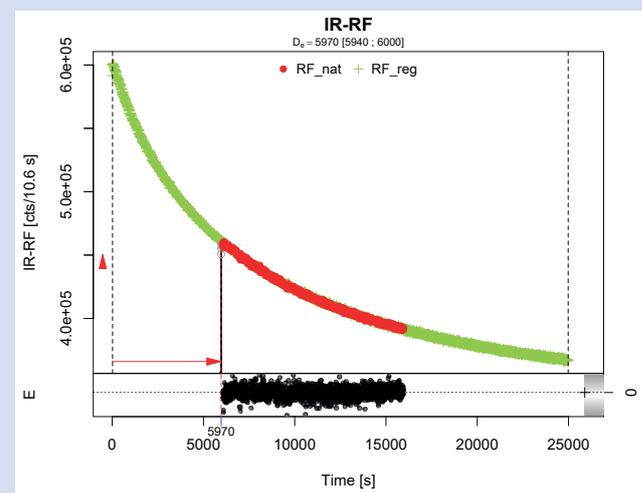


Abb. 7: Beispiel zur Äquivalenzdosisbestimmung mittels IR-RF an Kalifeldspäten aus einer Sedimentprobe aus Tunesien. Die rote Kurve stellt das additiv gemessene IR-RF-Signal dar, die grüne Kurve das regenerierte IR-RF-Signal nach Nullstellen desselben Aliquots durch dem Sonnenlichtspektrum nachempfundene Beleuchtung. Zur Dosisbestimmung wird die additive Kurve entlang der Dosisachse (entspricht der Zeitachse bei Bestrahlung mit konstanter Dosisleistung) verschoben, bis sie maximal kongruent zur regenerativen Kurve ist, wie in der Abbildung gezeigt. Der Verschiebungsbetrag gibt dann die Äquivalenzdosis wieder. Die schwarzen Punkte im unteren Teil der Abbildung zeigen die Residuen der Kurvenanpassung.

Die „normale“ Dosis-Wachstumskurve, also die Darstellung der Lumineszenz-Intensität gegen die absorbierte Dosis, verläuft für TL und OSL/IRSL derart, dass ihr Wert mit der Dosis wächst. Da die Anzahl der verfügbaren Elektronenfallen in einem Kristall begrenzt ist, muss bei höherer Dosis eine Sättigung des Signals eintreten, und die Wachstumskurve nimmt im Idealfall die Form einer einfach sättigenden Exponentialfunktion an; Abweichungen derart, dass das Wachstumsverhalten besser durch eine doppelt exponentiell sättigende Funktion beschrieben wird, werden oft berichtet, sind aber physikalisch und somit auch bezüglich der Richtigkeit der Datierung nicht ausreichend verstanden. Im Niedrigdosisbereich kann das Wachstumsverhalten auch sehr gut linear beschrieben werden (vgl. Abb. 6).

Die Intensität eines natürlichen Lumineszenzsignals hängt neben dem Zeitpunkt seit der letzten Nullstellung (Bestrahlungsdauer = Alter) wegen unterschiedlicher Lumineszenz-Eigenschaften und unterschiedlicher natürlicher Radioaktivität der einzelnen Proben von zahlreichen Faktoren ab. Deshalb kann aus der natürlichen Signalhöhe nicht direkt auf die „Natürliche Dosis“ (ND), auch Paläodosis genannt, geschlossen werden und schon gar nicht auf das Alter. Eine ganz einfache Altersformel könnte lauten

$$\text{Alter [a]} = \text{ND [Gy]} / \text{Dosisleistung DL [Gy/a]} \quad (1)$$

Die Dosisleistung DL gibt dabei diejenige Dosis ionisierender Strahlung an, die die Probe pro Zeiteinheit (Jahr) absorbiert.

Das natürliche Strahlungsfeld einer Probe, das sich aus den verschiedenen Strahlungsarten ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und  $c$  für Höhenstrahlung) zusammensetzt, ist im Labor praktisch nicht zu simulieren. Vergleichende Bestrahlungen mit geeichten radioaktiven Quellen im Labor sind aber unumgänglich, um die individuelle Lumineszenz-Empfindlichkeit jeder Probe ermitteln zu können; zusätzlich variiert diese auch noch nach der Strahlungsart. In den meisten Lumineszenz-Laboratorien werden heute aus praktischen Gründen  $\beta$ -Strahler ( $^{90}\text{Sr}$ ) für die künstliche Bestrahlung eingesetzt, teilweise sind aber auch  $\gamma$ -Quellen (z.B.  $^{60}\text{Co}$ ) von Nutzen. Damit muss die einfache Altersgleichung modifiziert werden: anstelle von ND wird zunächst die „Äquivalentdosis“ (equivalent dose)  $D_e$  eingeführt. Sie bedeutet diejenige Dosis künstlicher Bestrahlung, die ein der ND äquivalentes Signal erzeugt. Aber auch die Beziehung  $\text{Alter} = D_e / \text{DL}$  ermöglicht noch nicht die Berechnung eines korrekten Alters. Aufgrund der verschiedenen Strahlungsarten und ihrer Wechselwirkungen mit verschiedenen Mineralen unterschiedlicher Korngrößen sowie gewisser Umwelteinflüsse (besonders der Bodenfeuchte) gehen in die Berechnung der effektiven Dosisleistung ( $\text{DL}_{\text{eff}}$ ) eine Reihe von Variablen ein, die zufällige und

systematische Fehler nach sich ziehen. Es ist schon zu erahnen, dass die Präzision von Lumineszenzaltern im Vergleich zu anderen radiometrischen Methoden, vor allem den massenspektrometrischen, leidet. Schreiben wir aber zunächst die Gleichung (1) etwas um in

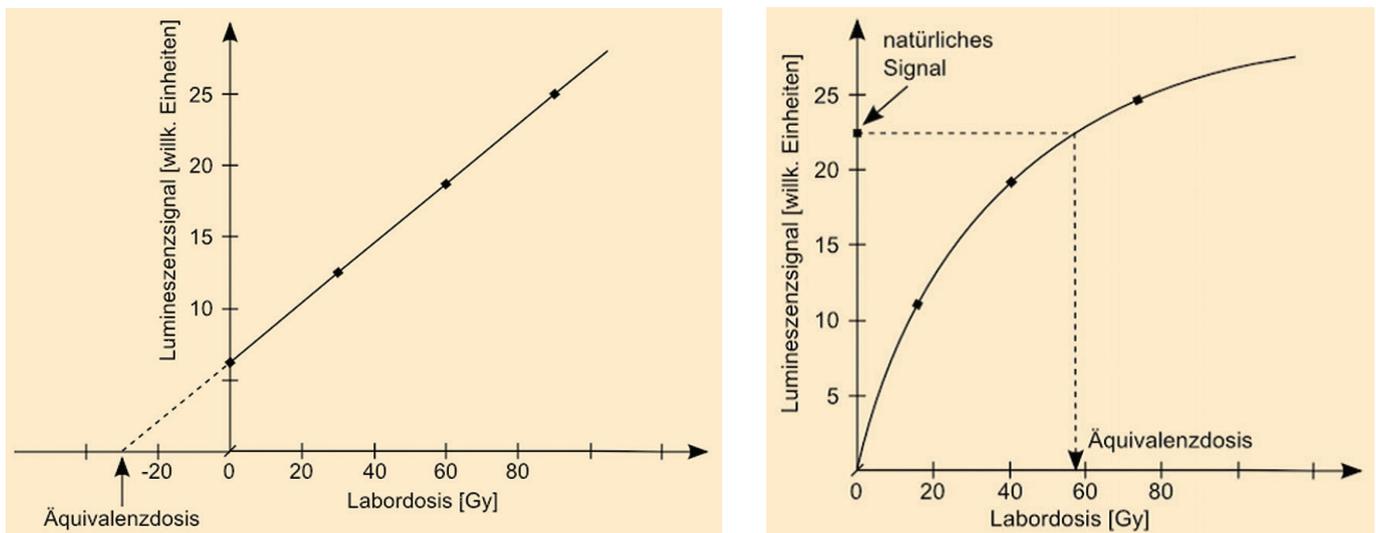
$$\text{Alter [a]} = D_e[\text{Gy}] / \text{DL}_{\text{eff}} [\text{Gy/a}] \quad (2)$$

$D_e$  kann nach additiven oder nach regenerativen Verfahren durch Extrapolation (additiv) oder Interpolation (regenerativ) ermittelt werden (Abb. 8).

Bei beiden Techniken bereitet das Phänomen des Anomalen Ausheilens („anomalous fading“) Probleme für die Datierung, sofern das Lumineszenz-Signal von Feldspäten [Wintle 1973, Guérin & Visocekas 2015] stammt. Es handelt sich um ein athermisches Langzeitausheilen nach künstlicher Bestrahlung. Quarze sind im Allgemeinen davon nicht betroffen, einige Ausnahmen wurden aber von durch vulkanische Tätigkeit sehr hoch ausgeheizten Quarzen berichtet [Richter et al. 2015]. Nicht korrigiertes Anomales Ausheilen führt zur Altersunterschätzung, und so wurden verschiedene, letztlich aber nicht restlos überzeugende Korrekturverfahren vorgeschlagen. Die vereinfachte Altersgleichung (2) muss in Bezug auf die Dosisleistung vervollständigt werden. Dabei ist aufgrund der unterschiedlichen Reichweiten der Strahlungsarten zu beachten, welches Korngrößenintervall aus einer Probe für die Datierung extrahiert wurde. Im Falle der Fraktion 4-11 $\mu\text{m}$  („Feinkornfraktion“), die vollständig von Alphastrahlung durchdrungen wurde, lautet die komplette Altersgleichung:

$$\text{Alter } t = D_e / (a \dot{D}_{\alpha, \text{eff}} + \dot{D}_{\beta, \gamma, \text{eff}} + c) \quad (3)$$

mit  $a = \alpha$ -Effektivitätsfaktor (um 0,1 oder kleiner; Verhältnis  $D_{e, \alpha} / D_{e, \beta \text{ oder } \gamma}$ ),  $c =$  Beitrag der Höhenstrahlung, und dem Suffix *eff* für effektiv, d.h. unter Berücksichtigung des über den



**Abb. 8: Ermittlung der Äquivalenzdosis.** Links: Bei der additiven Technik (MAAD, Multiple Aliquot Additive Dose) werden 3–6 Gruppen von je wenigen Aliquots gebildet, die zusätzlich zur natürlichen Dosis mit je unterschiedlich hohen Labordosen bestrahlt werden; eine Regressionsgerade ergibt im Schnittpunkt mit der Dosisachse die Äquivalenzdosis ( $D_e$ ). Diese Methode eignet sich am besten für Dosisbereiche, für die noch keine Sättigungserscheinungen auftreten. Rechts: Bei der Regenerierungs-Technik (SAR, Single Aliquot Regeneration) wird pro Aliquot eine  $D_e$  bestimmt, indem nach dem Auslesen des natürlichen Signals durch wiederholte, regenerative Bestrahlung am selben Aliquot eine Wachstumskurve aufgebaut wird, in die durch Interpolation das natürliche Signal ‚eingehängt‘ wird. [Aus Schmidt & Zöller 2016]

Datierungszeitraumes repräsentativen Porenwassergehaltes (Feuchte, s. Gleichung 6).

Werden in HF abgeätzte Quarze der Sandfraktion („Grobkornfraktion“) datiert, entfällt die  $\alpha$ -Dosisleistung praktisch. Hingegen muss die Abschwächung der Betastrahlung (b) beim Durchgang durch ein Sandkorn in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße berücksichtigt werden [Mejdahl 1979]. Bei der Feinkorndatierung wird b als 1 gesetzt, verringert sich aber mit zunehmender Korngröße. Die Gleichung wird modifiziert zu

$$\text{Alter } t = D_e / (b \cdot \dot{D}_{\beta \text{ eff.}} + \dot{D}_{\gamma \text{ eff.}} + c) \quad (4)$$

Werden Kalifeldspäte der Sandfraktion (ca. 14% bis maximal 16% interner K-Gehalt) oder Quarze mit bis zu 5 ppm U aus unmittelbarer Nähe von Uranlagerstätten datiert, werden dem Nenner der Gleichung (4) Summanden für die interne Dosisleistung hinzugefügt:

$$\text{Alter } t = D_e / (b \cdot \dot{D}_{\beta \text{ eff.}} + \dot{D}_{\gamma \text{ eff.}} + c + a \cdot \dot{D}\alpha_{\text{intern}} + (1-b) \cdot \dot{D}\beta_{\text{intern}}) \quad (5)$$

Für die Feuchtekorrektur der effektiven Dosisleistung gilt:

$$\begin{aligned} \dot{D}\alpha_{\text{eff.}} &= \dot{D}\alpha_{\text{trocken}} / (1 + 1,5 \cdot (\delta - 1)) \\ \dot{D}\beta_{\text{eff.}} &= \dot{D}\beta_{\text{trocken}} / (1 + 1,25 \cdot (\delta - 1)) \\ \dot{D}\gamma_{\text{eff.}} &= \dot{D}\gamma_{\text{trocken}} / (1 + 1,14 \cdot (\delta - 1)) \end{aligned} \quad (6)$$

mit  $\delta$ =Feuchtgewicht/Trockengewicht. Die Feuchtekorrektur gilt vor allem bei der Datierung von Sedimenten als kritische systematische Fehlerquelle, da ein aktuell gemessener Feuchtegehalt in der Vergangenheit, besonders, wenn im Datierungszeitraum Klimaänderungen aufgetreten sind, recht verschieden gewesen sein kann.

### ANWENDUNG RADIOCHEMISCHER METHODEN FÜR LUMINESZENZ-DATIERUNG

Für die Bestimmung der Dosisleistung existieren grundsätzlich zwei unterschiedliche Strategien:

- Direkte Messung mittels tragbarer Gammaskpektrometer oder  $\gamma$ -Szintillation (zuverlässig aber veraltet),  $\beta$ -Zählung,  $\alpha$ -Zählung, Dosimeter-Auslage
- Messung von Konzentrationen (Methoden) und Umrechnung mit Konvertierungsfaktoren.

Weiterhin sind säkulare Ungleichgewichte (radioaktive Ungleichgewichte) der Th- und vor allem der U-Zerfallsreihen zu berücksichtigen.

Aufgrund der äußerst geringen Zerfallskonstanten (d.h. extrem langen Halbwertzeiten) der vier entscheidenden Mutternuklide  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  und  $^{40}\text{K}$  ist die Konstanz der Dosisleistung im Grunde gegeben, sofern nicht während des Datierungszeitraumes An- oder Abreicherungen durch Translokationsprozesse vorkommen. Gravierendere Probleme können radioaktive Ungleichgewichte der U-Zerfallsreihen stellen. Bei der  $^{232}\text{Th}$ -Zerfallsreihe (Abb. 9) mit enorm langer Halbwertzeit (HWZ) des ersten Zerfalls (14,1 Ga) treten danach nur noch kurze HWZ von maximal 5,75 a ( $^{228}\text{Ra}$ ) auf, d.h. dass ca. 30 a nach Schließung des Systems das Gleichgewicht wiederhergestellt ist. Daher sind eventuelle Ungleichgewichte der  $^{232}\text{Th}$ -Zerfallsreihe für die Dosisleistung unbedeutend im Vergleich zu Ungleichgewichten der U-Zerfallsreihen, besonders der  $^{238}\text{U}$ -Reihe, da natürlich in Mineralen auftretendes Uran zu etwa 99,3 % aus dem Isotop  $^{238}\text{U}$  und zu 0,7 % aus  $^{235}\text{U}$  besteht. (Abb. 9). Kritische Kandidaten für das Entstehen von Ungleichgewichten der  $^{238}\text{U}$ -Reihe sind  $^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  und  $^{222}\text{Rn}$ . Als Edelgas ist  $^{222}\text{Rn}$  die volatilste Tochter der  $^{238}\text{U}$ -Reihe und verursacht Ungleichgewichte vor allem in radiologisch inhomogenen diamiktischen Sedimenten [Krbetschek et al. 1994], indem im Porenraum aufgrund stark unterschiedlicher U-Verteilung in den einzelnen Komponenten (z.B. Travertinbrocken oder Knochen in Löss) ein Rn-Partialdruckgefälle entsteht, entlang dessen die  $^{222}\text{Rn}$ -Kerne wandern. Aufgrund der Bedeutung von möglichen Ungleichgewichten ist bei der Behandlung der Methoden zur Dosisleistungs-Bestimmung darauf zu achten, ob eine Methode Ungleichgewichte detektieren kann oder nicht bzw. ob Ungleichgewichte in das Datierungsergebnis einfließen. Neuere Standes stehen Altersberechnungs-Programme zur Verfügung,

**Tabelle 1 Methoden der Dosisleistungsbestimmung für die Lumineszenzdatierung**  
Die Tabelle gibt an, welche relevanten Radioelemente mit welcher Methode gemessen werden können und ob die Methode auch radioaktive Ungleichgewichte detektieren kann. In der letzten Spalte werden die zufälligen Fehler vor allem aufgrund bisheriger praktischer Erfahrungen abgeschätzt.

Methoden	U	Th	K	Ungleichgewichte	Zufälliger Fehler (%)
$\alpha$ -Zählung	X	X	-	-	<3-5
$\beta$ -Zählung	-	-	- (X)	-	1-3
In-situ $\gamma$ -Spektrometri (NaJ)	X	X	X	-	5-30
Kombinierte $\alpha$ - und $\beta$ -Zählung	X	X	X		(5-10)
Dosimeter	-	-	-	-	3-10
AAS	-	-	X	-	3
INAA	X	X	X	-	5
$\gamma$ -Spektrometrie (HP-Ge)	X	X	X	X	3-10
$\alpha$ -Spektrometrie	X	X	-	X	5-10
ICP-MS	X	X	X	?	<1-3

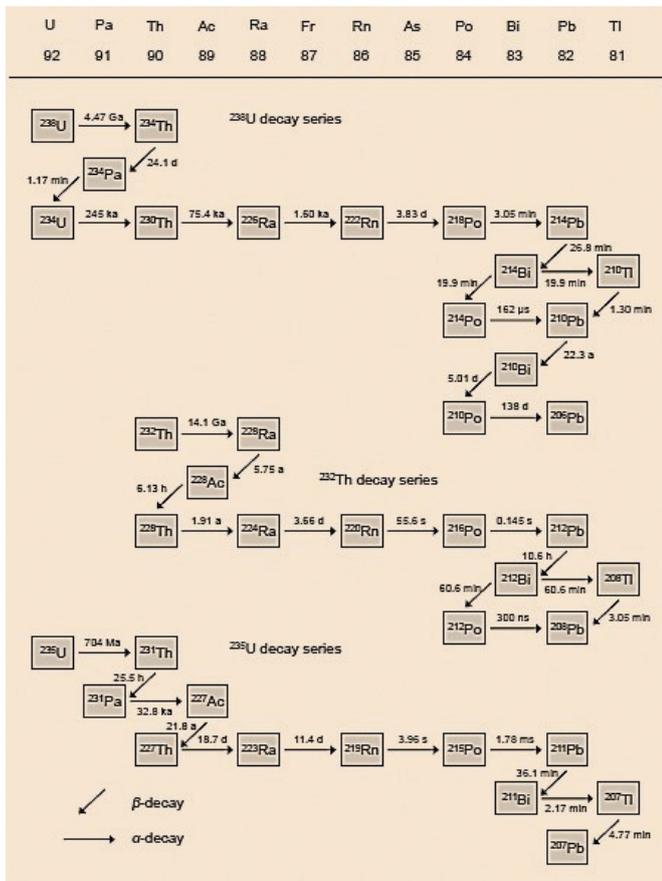


Abb. 9: Zerfallsreihen von Uran und Thorium mit den jeweiligen HWZ [Schmidt 2013].

die die Auswirkungen von erkannten Ungleichgewichten auf die effektive Dosisleistung und somit auf das Alter und sein Konfidenzintervall berücksichtigen (z.B. ADELE) [Degering & Degering 2020]

Lange Zeit seit Beginn der Lumineszenz-Datierung wurden direkte Messungen der Dosisleistung bevorzugt. Als wünschenswert – auch unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung – galt die Messung der  $\dot{D}_{\text{eff}}$  („Umgebungs-dosisleistung“) am Ort der Probenahme im Gelände. Dazu bediente man sich anfangs eines tragbaren Szintillations-Messgerätes. Trotz der im Grunde einfachen und zuverlässigen Handhabung gelten derartige Szintillations-Messgeräte heute als veraltet und werden kaum noch für die Lumineszenzdatierung genutzt.

Ein willkommener gerätetechnischer Fortschritt ergab sich mit der Entwicklung von tragbaren NaI-Gammaspektrometern, die eigentlich für die Uranprospektion entwickelt wurden. Der einige Zoll große gezüchtete NaI-Kristall erlaubt aufgrund seiner sehr hohen „Effizienz“ auch recht empfindliche Messungen im „low level“-Bereich, und zwar über ein sehr weites Energiespektrum von wenigen Zehner keV bis > 3 MeV und somit über die größte natürliche  $\gamma$ -Energie von 2,61 MeV (<sup>208</sup>Tl aus der <sup>232</sup>Th-Reihe) hinaus. Neuartige LaBr<sub>3</sub>-Detektoren für tragbare Geräte haben eine deutlich bessere Auflösung und Effizienz als NaI-Detektoren und können daher kleiner gebaut werden, allerdings sind sie auch deutlich teurer.

Eine kostengünstige und im Gelände sehr praktikable Alternative stellt das handliche „RadEye PRD“ der Fa. Thermo Scientific dar. Es wurde für die Personendosimetrie z.B. in kerntechnischen Anlagen entwickelt, liefert aber auch im low level-Bereich für natürliche Gesteine und Sedimente noch brauchbare Ergebnisse vor allem für einen ersten Überblick im Gelände über signifikante Inhomogenität des  $\gamma$ -Strahlungsfeldes

Die direkte Messung von Beta- und Alphaaktivität einer Probe erfolgt praktikabler Weise im Labor an getrocknetem, pulverisiertem Probenmaterial. Für die Beta-Zählung steht seit der zweiten Hälfte der 1980er Jahre ein „Low-level beta GM multiscouter“ (DTU Nutech, DK) kommerziell zur Verfügung. Da dieses Gerät kein Energiespektrum der Betas registriert, ist die Umrechnung in Dosisleistung nur dann exakt, wenn das U/Th/K-Verhältnis der Probe bekannt ist, da die Beta-Maximalenergien unterschiedlich sind; in diesem Falle lässt sich auch die  $\gamma$ -Dosisleistung sehr gut annähern und die Summe aus beiden bis auf 3% genau berechnen [Cunningham et al. 2018].

Die Alphazählung (alpha counting, genauer thick source alpha counting, TSAC) wurde seit den frühen Jahren der TL-Datierung zur Messung der Alpha-Aktivität von U- und Th-Zerfallsreihen im low level-Bereich genutzt [Aitken 1985]. Auch nach über 60 Jahren wird sie heute noch verbreitet eingesetzt. Es handelt sich um eine Szintillationszählung mit ZnS:Ag-Schicht auf einem Kunststofffilm. Über einen Diskriminator werden nur solche Impulse gezählt, die von energiereicheren Alphas (ca. 4->6 MeV) stammen. Damit ist ein extrem niedriger, praktisch vernachlässigbarer Untergrund erzielbar über einen Faktor aus der Zählrate auf die  $D_{\alpha}$  hochzurechnen, würden 1000 cts für einen Zufallsfehler von 3% schon reichen. Alphazähler können aber sehr schnell (<0,5  $\mu$ s) aufeinanderfolgende Ereignisse als „pair counts“ gesondert ausweisen. Diese stammen von <sup>212</sup>Po, einer Tochter von <sup>232</sup>Th. Auf diesem Wege lassen sich bei genügend „pair counts“ (möglichst >100) aus der Gesamt-Zählrate die Anteile von U- und Th-Reihen gesondert berechnen, wenn auch mit relativ hohen Zufallsfehlern von 10% oder mehr. Allerdings sind einige „Vorsichtsregeln“ zu berücksichtigen [Zöller & Pernicka 1989].

Ein neuartiges kompaktes System zur simultanen Zählung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aktivität einer Probe wurde unter der Bezeichnung „ $\mu$ Dose“ von der Silesian University of Technology, Institute of Physics (Gliwice, Polen) vorgestellt [Tudyka et al. 2018] ([http://udose.eu/mu\\_Dose.html](http://udose.eu/mu_Dose.html)). Die Software des angeschlossenen PCs kann anhand der Intensität und der Form der aufgezeichneten Impulse zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Impulsen unterscheiden. Indem die Software weiterhin insgesamt vier Zerfallspaare mit HWZ zwischen 0,145 s und 299 ns diskriminiert (<sup>220</sup>Rn/<sup>216</sup>Po, <sup>219</sup>Rn/<sup>215</sup>Po, <sup>212</sup>Bi/<sup>212</sup>Po, <sup>214</sup>Bi/<sup>214</sup>Po), kann das Th/U-Verhältnis exakter ermittelt werden als mit der Alphazählung. Nunmehr kann der Anteil der -Zerfälle, die von den U- und Th-Reihen stammen, an der gesamten gemessenen  $\beta$ -Aktivität errechnet werden. Durch Subtraktion erhält man den Anteil von <sup>40</sup>K-Zerfällen und kann damit den K-Gehalt bestimmen. Alle drei relevanten Radioelemente können somit durch ein und denselben Messvorgang in diesem kompakten und preiswerten System quantifiziert werden mit einer Genauigkeit, die anderen Methoden nicht nachsteht oder gar besser ist.

Die Auslage von sehr sensitiven Dosimetern findet vor allem bei der Lumineszenz-Datierung archäologischer Fundstellen oder von Artefakten Anwendung. Der Vorteil liegt darin, dass mit hoher Ortsauflösung die Umgebungsdosisleistung  $\dot{D}_{\text{eff}}$  bei entsprechender Konfiguration auch die  $\dot{D}\beta_{\text{eff}}$  an Beprobungsstellen mit sehr inhomogenem Strahlungsfeld direkt gemessen werden kann. In der Praxis stellen sich aber auch manche Probleme [Aitken 1985]. Der Hauptnachteil liegt darin, dass oft die vergrabenen Dosimeter nach längerer „Aufladezeit“ von bis zu einem Jahr nicht wiedergefunden wurden, durch zu starke Feuchte unbrauchbar geworden waren, oder gestohlen wurden.

In den letzten Jahren wird verstärkt  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:C}$  (gezüchtete Einzelkristalle, TLD 500) mit höherer Sensitivität und vernachlässigbarem Anormalen Ausheilen sowie einer Reproduzierbarkeit innerhalb weniger % genutzt [Richter et al. 2010], ebenso gesintertes BeO, dessen Strahlenabsorption aber eher dem menschlichen Gewebe nahekommt als den natürlichen Mineralen Quarz und Feldspat.

Für die Messung von Konzentrationen der relevanten Radioelemente kommen verschiedene Methoden in Betracht. Konzentrationsbestimmungen erfordern zur Berechnung der Dosisleistung Konvertierungsfaktoren (s.u.). Die Bestimmung des K-Gehaltes mittels Flammenphotometrie gilt heute als veraltet und zu wenig genau. Letzteres trifft auch auf die Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA) in Bezug auf Th und vor allem U zu. Diese beiden Methoden werden für die Lumineszenz-Dosimetrie hier nicht näher betrachtet.

Die Atom-Absorptions-Spektrometrie (AAS) ist eine bewährte und anerkannte Methode in der Analytischen Chemie. Für die Lumineszenzdatierung und weitere paläodosimetrische Methoden wurde und wird die AAS zur sehr präzisen elementaren Bestimmung von K angewandt. Da allerdings das gesamte K in der mineralischen Probe zu bestimmen ist, ist ein aufwändiges Aufschlussverfahren in Flusssäure (HF) erforderlich. Mit dem Aufkommen anderer Methoden zur simultanen Konzentrationsbestimmung von U, Th und K wurde daher die AAS in der paläodosimetrischen Datierung zurückgedrängt.

Ein Vorteil der (Instrumentellen) Neutronen-Aktivierungs-Analyse (INAA, kurz NAA) liegt darin, dass sie nur wenig homogenisiertes Material (ca. 50 mg) benötigt – vorteilhaft bei geringen Mengen an verfügbarem Probenmaterial wie oft in der Archäometrie und Archäologie – und U, Th, K und Rb simultan bestimmt werden. Allerdings benötigt sie einen Forschungsreaktor. Die Probe wird im Reaktor bevorzugt durch langsame (thermische) Neutronen aktiviert, dann einige Wochen in Bleicontainern gelagert zum Abklingen der Aktivität kurzlebiger Radioisotope und dann mittels eines hochauflösenden Gammadetektors gemessen. Durch die Aktivierung sind aus vielen Elementen, auch Spurenelementen, Radioisotope mit gut differenzierbaren Gamma-Linien entstanden (Indikatornuklide), anhand derer u.a. U, Th, K und Rb quantifiziert werden können [Aitken 1985]. Vergleichsmessungen von U und Th-Gehalten von Lössen mittels NAA und Alphazählung zeigten gute Übereinstimmung [Zöller&Pernicka 1989]. Zur Detektion und Quantifizierung von Ungleichgewichten eignet sich die NAA nicht.

Hochauflösende Gammastrahlung mittels eines HP (high purity)-Ge-Detektors ist eine inzwischen sehr beliebte und verbreitete Methode zur simultanen Messung von U, Th und K, allerdings ist der Aufbau eines entsprechenden Messplatzes relativ teuer und seine Unterhaltung und Wartung erfordern gewisse Expertise. HP-Ge-Detektoren erreichen eine sehr hohe Auflösung der Peaks (ca. 2 keV) und erlauben daher bei geeigneter Messgeometrie (planar, 100 bis 150 g Probenmaterial bei geringer Schichtdicke bis ca. 2 cm wegen der Selbstabsorption niedrigerenergetischer Gammastrahlung) und guter Abschirmung zur Reduktion des Untergrundes die Aktivitätsmessung mehrerer Töchter der U- und Th-Zerfallsreihen und somit Erkennung und Quantifizierung von signifikanten radioaktiven Ungleichgewichten [Krbetschek et al. 1994]. Die Präzision der Aktivitätswerte bzw. Konzentrationen liegt in der Größenordnung von 2-5%.

Die aus der Uranreihen-Datierung bekannte Alphaspektrometrie ist noch besser geeignet, Ungleichgewichte zu quantifizieren, denn die verschiedenen  $\alpha$ -Zerfälle sind energetisch sehr gut aufzulösen [Wagner 1995]. Da wegen der sehr geringen Reichweite der  $\alpha$ -Strahlung im  $\mu\text{m}$ -Bereich aber auf dem Halbleiterdetektor quasi eine „Nullmasse“ aufgebracht werden muss, ist die nasschemische und radiochemische Probenvorbereitung schwierig und sehr aufwändig. Wegen der äußerst geringen Probenmasse sind einerseits die messbaren Aktivitäten sehr gering, andererseits aber kann der Untergrund auch sehr niedrig gehalten werden, sodass Äquivalent-Uran- und -Thorium-Gehalte bis auf Zehntel ppm genau bestimmbar sind bei einer Zähldauer von etwa einer Woche. K-Gehalte können nicht bestimmt werden. Abgesehen von Untersuchungen zum radioaktiven Ungleichgewicht von Proben für paläodosimetrische Datierung [Krbetschek et al. 1994] kam und kommt die Alphaspektrometrie routinemäßig in der Lumineszenz-Datierung wegen ihrer aufwändigen Handhabung kaum noch zum Einsatz. In der Uranreihen-Datierung wurde ab Ende der 1980er Jahre die Alphaspektrometrie zunehmend durch die wesentlich präzisere Thermo-Ionen-Massenspektrometrie (TIMS) ersetzt. Für die Lumineszenz-Dosimetrie erscheint der Aufwand aber angesichts größerer anderer Fehlerquellen und der etwa gleichzeitig aufkommenden ICP-MS (s.u.) nicht gerechtfertigt, außer vielleicht für sehr spezielle Untersuchungen.

Die Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (*inductively coupled plasma mass spectrometry*, ICP-MS) ermöglicht bei sehr kleinen Probenmengen eine sehr hohe Präzision der Elementarbestimmung über vier Konzentrations-Größenordnungen und ist daher im low level Bereich der paläodosimetrischen Datierung grundsätzlich hervorragend geeignet. U, Th, K und Rb sind simultan messbar. Das Erkennen von Ungleichgewichten kann verbessert werden, indem die Mutternuklide direkt und präzise mit ICP-MS bestimmt werden und Töchter am Ende der Zerfallsreihen mittels HP-Ge-Gammastrahlung gemessen werden. Ein aufschlussreicher internationaler Laborvergleich belegte insgesamt gute Übereinstimmung zwischen ICP-MS und hochauflösender Gammastrahlung [Preusser & Kasper 2001], zeigte jedoch auch gewisse Abweichungen bei U- und K-Konzentrationen, die aber später beherrschbar wurden [Preusser et al. 2008]. Da U in Sedimenten besonders in Zirkonen und anderen Schwermineralen vertreten ist, muss beim Aufschluss

der Probe großer Wert auf vollständiges Auflösen der sehr resistenten Zirkon-Körner gelegt werden. K kann auch mittels ICP-OES (OES für Optische Emissions-Spektrometrie) gemessen werden, was sich anbietet, wenn U- und Th-Konzentrationen mittels anderer Methoden, z.B. Alphazählung, vorliegen. Der Einsatz der ICP-MS ist aufgrund ihrer Vorteile (Präzision, geringe Nachweisgrenzen, Probenmenge bis auf mg-Bereich reduzierbar, simultane Messung), sofern verfügbar, eine Methode der Wahl für die paläodosimetrische Datierung, idealerweise in Verbindung mit hochauflösender Gammaskpektrometrie. Nachteile der Methode zeigen sich in der aufwändigen Probenaufbereitung, der Homogenisierung sehr kleiner Probenmengen, der vollständigen Lösung aller mineralischen Komponenten und darin, dass Ungleichgewichte nicht direkt erkannt werden. In jüngerer Zeit sind gerätetechnisch auch Einzelkorn-Datierungen aus der Sandfraktion mittels Lumineszenz möglich geworden. Quarze gelten i.A. als radiometrisch inert, aber bei Kalifeldspäten spielt die interne  $\dot{D}\beta$  eine nicht unbedeutende Rolle (s. Gl. 5). Mittels der Technik der Laser Ablation ICP-MS, bei der durch Laserstrahlen feinste Partikel von der Oberfläche des Korns verdampft und dem Massenspektrometer zugeführt werden, lässt sich der K-Gehalt jedes Kalifeldspatkorns oder ggfs. der U-Gehalt eines Quarzkornes messen.

Alle Methoden, die Konzentrationen von Radioelementen bzw. -isotopen bereitstellen, erfordern zur Umrechnung in Dosisleistung Konvertierungsfaktoren. Seit der detaillierten Herleitung und tabellarischen Darstellung in M.J. Aitkens Buch [Aitken 1985] sind wiederholt Fortschreibungen (*updates*) erschienen mit Änderungen einzelner Werte im Bereich weniger %, zuletzt Guérin et al. 2011]. Nach eigenen Erfahrungen haben sich die berechneten Alter dadurch um max. ca. 3% geändert.

## FEHLERQUELLEN

Wie gezeigt, ist eine Lumineszenz-Datierung mit einer ansehnlichen Reihe von Fehlerquellen behaftet, woraus relativ breite Konfidenzintervalle bis >10% resultieren. Die Fehler sind zu unterscheiden in zufällige und systematische Fehler. Zufallsfehler können durch wiederholte Messungen verkleinert werden, systematische nicht. Für die Datierungspraxis folgert daraus, dass ein Kontextalter, berechnet aus mehrere Datierungen an z.B. Keramikscherben aus dem nachweislich gleichen archäologischen und/oder stratigraphischen Kontext, das Konfidenzintervall des fehlergewichteten mittleren Alters verkleinert [Wagner 1995]. Für die Lumineszenz-Datierung von Sedimentabfolgen, bei denen die höher liegende Schicht jünger sein muss als eine drunter liegende, werden neuerdings statistische Verfahren („Bayesian modelling“) erprobt, die die Interpretation der Alter z.B. unter klimageschichtlichen Gesichtspunkten präzisieren [Zeeden et al. 2018]. Aus allen einzelnen Fehlern wird für jede Datierung der Zufallsfehler ( $s_1$ ) nach dem Fehler-Fortpflanzungsgesetz berechnet. Zu den systematischen Fehlern gehören die Kalibration der radioaktiven Quellen (wird meistens nach Konvention mit 3% angesetzt), der repräsentative Feuchtegehalt (bei Sedimenten meistens am bedeutendsten) sowie systematische Fehler der für die einzelnen Analysen eingesetzten Messgeräte. Aus ihnen wird ebenso der systematische Fehler  $s_2$  berechnet. Der Gesamt-

fehler  $s$  ergibt sich aus  $(s_1^2 + s_2^2)^{0.5}$ . Alle diese Fehler stellen üblicherweise  $1\sigma$ -Fehler dar.

## DATIERUNGSBEISPIELE

Die Lumineszenzdatierung hat seit ihren Anfängen den Nachbarwissenschaften, die Anwender der Datierungsergebnisse waren wie die Archäologie und Urgeschichte, Geoarchäologie, Quartärgeologie und Geomorphologie sowie Paläoklimatologie, immer wieder wichtige Impulse gegeben. Die Möglichkeit, das Alter menschlicher Aktivität mittels TL direkt über erhitze Artefakte zu bestimmen war sensationell, insbesondere zu Zeiten, als die Kalibrierung von Radiokohlenstoffaltern noch in den Kinderschuhen steckte. Die TL-Datierungen an erhitzten Feuersteinen der Fundstelle Jebel Irhoud (Marokko), die die bisher ältesten bekannten menschlichen Fossilien unserer Gattung *Homo sapiens* enthält, mit einem mittleren Alter von  $315\,000 \pm 34\,000$  Jahren [Richter et al. 2017], sind ein neuer Meilenstein in der Urgeschichte. Auch wenn schon die TL-Datierung von äolischen Sedimenten die erstmalige Möglichkeit einer direkten physikalischen Datierung von Sedimenten eröffnete, hat die Entwicklung der Optischen Datierung (OSL, IRSL) seit Mitte der 1980er Jahre die Quartärforschung, die Geoarchäologie und die terrestrische Paläoklimaforschung des Jung-Quartärs (seit Beginn der letzten Zwischeneiszeit vor etwa 130 000 Jahren) entscheidend beflügelt. Insbesondere OSL und IRSL haben ermöglicht, auch nur sehr kurzzeitig dem Tageslicht ausgesetzte „Archäosedimente“, d.h. quasinatürliche Ablagerungen wie Kolluvien, deren Entstehung in direktem Zusammenhang mit menschlichen Eingriffen in die Landschaft (z.B. Rodung und Ackerbau) steht, zu datieren und Zusammenhänge zwischen Landschaftsgeschichte, Kulturgeschichte und Klimageschichte aufzudecken [Fuchs & Lang 2009]. Vulkanismus fasziniert einerseits Menschen und zieht sie aufgrund meist fruchtbarer Böden zum Siedeln an, stellt aber andererseits und vornehmlich eine existenzielle Bedrohung (Naturkatastrophe) dar, insbesondere „schlafende“ Vulkane. Die routinemäßig eingesetzte K/Ar- bzw. die Ar/Ar-Methode zur Datierung von Vulkanausbrüchen ist aufgrund der langen HWZ von  $^{40}\text{K}$  zur Altersbestimmung junger (< ca. 200 ka) Ausbrüche meistens nicht mehr anwendbar. Lumineszenz-Datierung bietet sich hier als weitaus präzisere Alternative an, stellt aber oft noch offene methodische Herausforderungen. Dennoch wurden in jüngerer Zeit bedeutsame und hoffnungsvolle Lumineszenz-Alter vorgestellt. Abschließend sollen einige Beispiele, die unter Mitwirkung der beiden Autoren erarbeitet wurden, kurz vorgestellt werden.

### Beispiel 1: Unsere ältesten Kinder – Datierungen an der Löss-Freilandfundstelle Krems-Wachtberg (Niederösterreich).

Im Jahre 2005 wurde bei urgeschichtlichen Grabungen in 8 m mächtigem Löss bei Krems-Wachtberg (Niederösterreich) das Doppelgrab einer Säuglingsbestattung aus der Kulturstufe des Unteren Gravettians in der „AH4“ bezeichneten Kulturschicht gefunden. Es handelt sich um die älteste bekannte Kinderbestattung aus dem Jungpaläolithikum, zu Beginn dessen unsere direkten Vorfahren („Anatomically Modern Humans“, AMH) in



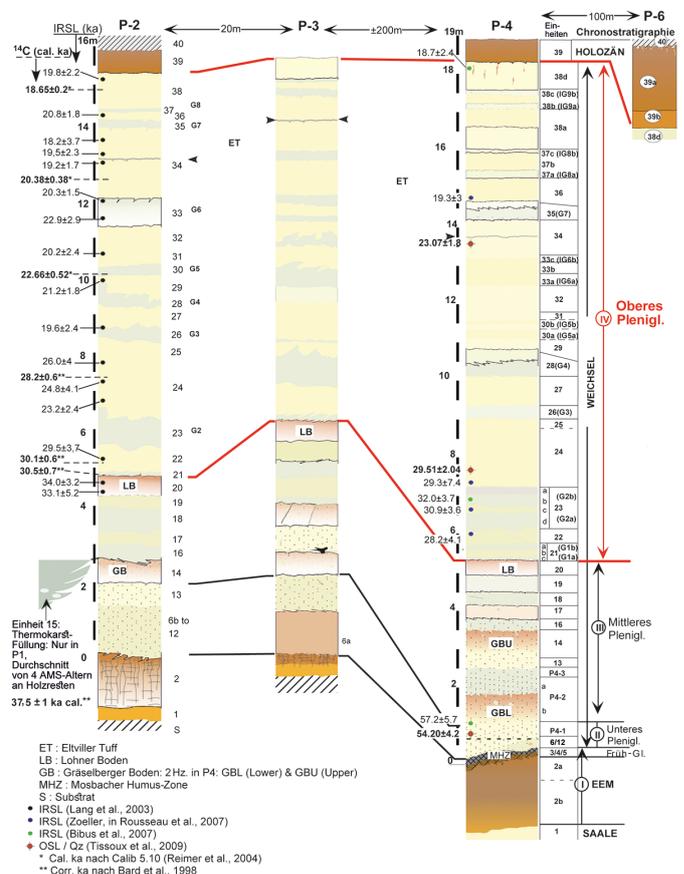
**Abb. 10: Freigelegte Herdstelle im Löss von Krems-Wachtberg. In der Herdstelle sind Steine erkennbar. An der Unterseite ist der Löss wenige cm tief rötlich verziegelt („gefrittet“). Der abgetrennte Lössblock wurde ins Labor gebracht, die Proben für TL-Datierung wurden aus dem gefritteten Löss sorgsam unter Rotlicht extrahiert.**

Europa einwanderten. In AH4 wurde wenige m entfernt von der Bestattung eine Herdstelle im Löss freigelegt, an deren Unterseite der Löss durch die Erhitzung verziegelt war (Abb. 10).

Die letzte Erhitzung, d.h. der letzte Gebrauch der Herdstelle wurde mittels verschiedener TL-Verfahren datiert [Zöller et al. 2014]: Blaue TL (B-TL) an der polymineralischen Feinkornfraktion nach dem additiven-Protokoll; Orange-Rote TL (R-TL) an der Quarz-Feinkornfraktion nach einem Regenerierungs-Protokoll (MAR) und nach dem vereinfachten SAR-Protokoll [Richter & Krbetschek 2006]. Die Ergebnisse der drei TL-Datierungen stimmen hervorragend überein: B-TL MAAD  $34,3 \pm 3,6$  ka, R-TL MAR  $33,0 \pm 3,9$  ka, R-TL SAR  $34,3 \pm 4,0$  ka. Daraus errechnet sich ein gewichtetes mittleres TL-Alter von  $33,9 \pm 2,3$  ka, welches durch unabhängige Datierungsmethoden bestätigt wird: Mit magnetischen Methoden konnte das Alter der Fundschicht zwischen 32 und 34 ka eingegrenzt werden [Hambach et al. 2008, Hambach 2010]. 34 Proben aus dem gesamten etwa 20 bis 40 ka alten Lösspaket wurden mittels OSL und IRSL datiert [Lomax et al. 2012], wobei das gewichtete mittlere OSL-Alter aus vier Quarz-Feinkornproben oberhalb und unterhalb der AH4-Fundschicht mit  $31,3 \pm 0,3$  ka angegeben wird und das entsprechende gewichtete IRSL-Alter mit  $28,3 \pm 0,5$  ka. Kalibrierte  $^{14}\text{C}$ -Alter an Holzkohle aus der AH4 liegen zwischen 31 und 32 ka. Dieses Beispiel zeigt nicht nur die sehr erfreuliche Übereinstimmung der Alter von verschiedenen Methoden innerhalb ihrer Konfidenzintervalle. Die umweltmagnetischen Messungen am Lössprofil von Krems-Wachtberg erlauben auch eine Korrelation mit paläoklimatischen Rekonstruktionen aus isotopischen Ergebnissen des NGRIP-Eisbohrkernes aus Grönland und aus jahreszeitlich geschichteten Seesedimenten (Warven) aus Eifelmaaren [Hambach 2010]. Ein deutlich vollständigeres terrestrisches Archiv von Klimaschwankungen der letzten Eiszeit wurde aber im Löss des nordwestlichen Kraichgaus bei Nussloch südlich von Heidelberg erschlossen (Beispiel 2).

**Beispiel 2: Paläoklima- und –Umwelt-Rekonstruktion aus Löss der letzten Kaltzeit im nordwestlichen Kraichgau**

Im Steinbruch Nussloch der Heidelberger Zement AG ist über dem Unteren und Mittleren Muschelkalk (ca. 245 Millionen Jahre alt) eine bis etwa 20 m mächtige Löss-Paläoböden-Sequenz (LPS) erhalten. Seit Ende der 1980er Jahre wurden von einem interdisziplinären Team von Geowissenschaftlern und Urgeschichtlern immer wieder neue Profilschnitte präpariert und untersucht. Ein standardisiertes Profil der LPS von Nussloch zeigt Abb. 11. Der oberste Teil des Lösses aus der vorletzten Eiszeit (Saale-Eiszeit) ist während der folgenden Warmzeit (Eem, vor etwa 130 000 bis 110 000 Jahren) unter den warmgemäßigten Klimabedingungen vergleichbar den heutigen zu einem Waldboden (Parabraunerde bzw. Luvisol) verwittert, von dem der rötlichbraune Tonanreicherungs-Horizont (Bt) erhalten ist. Darüber folgt ein „Grauer Waldboden“ aus einer Zeit mit kontinentalerem und winterkaltem Klima im Grenzbereich zwischen (Wald-)Steppen und der südlichen Borealen Zone. Danach erfolgte in einer Kaltphase Bildung von Löss, der in Nussloch vollständig zu einer Humuszone („Mosbacher Humuszone“, MHZ) umgewandelt ist. Wühlgänge von Nagern (Krotowinen) und erhöhte Humusgehalte belegen eine hohe biologische Aktivität zur Zeit der Bildung. Je nach damaliger Feuchte wurden die Humuszonen als Schwarzerden (kalkhaltig) oder als Phaeozeme (entkalkt) gebildet. Vor etwa 67 000 Jahren wurde das Klima sehr kalt mit zeitweiligem



**Abb. 11: Lössprofil von Nussloch. Detaillierte Profile mit Lumineszenz- und  $^{14}\text{C}$ -Altern nach Antoine et al. 2009, bearbeitet [aus Zöller 2017, mit freundl. Genehmigung durch WBG].**

Dauerfrostboden, der sich in starken Verlagerungen durch Gelifluktion (Bodenfließen über Dauerfrostboden) der „Niedererschbacher Zone“ (NEZ), Flugsand- und (Sand-)Lössablagerung äußerte und beim späteren Austauen zu Beginn eines Interstadials (kurze Wärmeschwankung innerhalb der Eiszeit) lokal Thermokarst-Senken verursachte. Die Zeit zwischen etwa 54 ka und etwa 16 ka ist gekennzeichnet durch einen häufigen Wechsel zwischen gemäßigeren Interstadialen mit schwacher Bodenbildung und kalten Stadialen mit Lössbildung. Je nach Dauer und Intensität der Interstadiale entstanden (sub-)arktische Braunerden (hellbraun in Abb. 11) wie der gedoppelte „Gräselberger Boden“ (GbB) und der „Lohner Boden“ (LB) oder Tundregleye („Nassböden“, grünlich bis bläulich grau bzw. grau in Abb. 11, teils mit Eisen- und Manganfleckung). Nach dem Lohner Boden hielt auch Dauerfrost wieder verstärkt Einzug [Zöllner 2017].

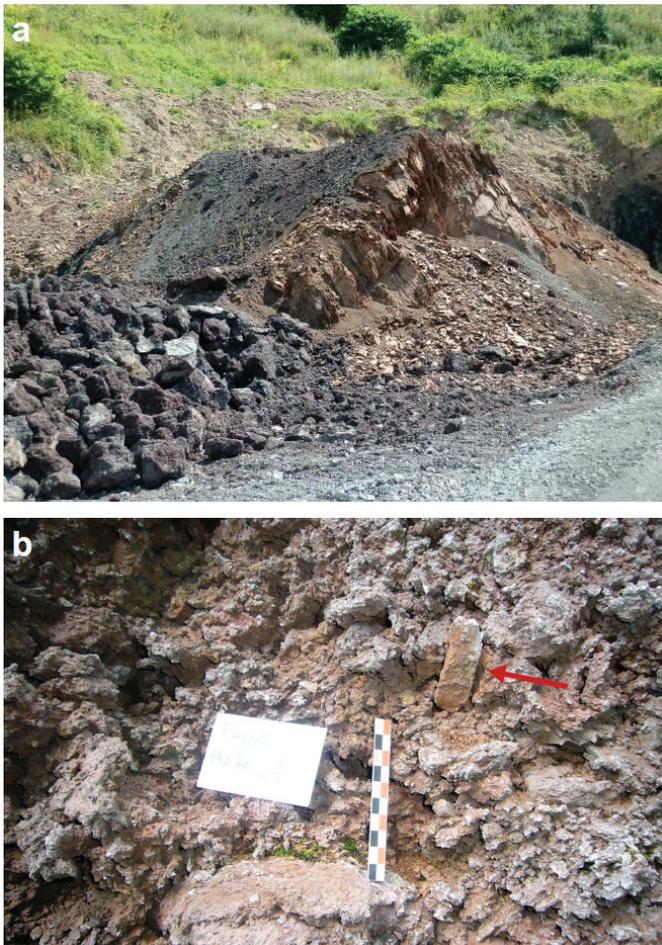
Jüngste weitere Forschungen konnten die Chronologie mithilfe eines neuartigen Ansatzes der  $^{14}\text{C}$ -Datierung an Regenwurm-Calzit-Granulaten der LPS von Nussloch präzisieren [Moine et al. 2017] und mit der Eiskern-Chronologie des NGRIP-Kernes von Grönland vergleichen. Diese neueren Ergebnisse ermöglichen nun, die Interstadialböden von Nussloch oberhalb der NEZ, d.h. ab 55 ka bis ca. 20 ka, fundiert mit den Grönland-Interstadialen GI 2 bis GI 17 zu korrelieren [Rousseau et al. 2017]. Die aus dem Grönlandeis bekannt gewordenen Dansgaard-Oeschger-Zyklen von Stadialen und Interstadialen manifestieren sich also auch in den LPS Mitteleuropas, was eine fundamentale Bedeutung dieser Telekonnektion für die Paläoklima-Forschung belegt.

### Beispiel 3: Neue Ergebnisse zum jüngsten Vulkanismus der Westeifel

Gefahren durch aktiven Vulkanismus assoziiert man nicht unbedingt mit den in Deutschland möglichen Naturkatastrophen, doch erdgeschichtlich gesehen repräsentiert das Eifelvulkanfeld im Westen Deutschlands eines der jüngsten vulkanischen Gebiete in Mitteleuropa. Das Eifelvulkanfeld untergliedert sich in die Hocheifel, in der durch die K/Ar- und Ar/Ar-Methode tertiäre Eruptionen nachgewiesen wurden, sowie die sich daran lateral anschließenden Gebiete der Ost- und Westeifel. Dominante vulkanische Erscheinungen sind Maare, Lavaströme und v.a. in der Westeifel auch Schlackenkegel. Von den insgesamt 360 quartären Eruptionszentren befinden sich die ältesten jeweils im Nordwesten der Ost- und Westeifel (rund 722 000 und 422 000 Jahre), wobei mittels Ar/Ar-Datierungen gezeigt werden konnte, dass die Gebiete aktiven Vulkanismus mit der Zeit von Nordwest nach Südost gewandert sind [Mertz et al. 2015]. Insgesamt scheint der Eifelvulkanismus zyklisch abzulaufen mit verstärkter Aktivität etwa alle 100 000 Jahre, was die Hypothese eines Zusammenhangs zwischen quartären Klimaschwankungen und dem Auftreten von Vulkanismus nahelegt. Im Detail wird spekuliert, dass sich durch das Vorücken und Abschmelzen des fennoskandischen Eisschildes im Zuge glazialer Zyklen die Belastung der Lithosphäre ändert, wodurch eine Störung heißer Asthenosphärenströme und damit Vulkanismus induziert wird [Büchel 1993; Nowell et al. 2006]. Die beiden jüngsten Eruptionen in der Eifel stellen

das Ulmener Maar (ca. 10 900 Jahre) und der Laacher See-Vulkan (knapp 13 000 Jahre) dar, womit der Eifelvulkanismus bei Heranziehen der 10 000 Jahres-Marke gerade so als ruhender Vulkanismus eingestuft werden kann. Die Natur hält sich jedoch selten an menschgemachte Grenzziehungen, und so scheint es überfällig, die bislang unzureichend erforschten Vulkangebiete im Südosten der Westeifel, wo etlichen Studien zufolge die jüngste Aktivität zu erwarten ist [z.B. Mertz et al. 2015], mittels neuer und genauerer chronometrischer Verfahren zu studieren. Nur so kann ein umfassenderes Verständnis der raumzeitlichen Dynamik des Eifelvulkanismus und damit eine verlässlichere Vorhersage zukünftiger Eruptionen gewonnen werden. Dies hatte ein Projekt zum Ziel, welches sich u.a. der Eruptionschronologie der Schlackenkegel um Bad Bertrich herum in der Westeifel widmete. Es wurde versucht, die Aktivität einiger morphologisch junger Schlackenkegel mittels Lumineszenz zu datieren. Die Lumineszenz vulkanischer Gesteine wie Basalt, Andesit oder Rhyolith zeigt jedoch verstärktes anomales Ausheilen (s.o.), was selbst mit den neuesten Korrekturverfahren schlecht in den Griff zu bekommen ist und zur Altersunterschätzung führt. Der Ansatz, der in dem dargestellten Projekt verfolgt wurde, benutzt die Lumineszenz von durch den Vulkanausbruch ausgeheiztem Nebengestein oder Xenolithen (Fremdgesteinen) der Erdkruste. Im Untersuchungsgebiet stehen hauptsächlich devonische (Quarzit-) Schiefer und Sandsteine an, welche bei der Eruption zerkümmert und mit der Lava ausgeworfen wurden. Durch den Kontakt und die Einbettung in die heiße Lava wurde das Lumineszenzsignal dieser Xenolithe gelöscht, so dass die danach akkumulierte Dosis gleichermaßen den Zeitpunkt des Vulkanausbruchs repräsentiert. Gleiches gilt für die Oberflächen anstehender Gesteine, die beispielsweise von heißer Schlacke zugedeckt wurden (Abb. 12). Durch deren Alter und die höhere sedimentäre Reife haben die Schiefer und Sandsteine der Eifel günstigere Lumineszenzeigenschaften entwickeln können, so dass anomales Ausheilen – zumindest für den enthaltenen Quarz – kein größeres Problem mehr darstellt.

Mit diesem Ansatz wurden etliche Schlackenkegel des Bad Bertricher Vulkanfeldes untersucht und mehrere Lumineszenzverfahren parallel angewandt. Exemplarisch sollen hier die Ergebnisse der Schlackenkegel „Wartgesberg“ und „Facher Höhe“ vorgestellt werden. R-TL und OSL an extrahiertem Quarz der Schluffkorngröße (4–20  $\mu\text{m}$ ) lieferten mit dem SAR-Protokoll für drei Proben des Wartgesberg-Vulkans innerhalb der  $1\sigma$ -Fehler identische Alter, welche ein fehlergewichtetes Mittel von  $33,6 \pm 2,4$  ka ergeben [Schmidt et al. 2017a]. Dieses Ergebnis stimmt gut mit der  $^{14}\text{C}$ -Datierung von Organik aus Seesedimenten überein, welche im Zuge der Aufstauung des Übbaches durch den Ausbruch entstanden sind [Eichhorn et al. 2017]. Ebenso passt es gut zur Ar/Ar-Datierung des Wartgesberges, welche allerdings mit Fehlerbereichen von rund 50% sehr unpräzise ist [Mertz et al. 2015]. Durch den Vergleich mit unabhängig gewonnener Altersinformation kann dieser Ansatz der Lumineszenzdatierung von quartären Schlackenkegeln demnach als sehr erfolgversprechend gewertet werden. Eine Lumineszenzprobe dieser Lokalität zeigte jedoch bei einigen Messprotokollen ein systematisch niedrigeres Alter, was aufgrund früherer, ähnlicher Beobachtungen an anderen Standorten [Richter et al. 2015] auf eine zu hohe Erhitzung der Probe

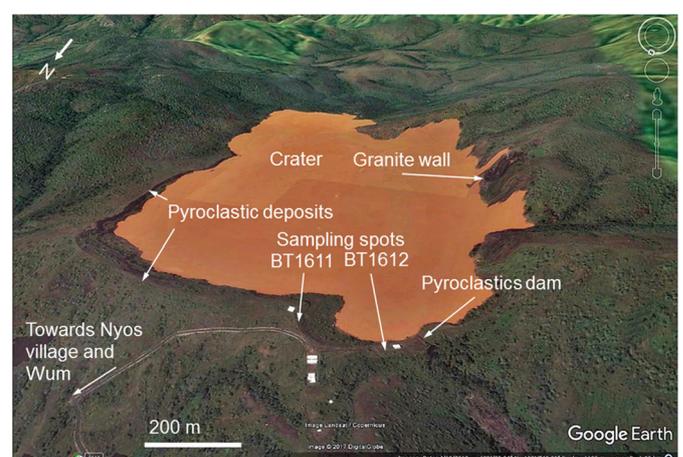


**Abb. 12: Beprobungsstandorte in der Westeifel. (a) Schlackenkegel Wartgesberg: Eine Rippe devonischen Schiefers wurde durch heiße vulkanische Schlacke (heute durch Abbau entfernt) erhitzt und rötlich verfärbt. Lumineszenzproben wurden aus der Kontaktzone zwischen erhitztem Schiefer und Lava entnommen. (b) Schlackenkegel Facher Höhe: In der Matrix vulkanischer Schlacke finden sich erhitzte Fremdgesteine aus (quarzitischem) Schiefer, hier mit rotem Pfeil markiert, welche zur Lumineszenzdatierung genommen wurden und in ihrem Lumineszenzsignal die Zeitinformation seit der Erhitzung, d.h. seit der Eruption, speichern.**

und eine dadurch verursachte Veränderung der Lumineszenzeigenschaften zurückgeführt werden kann. Für die Facher Höhe ergibt sich bei fehlergewichteter Mittelung der Einzelalter verschiedener SAR-Protokolle (R-TL, OSL an Quarz und IRSL an polymineralischen Proben) ein Eruptionsalter von  $15,5 \pm 1,1$  ka [Schmidt et al. 2017a]. Diese Datierungsergebnisse machen den Schlackenkegel der Facher Höhe zum drittjüngsten, bisher bekannten Vulkan der gesamten Eifel und bestätigen die Annahme, dass das Bad Bertricher Vulkanfeld durch sehr junge vulkanische Aktivität gekennzeichnet ist. Die Datierung weiterer Eruptionszentren der südöstlichen Westeifel durch die Autoren ist im Gange, und vorläufige Ergebnisse deuten weitere, teils unerwartet junge Alter an. Auf Basis dessen sollte die Gefährdung der lokalen Bevölkerung durch zukünftige Eruptionen wie auch die Standortsuche für ein Endlager radioaktiver Abfälle neu bewertet werden.

#### Beispiel 4: Nyos-Maar, Kamerun

In aktiven Vulkangebieten kommt der Risikoabschätzung im Hinblick auf primäre und sekundäre vulkanische Gefahren eine noch höhere Bedeutung zu. Eine derartige sekundäre, post-vulkanische Gefahr wurde deutlich, als im August 1986 etwa 1700 Menschenleben dem Entweichen großer Mengen  $\text{CO}_2$  aus dem Nyos-Maarsee in Kamerun zum Opfer fielen. Durch technisch bewerkstelligtes Entgasen des sich sonst am Grund des Sees anreichernden  $\text{CO}_2$  ist diese Gefahr für die Zukunft gebannt, doch droht der See durch die zunehmende Erosion eines natürlichen Staudamms aus Pyroklastika (bei der Eruption explosiv ausgeworfenen Gesteinen) auszulaufen. Die Konsequenz wäre eine tödliche Flutwelle, welche rund 10 000 Menschen in den anschließenden Tälern gefährden würde. Da man die ursprüngliche Dimension des Staudamms kurz nach der Eruption durch Vergleich mit vor Erosion geschützten Teilen des Tufrings rekonstruieren kann, können durch eine zuverlässige Datierung des Nyos-Maars Erosionsraten des natürlichen Staudamms abgeschätzt und damit eine Risikoanalyse über einen eventuell bevorstehenden Dammbbruch ermöglicht werden. Bisherige Datierungsversuche lieferten jedoch wenig konsistente Alter für das Nyos-Maar, welche von 400 Jahren ( $^{14}\text{C}$ -Datierung) bis zu >350 000 Jahren (K/Ar-Datierung) reichen. Methodische Voruntersuchungen zur Rückstellung des Lumineszenzsignals durch Druck oder Druck kombiniert mit Hitze lassen die Hoffnung zu, dass ein zuverlässiges Eruptionsalter des Nyos-Maars mittels TL und/oder OSL erzielt werden kann [z.B. Zöller et al. 2009]. Deshalb wurden am Nyos-Maar zwei Proben des Maartuffs entnommen (Abb. 13), welcher aus fragmentiertem, granitischem Grundgestein und vulkanogenen Komponenten wie Basalt besteht. Der daraus durch Mörsern und chemische Standardverfahren isolierte Quarz der Feinsandkorngröße zeigte tatsächlich beim Vergleich der natürlichen TL-Leuchtkurve mit einer durch additive Bestrahlung erzeugten Leuchtkurve („Plateautest“), dass das geologische Lumineszenzsignal bei der phreatomagmatischen Maarexplosion vollständig gelöscht wurde. Mittels der UV-Emission und verschiedener TL-Messprotokolle (MAAD, SAR u.a.) konnte für beide Proben eine konsistente Äquivalenzdosis ermittelt werden. Die Bestimmung der Dosisleistung erforderte jedoch gewisse Modellannahmen und zu-



**Abb. 13: Satellitenbild des Nyos-Maars mit den Beprobungsstellen (BT1611, BT1612) für die Lumineszenzdatierung und dem natürlichen Damm aus Pyroklastika, der den Kratersee aufstaut [aus Schmidt et al. 2017b; <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0178545.g002>].**

sätzliche Laboruntersuchungen, da beispielsweise wegen des Beta-Abschwächungsfaktors ( $b$ , s.o.) die originale (d.h. vor dem Mörsern) Korngrößenverteilung der Quarze im Maartuff bestimmt werden musste. Weitere begründete Annahmen waren notwendig im Hinblick auf den repräsentativen Feuchtegehalt des Maartuffs, die überlagernde Sedimentmächtigkeit (kosmische Dosisleistung) sowie Variationen des Strahlungsfeldes im mm-Bereich. Unter Berücksichtigung dieser Ergebnisse und Annahmen lässt sich für die Nyos-Eruption ein fehlergewichtetes mittleres Alter von  $12,3 \pm 1,5$  ka berechnen [Schmidt et al. 2017b]. Aufgrund der getroffenen Modellannahmen sollte dieses Alter tendenziell als ein Maximumalter betrachtet werden. Ungeachtet dieser Einschränkung erlaubt diese Datierung nun eine zahlenbasierte Risikoabschätzung eines Dammbrochs und stellt weiterhin die erste numerische Datierung der rund 20 Maarseen in Kamerun dar. Es liegt auf der Hand, diesen Ansatz auf weitere Eruptionszentren auszudehnen, um das immer noch lückenhafte Verständnis der dem Vulkanismus der Kamerunlinie zugrundeliegenden geodynamischen Vorgänge zu verbessern und Lumineszenz-basierte Chronologien v.a. der quartären Vulkane aufzustellen.

## DANKSAGUNG

Die Autoren bedanken sich herzlich bei der Zeitschrift „Chemie in Unserer Zeit“ und bei der „Wissenschaftlichen Buchgesellschaft“ (WBG, Darmstadt) für die Genehmigung zur Weiterverwertung von Abbildungen und Teilen von Inhalten.

## LITERATURVERZEICHNIS

- Aitken, M.J. 1985: Thermoluminescence dating. *Academic Press*, London.
- Aitken, M.J. 1998: An Introduction to Optical Dating. *Oxford University Press*, Oxford New York Tokyo.
- Antoine, P., Rousseau D.-D., Moine, O., Kunesch, S., Hatté C., Lang, A., Tissoux, H., Zöller, L. 2009: Rapid and cyclic aeolian deposition during the Last Glacial in European loess: A high-resolution record from Nussloch, Germany. *Quaternary Science Reviews* **28**, 2955–2973.
- Büchel G. 1993: Maars of the Westeifel, Germany. *Lecture Notes in Earth Sciences* **49**, 1–13.
- Cunningham, A.C., Murray, A.S., Armitage, S.J., Autzen, M. 2018: High-precision natural dose rate estimates through beta counting. *Radiation Measurements* **120**, 209–214, <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.04.008>
- Degering D. & Degering A. 2020: Change is the only constant - time-dependent dose rates in luminescence dating. *Quaternary Geochronology* **58**, (in press), <https://doi.org/10.1016/j.quageo.2020.101074>
- Eichhorn, L., Pirrung, M., Zolitschka, B., Büchel, G. 2017: Pleniglacial sedimentation process reconstruction on laminated lacustrine sediments from lava-dammed Paleolake Alf, West Eifel Volcanic Field (Germany). *Quaternary Science Reviews* **172**, 83–95.
- Erfurt, G., Krbetschek, M. 2003: IRSAR – A single-aliquot regenerative-dose dating protocol applied to the infrared radiofluorescence (IR-RF) of coarse-grain K-feldspar. *Ancient TL* **21**, 35–42.
- Fuchs M., Lang A. 2009: Luminescence dating of hillslope deposits—A review. *Geomorphology* **109**, 17–26.
- Guérin G., Visocekas R. 2015: Volcanic feldspars anomalous fading: Evidence for two different mechanisms. *Radiation Measurements* **81**, 218–223.
- Guérin, G., Mercier, N., Adamiec, G. 2011: Dose-rate conversion factors: update. *Ancient TL* **29**, 5–8.
- Hambach, U. 2010: Palaeoclimatic and stratigraphic implications of high resolution magnetic susceptibility logging of Würmian Loess at the Upper Palaeolithic Krems-Wachtberg site. In: Neugebauer-Maresch, C., Owen, L. (Eds.), *New Aspects of the Central and Eastern European Upper Palaeolithic - Methods, Chronology, Technology and Subsistence*, Wien, pp. 295–304.
- Hambach, U., Zeeden, C., Hark, M., Zöller, L., 2008: Magnetic dating of an Upper Palaeolithic cultural layer bearing loess from the Krems-Wachtberg site (Lower Austria). *Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt* **62**, 153–157, Wien.
- Harvey, K. N., 1957: A History of Luminescence - From the Earliest Times Until 1900. Philadelphia, PA: The American Philosophical Society.
- Kolb, T.R. 2017: Middle and Upper Pleistocene fluvial terraces in an abandoned valley in Upper Franconia (Germany): Chronology and driving forces. *Diss. Fak. Biologie, Chemie und Geowissenschaften Universität Bayreuth*, <https://epub.uni-bayreuth.de/3742/>
- Krbetschek, M. R., Rieser, U., Zöller, L., Heinicke, J. 1994: Radioactive disequilibria in palaeodosimetric dating of sediments. *Radiation Measurements* **23**, 485–48.
- Lomax, J., Fuchs, M., Preusser, F., Fiebig, M., 2013: Luminescence based loess chronostratigraphy of the Upper Palaeolithic site Krems-Wachtberg, Austria. *Quaternary International* (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2012.10.037>
- Mejdahl, V. 1979: Thermoluminescence dating: Beta-dose attenuation in quartz grains. *Archaeometry* **21**, 61–72.
- Mertz, D. F., Löhnertz, W., Nomade, S., Pereira, A., Prelevic, D., and Renne, P. R. (2015) Temporal-spatial evolution of low-SiO<sub>2</sub> volcanism in the Pleistocene West Eifel volcanic field (West Germany) and relationship to upwelling asthenosphere. *Journal of Geodynamics* **88**, 59–79.
- Moine, O., Antoine, P., Hatté, C., Landais, A., Mathieu, J., Prud'homme, C., Rousseau, D.-D., 2017: The impact of Last Glacial climate variability in west-European loess revealed by radiocarbon dating of fossil earthworm granules. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* **114**, 6209–6214.
- Nowell, D. A. G., Jones, M. C., Pyle, D. M. (2006) Episodic Quaternary volcanism in France and Germany. *Journal of Quaternary Science* **21**, 645–675.
- Prescott, J.R., Purvinskis, R.A. 1991: Zero thermoluminescence for zero age. *Ancient TL* **9**, 19–20.
- Preusser, F., Kasper, H.U. 2001: Comparison of dose rate determination using high-resolution gamma spectrometry and inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Ancient TL* **19**, 19–23.
- Preusser, F., Degering, D., Fuchs, M., Hilgers, A., Kadereit, A., Klasen, N., Krbetschek, M., Richter, D., Spencer, J., 2008: Luminescence dating: basics, methods and applications. *Eiszeitalter und Gegenwart (Quaternary Science Journal)* **57**, 95–149.
- Richter, D., Krbetschek, M. R., 2006: A new thermoluminescence dating technique for heated flint. *Archaeometry* **48**, 695–705.
- Richter, D., Dombrowski, H., Neumaier, S., Guibert, P., Zink, A. C. 2010: Environmental gamma dosimetry with OSL of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C for *in situ* sediment measurements. *Radiation Protection Dosimetry* **141**, 27–35.
- Richter, D., Klinger, P., Zöller, L. 2015: Palaeodose underestimation of heated quartz in Red-TL dating of volcanic contexts. *Geochronometria* **42**, 182–188.

- Richter, D., Grün, R., Joannes-Boyau, R., Steele, T.E., Amani, F., Rué M., Fernandes P., Raynal, J.-P., Geraads, D., Ben-Ncer, A., Hublin, J.-J., McPherron, S.P. 2017: The age of the hominin fossils from Jebel Irhoud, Morocco, and the origins of the Middle Stone Age. *Nature* **546**, 293–296, doi:10.1038/nature22335
- Rieser, U., Krbetschek, M.R., Stolz, W. 1994: CCD-Camera based High Sensitivity TL/OSL-Spectrometer. *Radiation Measurements* **23**, 523-528.
- Rink, W.J., Thompson, J.W. (eds), 2015: *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*. Springer (Dordrecht).
- Rousseau, D.-D., Boers, N., Sima, A., Svensson, A., Bigler, M., Lagroix, F., Taylor, S., Antoine, P. 2017: (MIS3 & 2) millennial oscillations in Greenland dust and Eurasian aeolian records: a paleosol perspective. *Quaternary Science Reviews* **169**, 99–113, https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2017.05.020.
- Schmidt, C. 2013: Luminescence dating of heated silex – Potential to improve accuracy and precision and application to Paleolithic sites. *Diss. Math.-Nat. Fak. Univ. Köln*.
- Schmidt, C., Woda C. 2019: Quartz thermoluminescence spectra in the high dose range. *Physics and Chemistry of Minerals*, https://doi.org/10.1007/s00269-019-01046-w
- Schmidt, C., Zöller, L. 2016: Kaltes Leuchten von Mineralen - Lumineszenzdatierung als Schlüssel zur Vergangenheit. *Chem. Unserer Zeit* **50**, 188–197.
- Schmidt, C., Schaarschmidt, M., Kolb, T., Büchel, G., Richter, D., Zöller, L. 2017a: Luminescence dating of Late Pleistocene eruptions in the Eifel Volcanic Field, Germany. *Journal of Quaternary Science* **32**(5): 628–638.
- Schmidt, C., Simmank, O., Kreutzer, S. 2019: Time-resolved optically stimulated luminescence of quartz in the nanosecond time domain. *Journal of Luminescence* **213**, 376-387, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.05.042
- Schmidt, C., Tchouankoue, J. P., Nemzoue, P. N. N., Ayaba, F., Nformidah-Ndah, S. S., Chifu, E. N. 2017b: New thermoluminescence age estimates for the Nyos maar eruption (Cameroon Volcanic Line). *PLoS ONE* **12**(5): e0178545.
- Tudyka, K., Miłosz, S., Adamiec, G., Bluszcz, A., Poręba, G., Paszkowski, Ł., Kolarczyk, A. 2018:  $\mu$ Dose: a compact system for environmental radioactivity and dose rate measurement. *Radiation Measurements* **118**, 8-13, doi: doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.07.016
- Wagner, G. A. 1995: Altersbestimmung von jungen Gesteinen und Artefakten. Stuttgart (Enke).
- Wagner, G. A., Krbetschek, M., Degering, D., Bahain, J.-J., Shao, Q., Falguères, C., Voinchet, P., Dolo, J.-H., Garcia, T., Rightmire, G. P., 2010: Radiometric dating of the type-site for *Homo heidelbergensis* at Mauer, Germany. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* **107**, 19726–19730.
- Wintle, A. G., 1973: Anomalous fading of thermoluminescence in mineral samples. *Nature* **245**, 143– 144.
- Zeeden, C., Dietze, M, Kreutzer, S. 2018: Discriminating luminescence age uncertainty composition for a robust Bayesian modelling. *Quaternary Geochronology* **43**, 30-39, http://dx.doi.org/10.1016/j.quageo.2017.10.001
- Zöller, L. (Hrsg.) 2017: Die Physische Geographie Deutschlands. Darmstadt (WBG).
- Zöller, L., Wagner, G.A. 2015: Luminescence Dating, History. In: Rink, W.J., Thompson, J.W. (eds), 2015: *Encyclopedia of Scientific Dating Methods*, 417-422, Springer (Dordrecht).
- Zöller, L., Blanchard, H., McCammon, C. 2009: Can temperature assisted hydrostatic pressure reset the ambient TL of rocks? – A note on the TL of partially heated country rock from volcanic eruptions. *Ancient TL* **27**, 15-22.
- Zöller, L., Richter, D., Blanchard, H., Einwögerer, T., Händel, M., Neugebauer-Maresch, C. 2014: Our oldest children: Age constraints for the Krems-Wachtberg site obtained from various thermoluminescence dating approaches. *Quaternary International* **351**, 83-87, http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2013.05.003
- Zöller, L., Pernicka, E. 1989: A note on overcounting in alpha-counters and its elimination. *Ancient TL*, **7**:11-14.