

Thermolumineszenz

Rolf C.A. Rottländer, Tübingen

Naturwissenschaftliche Verfahren beruhen fast immer auf sehr einfachen Grundideen. Erst beim Versuch, die Idee auch praktisch zu verwerten, treten die Schwierigkeiten auf, die dann als Fehler des Resultats greifbar werden. Lassen sich die Schwierigkeiten nicht meistern, so kann der Fehler so groß sein, daß er die Messung oder dergl. so weit verfälscht, daß alles unbrauchbar wird. Ein Musterbeispiel für diese Korrelation von technischer Schwierigkeit und Fehler ist die Entwicklung des Thermolumineszenz-Verfahrens. Oft sah es so aus, als ob alle Mühe umsonst sei, obwohl die Idee bestehend einfach ist:

Durch radioaktive Bestrahlung speichert ein Stück Keramik Energie auf. Je länger also die Keramik seit der Herstellung bestrahlt wurde, desto mehr Energie hat sie gespeichert. Diese Energie kann man als Licht messen, wenn das Stück Keramik langsam bis auf etwa 500°C erhitzt wird. Je mehr Lichtenergie dabei frei wird, desto älter ist der Scherben. Die Radioaktivität stammt aus dem Uran und dem Kalium, die in der keramischen Masse selbst von Natur aus enthalten sind.

So weit, so gut. Dann aber beginnt der Kampf mit den Nebenbedingungen. Um hierfür ein Verständnis zu erlangen, ist ein bißchen Halbleiterphysik nötig. Dies ist aber so bildhaft und einfach zu beschreiben, daß selbst ein naturwissenschaftlich nicht Vorgebildeter das nötige Verständnis aufbringen wird.

Jeder hat wohl heutzutage schon gehört, daß Atomkerne gespalten werden. Uns interessiert hier die Atomhülle, die aus sogenannten Schalen aufgebaut ist. Diese Schalen sind die Örter, wo sich die zum Atom gehörigen Elektronen aufhalten. In der Regel passen 8 Elektronen in eine Schale. Hat ein Atom mehr Elektronen, so wird, innen beginnend, immer die Schale mit dem nächst größeren Abstand vom Zentrum aufgefüllt. Die Schalen werden innen beginnend mit K,L,M,N usw. bezeichnet. Für die Thermolumineszenz interessiert uns besonders das Silicium. Es hat 4 Elektronen in der M-Schale. Es fehlen also weitere 4 Elektronen, bis die Schale voll ist. Betrachtet man nun eine größere Menge Silizium, so wird man feststellen, daß die Elektronen der äußeren Schale alle mit fast der gleichen Energie an den Atomkern gebunden sind. Man stellt dies graphisch durch ein 'Band' dar. Weil nur die Hälfte aller möglichen Elektronen vorhanden ist, ist auch das Band nur halb voll. Innerhalb des Bandes ist also noch Platz. Deshalb können sich dort die Elektronen gegeneinander verschieben. Mit anderen Worten: es kann ein Strom fließen. Silicium ist ein Leiter der Elektrizität. Die N-Schale ist leer. Dem entspricht ein leeres Band. Die M-Schale dagegen ergibt das Leitfähigkeitsband. Verbindet sich aber jetzt Silicium mit Sauerstoff zu SiO_2 oder Quarz, so tauchen Elektronen des Sauerstoffs in die M-Schale des Siliciums, und zwar gerade so viel, daß jetzt die M-Schale voll besetzt ist, d.h. 8 Elektronen hat. Dadurch ist die chemische Bindung charakterisiert, die chemischen Valenzen sind abgesättigt. Das der M-Schale entsprechende Band ist zum Valenzband geworden. Da kein Platz mehr im Band ist, können sich die Elektronen nicht mehr darin bewegen. SiO_2 ist ein Isolator.

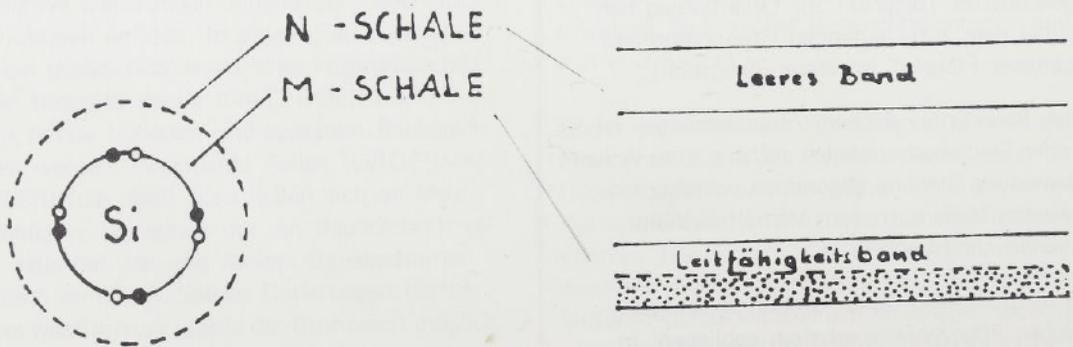


Abb. 1

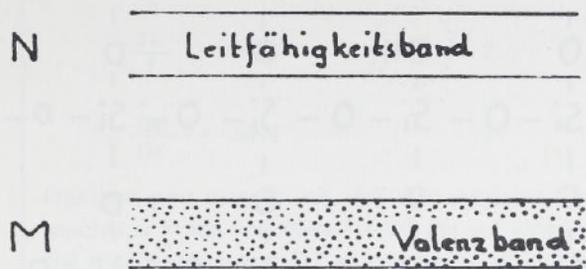
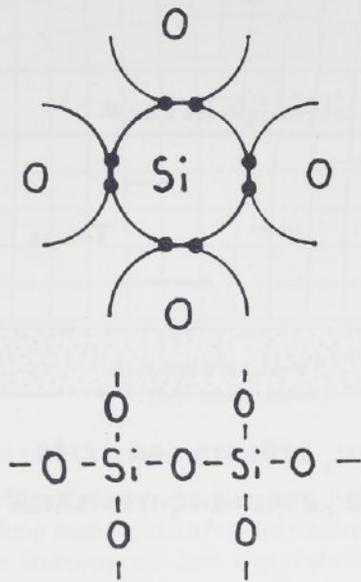


Abb. 2

Würde es nun gelingen, Elektronen aus der M-Schale in die N-Schale zu heben, so hätten sie dort genügend Platz und könnten sich frei bewegen. Deshalb ist das N-Band jetzt zum Leitfähigkeitsband geworden. Im Falle des Quarzes sieht es aber so aus, daß zum Heben der Elektronen so hohe Energien nötig sind, daß man Temperaturen weit über 1000°C anwenden mußte. Bei anderen Verbindungen ist das anders. Quarz ist also ein guter Isolator. All das über den Quarz Gesagte gilt aber nur, wenn ein ideal reiner und auch ideal gebauter Quarzkristall vorliegen würde. In der Natur hat man mit sogenannten Gitterstörungen zu tun.

Die erste Gruppe von Störungen liegt auf chemischem Gebiet: Die Oberfläche eines Quarzkristalls sind überwiegend mit OH-Gruppen abgesättigt. Das gilt auch für alle feinen Risse, Sprünge und Hohlräume im Quarz. Zum anderen sind Si-Atome bisweilen durch Al-Atome ersetzt, die statt vier- nur dreiwertig sind. Dadurch fehlende positive Ladungen im Gitter können wieder durch K oder Na geliefert werden. Solche "falschen" Atome verhalten sich zu den "richtigen" wie 1:1000000 oder noch mehr.

Die zweite Gruppe von Störungen bezieht sich auf das eigentliche Gitter, das Baufehler wie Scherungen, Versetzungen, Gitterleerstellen etc. aufweisen kann. Diese Gitterbaufehler können durch mechanische Beanspruchung und radioaktiven Beschuß nachträglich oder beim Entstehen des Kristalls als Wuchsfehler

gleichzeitig entstehen. Längeres Erhitzen auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunkts kann einen großen Teil dieser Gitterbaufehler ausheilen. Störungen durch die chemischen Verunreinigungen werden dadurch nicht beseitigt.

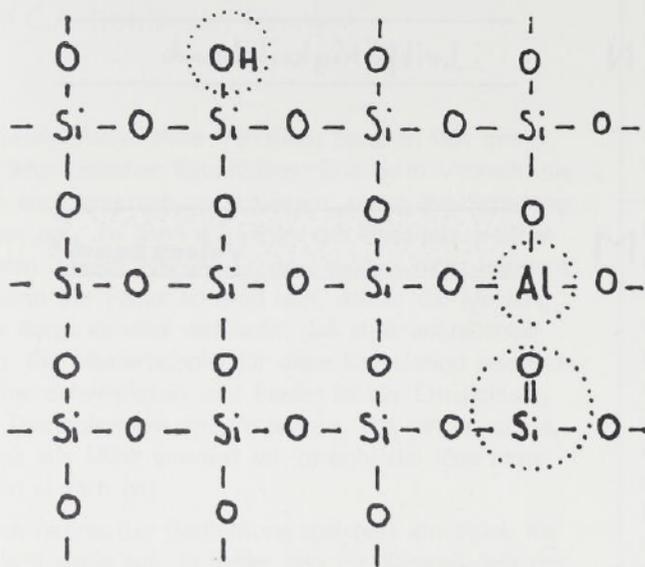
Alle Gitterbaufehler nun entsprechen energetisch gesehen Zuständen, die weder durch das Valenzband oder tieferliegende Bänder noch durch das Leitfähigkeitsband realisiert sind. Vielmehr liegen diese Terme genannten Energieniveaus zwischen Valenzband und Leitfähigkeitsband. Diese neuen Energieniveaus können mit Elektronen besetzt sein oder nicht.

Damit ist das Bild gewonnen, daß uns die Vorgänge bei der Thermolumineszenz verstehen läßt.

α -Strahlen sind Heliumkerne, die fast Lichtgeschwindigkeit haben. β -Strahlen sind entsprechend schnelle Elektronen. γ -Strahlen sind energiereiche, 'harte' Röntgenstrahlen.

Treffen solche Strahlen auf ein Quarzgitter, so können verschiedene Vorgänge ablaufen.

1. Zahlreiche Strahlen durchdringen den Kristall, ohne mit ihm in Wechselwirkung zu treten.
2. Andere Strahlen erteilen Elektronen des Gitters eine so hohe Energie, daß sie mindestens bis ins Leitfähigkeitsband gehoben werden.
3. Besonders harte und genau treffende Strahlen erzeugen neue Gitterstörungen.



CHEMISCHE GITTERBAUFEHLER



Abb. 3

Der erste Fall interessiert uns insofern, als daß es von der äußeren Form eines Kristalls abhängt, ein wie hoher Anteil der Strahlen ungehindert passiert. Kleine Kristalle absorbieren weniger als große. Hier muß gleich darauf aufmerksam gemacht werden, daß α -Strahlen ungleich stärker absorbiert werden als β - und γ -Strahlen.

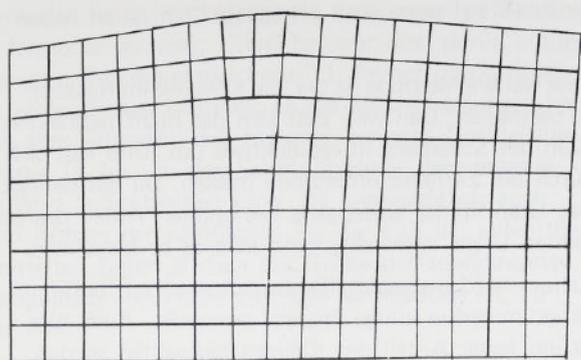
Der zweite Fall ist derjenige, der für die Datierung ausgenutzt wird. Wenn nämlich ein Elektron aus dem Valenzband heraus und in ein sonst unbesetztes Band gehoben wird, so verbleibt es darin nur äußerst kurze Zeit. Es versucht, in das Valenzband zurückzufallen. Das geht aber nur dann, wenn sich darin inzwischen keine Änderungen ergeben haben. Das ist meist aber der Fall. Deshalb kehrt ein großer Teil der Elektronen nicht an die alte Stelle, sondern auf die sogenannten Fallen, Traps oder Haftterme zurück. Sie haben ihren Namen daher, daß in ihnen nun das Elektron wie in einer Falle festsetzt. Es vermag nämlich nicht wieder ins Valenzband zurückzufallen, weil das ein sogenannter "verbotener" Übergang ist. Was ein verbotener Übergang ist, ergibt sich aus den Quantenzahlen eines Elektrons.

Ein anderer Weg ist dagegen möglich: Das Elektron muß durch eine geringe Energie wieder ins Leitfähigkeitsband gehoben werden. Von dort kann es dann wieder, und zwar unter Abgabe von Licht, ins Valenz-

band zurückfallen. Die Energie aber, die nötig ist, um ein Elektron von dem Haftterm ins Leitfähigkeitsband zu heben, wird durch thermische Energie geliefert, woher der Name Thermolumineszenz kommt.

Es ist einleuchtend, daß ein Elektron nahe am Leitfähigkeitsband weniger Energie braucht, um dorthin gehoben zu werden als ein Elektron mit einem tieferen Haftterm.

Tiefe Temperaturen liefern also nur die Energie, um flache Haftstellen wieder zu entleeren. Dies geschieht innerhalb von Stunden. Steigert man dagegen die Temperatur auf ca. 200° C, so werden bereits Elektronen freigesetzt, die unter normalen Bedingungen eine Halbwertszeit von 1000 Jahren hätten; mit anderen Worten: in 1000 Jahren würde die Hälfte der besetzten Haftstellen bei Raumtemperatur wieder entleert. Die Elektronen, die über 300° C freigesetzt wurden, entstammen so tiefen Haftstellen, daß ihre Halbwertszeit über 100 tausend Jahre liegt. Daß überhaupt bei Raumtemperatur tiefe Haftstellen entleert werden können, hängt damit zusammen, daß auch bei Raumtemperatur immer einige wenige Moleküle vorhanden sind, deren Energie einer wesentlich höheren Temperatur entspricht. (Boltzmannscher Satz).



MECHANISCHER GITTERBAUFEHLER
(Zweidimensional)

Abb. 4

Als dritten Effekt harter Strahlung hatten wir die Schaffung neuer Gitterfehlstellen kennengelernt. Zwar ist die überwiegende Zahl aller Fehlstellen des Gitters bereits vorhanden, doch werden besonders durch α -Strahlen weitere Fehlstellen erzeugt. Dies muß bei genauen Datierungen rechnerisch berücksichtigt werden.

Um zu einer Datierung zu kommen, müssen also im Prinzip nur drei Dinge gemessen werden:

1. Die Menge Lichtenergie, die sich im Laufe der Zeit angesammelt hat: TL
2. Die Menge an radioaktiver Energie, die pro Jahr in die Probe eingestrahlt wird: Da
3. Die Menge Lichtenergie, die pro Menge (= dosis) radioaktiver Energie gespeichert wird:

$$\frac{TL}{Da} = f \text{ oder } TL = Da \cdot f$$

Berechnet man nämlich aus der Kenntnis der Lichtausbeute pro radioaktiver Energie die radioaktive Energie, die nötig war, um die im Laufe der Zeit angesammelte Lichtenergie zu produzieren, so braucht man nur noch durch die radioaktive Energie, die pro Jahr in die Probe eingestrahlt wurde, zu teilen, um die verfllossene Zeit zu erhalten:

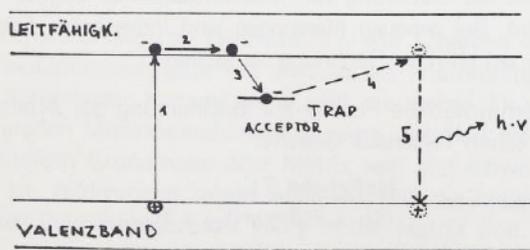


Abb. 5

In Formeln:

$$TL = f \cdot Da \quad 1$$

$$\frac{TL}{f} = Da \quad 2$$

$$\frac{Da}{Da} = \text{Jahre} \quad 3$$

Praktisch geht man so vor, daß man zunächst eine feingepulverte Probe von etwa 10–20 mg auf einer Heizfläche mit beispielsweise 20^o C/min elektrisch aufheizt. Die Probe ist natürlich möglichst flach ausgebreitet, damit alles entstehende Licht austreten und von einem Lichtmeßgerät, einem Photomultiplier, aufgefangen werden kann. Auf einem Schreiber wird in der Laufrichtung die durch ein elektrisches Thermometer ermittelte Temperatur aufgetragen, dazu senkrecht die Lichtausbeute. Dadurch entsteht die sogen. Glühkurve. Die Fläche unter ihr entspricht der gesamten Lichtenergie. An sich kann man so nur bis 400^o C genau das Licht messen. Ab da beginnt nämlich die Heizfläche immer heller zu glühen. Weil aber das durch die Wärme erzeugte Licht rot ist, während das Thermolumineszenzlicht blau, weiß und grünlich ist, kann man durch ein Lichtfilter, daß die rote Strahlung unterdrückt, also blaugrün ist, die gewünschte Strahlung heraus filtern. So ist es möglich, die Temperatur bis 500^o C zu steigern. Ab da wird dann das thermische Leuchten bereits zu hell.

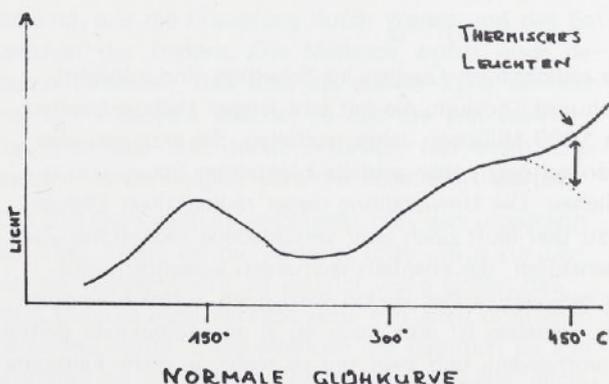


Abb. 6

Zunächst datierte man tatsächlich auf diese Weise, doch wiesen die erhaltenen Daten Abweichungen von über 20 % zu den historisch bekannten Daten auf. Etwa 10 Jahre hat dann das Bemühen gekostet, immer neue Störungsquellen aufzuspüren und zu eliminieren. Diese Stationen müssen kurz gestreift werden, um klarzulegen, welche äußeren Bedingungen für eine zuverlässige Datierung gegeben sein müssen.

Der erste wesentliche Punkt war die Ausschaltung der Tribolumineszenz. Sie entsteht dadurch, daß die Probe gepulvert werden muß. Durch den Druck entstehen neue Fehlstellen, die durch die Reibungsenergie auch besetzt werden. Dadurch, daß man möglichst alle Operationen unter sauerstofffreiem Stickstoff durchführte, besonders das eigentliche Erhitzen, konnte man diesen Effekt unterdrücken. Damit sanken die Abweichungen zum erstenmal unter 20 %. Da man nun genauer messen konnte, entdeckte man, daß helles Tageslicht den gleichen Effekt hat, als ob die Probe erhitzt würde, d.h. besetzte Fallen wurden geleert, das Alter wurde zu niedrig. Dem entgeht man, indem man unter Rotlicht arbeitet.

Einer der drei Hauptschritte der Messung ist es festzustellen, wieviel Licht durch eine bestimmte radioaktive Dosismenge gespeichert wird. Man benutzte dazu eine technische radioaktive Quelle, die α -Strahlen aussendet. Genauere Untersuchungen zeigten aber, daß dadurch ein Fehler entsteht: Wenn auch α -Strahlen in der Keramik stärker gebremst werden als β -Strahlen, so füllen sie doch andererseits die Fallen viel weniger als die β -Strahlen auf. Das Verhältnis der Wirkungsweise, der sogen. Wirkungsquerschnitt mußte ermittelt werden. Diese Korrektur bezieht sich natürlich auch auf die radioaktiven Bestandteile des Scherbens selbst. Auch ist zu berücksichtigen, daß α -Strahlen in viel stärkerem Maße neue Fehlstellen erzeugen.

Formel

$$\epsilon(\text{eff}) = S_{\alpha}$$

Die radioaktiven Quellen im Scherben sind zunächst Uran und Thorium, die mit sehr langen Halbwertszeiten, um 1000 Millionen Jahre, zerfallen. Sie erzeugen also einen geringen, aber zeitlich konstanten Strom von α -Teilchen. Die Umwandlung dieser radioaktiven Elemente zu Blei läuft noch über verschiedene radioaktive Zwischenstufen, die ebenfalls α -Strahlen aussenden. Auf das radioaktive Gas Radon wird noch zurückzukommen sein. Daneben ist aber noch ^{40}K als radioaktiver β -Strahler vorhanden, und zwar um so mehr, je mehr Feldspäte im Scherben vorhanden sind.

Die Intensitäten dieser Strahlungsquellen müssen also ermittelt werden, wenn man die Dosisleistung pro Jahr erhalten will. Die Dosis wird in rad gemessen, das 100 erg pro g darstellt, also eine Arbeit oder Energie ist.

Die radioaktiven Beimengungen liegen in so geringer Konzentration vor, daß besondere Verfahren zu ihrer Ermittlung nötig sind. Uran und Thorium kann man aufgrund ihrer α -Strahlung mit dem Geigerzähler oder Szintillator messen, doch sind die Verfahren nicht sehr

genau (5 %), wenn man erträgliche Zählzeiten haben will.

Eine weitere Methode ist die, die Keramik im Reaktor zu bestrahlen. Dann wandelt sich das nicht radioaktive Uran des Scherbens in radioaktives um. Dies läßt sich durch die Zerfallsspurmethode messen. Da das radioaktive Uran immer einen ganz bestimmten Anteil des gesamten Urans ausmacht, kann man es so berechnen.

Kalium wird insgesamt flammphotometrisch bestimmt, da es immerhin einige Prozent ausmacht. Auch hier ist ein fester Anteil des Kaliums radioaktiv, so daß man es rechnerisch bestimmen kann.

Geht man in der Genauigkeit so weit, so muß man auch berücksichtigen, daß ein Teil hochenergetischer Strahlung aus dem Weltall zu uns kommt: die Höhenstrahlung. Ihr Anteil ist bekannt und das sogar für verschiedene Einbettungstiefen.

Wenn man diese Faktoren alle berücksichtigt, so kommt man schon auf Genauigkeiten um 10 % in der Datierung. Das bedeutet immerhin nur noch ± 400 Jahre für die frühe Bronzezeit.

Wird man aber einmal auf die Einflüsse der Umgebung auf den Scherben während seiner Lagerung aufmerksam, dann muß man noch berücksichtigen, daß auch der einbettende Boden radioaktiv ist, z.B. Flußschlamm bedeutend stärker als etwa Sand. Mit sogenannten Phosphoren, die nichts als den Namen mit dem Element Phosphor gemeinsam haben, kann man die Radioaktivität des Bodens messen, solange die Ausgrabung noch im Gange ist. Diese Phosphore speichern Thermolumineszenzenergie in wenigen Monaten in solchem Maße, daß sie wie ein Scherben ausgeheizt werden können, und so genau die Radioaktivität des Bodens angeben. So dann spielt noch die jährliche Wasserführung des Bodens eine Rolle. Ist nämlich der Boden ständig feucht, so füllen sich die Poren des Scherbens mit Wasser und dadurch werden die α -Strahlen stark gebremst. Andererseits kann dann aber auch das α -Strahlen aussendende Gas Radon nicht entweichen, so daß beide Effekte sich grob gesehen kompensieren. Dies ist ein Umstand, der bei der Datierung von Museumsobjekten zugute kommt. Bei genauen Messungen sind indes beide Faktoren getrennt in Rechnung zu stellen.

immerhin hat die Formel zur Bestimmung des Alters jetzt schon folgendes Gesicht:

$$\text{Alter} = \frac{\text{Natürliche TL}}{(S_{\beta} \times R_{\beta} + \gamma) + (S_{\alpha} \times R_{\alpha})}$$

Trotz aller dieser meßtechnischen Verbesserungen sind damit noch nicht alle Fehler ausgeschlossen. Besonders

gravierend ist da die sogenannte supralinearity. Damit ist folgendes gemeint: Zunächst war man davon ausgegangen, daß die gespeicherte TL immer proportional der eingegebenen Dosis ist. Durch Modellmessungen hat man aber gefunden, daß bei ganz geringen Dosisleistungen die TL bis um den Faktor 2 hinter dem erwarteten Wert zurückbleiben kann. Da dies natürlich auch beim Aufbau der natürlichen TL der Fall ist, fallen die ermittelten Daten je nach der Größe der supralinearity, die natürlich von Probe zu Probe verschieden ist, zu jung aus.

Aber auch hier wurde ein Weg zur Korrektur gefunden: Nachdem die natürliche Thermolumineszenz gemessen ist, werden, mit ganz kleinen Dosen beginnend, die Fallen gefüllt und die erhaltene TL jeweils gemessen. So erhält man die Abhängigkeit der gespeicherten TL von der eingestrahlten Dosis auch im gekrümmten Teil der Kurve. Unter der Annahme, daß sich die Verhältnisse durch das jeweils nötige Ausheizen bis 500°C nicht ändern, kann zunächst die normale Abhängigkeit

$$TL = f \cdot D_{\beta}$$

festgestellt werden. Die entsprechende Kurve trifft die Abszisse nicht bei der Dosis null, sondern irgendwo weiter nach plus verschoben in einem Punkte P. Der Abstand $0 - P = J$ ist nun offenbar die Dosis, die keine entsprechende Lumineszenz hervorzurufen vermag, die also scheinbar fehlt. Die Formel muß nun um diesen Betrag J korrigiert werden:

$$\text{Alter (Jahre)} = \frac{D_{\beta} + J}{R_{\beta+\gamma} + (\epsilon_{\text{eff}} \times R_{\alpha})}$$

Von diesen Korrekturen abgesehen, die den Fehler unter 10 % in den Bereich von 7 % drücken, sind noch weitere Verfeinerungen erdacht worden. Die beiden nun zu besprechenden Methoden beruhen auf der gleichen Beobachtung, ziehen aber sozusagen entgegengesetzte Konsequenzen.

Die Untersuchung von Dünnschliffen von Scherben im Thermolumineszenzgerät mit anstelle des Photomultipliers aufgesetzter Kamera zeigte, daß die meiste TL von den großen Mineraleinschlüssen ausgeht, während die TL der tonigen Grundmasse oder Matrix sehr viel schwächer ist. Andererseits zeigen Analysen, daß die radioaktiven Beimengungen fast völlig in der Matrix sind.

Die Quarz-inclusion-Methode geht nun von der Überlegung aus, daß die α -Strahlen nur eine mittlere

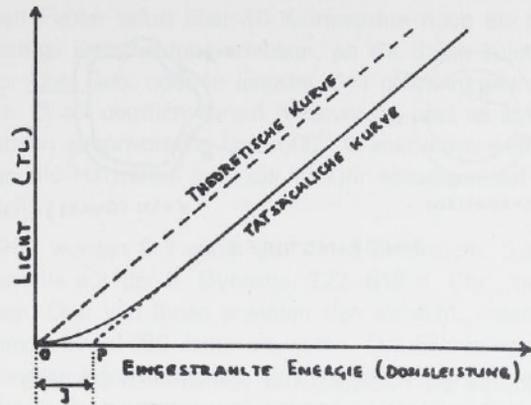


Abb. 7

Reichweite von 20 μ haben. Siebt man aus der zerpulverten Keramik, die zweckmäßigerweise im Schraubstock zerquetscht wird, alle Quarzkörner zwischen 90 und 105 μ (= 0,09–0,105 mm) heraus, so kann man davon ausgehen, daß die Körner einerseits nur unwesentlich von α -Strahlen beeinflusst sind, andererseits aber die β -Strahlen noch hinreichend durchgelassen haben, während die γ -Strahlen praktisch ungehemmt durchtreten.

Der Vorteil der Methode besteht darin, daß durch die möglich gewordene Vernachlässigung der α -Strahlen auch alle damit verbundenen Fehlerquellen ausgeschaltet sind, wie die Dämpfung durch Wasser und das Entweichen des Radons. Die Methode wurde noch dadurch verbessert, daß man die äußere Zone der Körner mit Flußsäure abätzte, so daß die von α -Strahlen getroffene und durch Diffusion von chem. Elementen verunreinigten Bereiche abgetrennt wurden.

Die fine-grain-method beschreibt nun den umgekehrten Weg, indem sie nur Material unter 45 μ zur Datierung nimmt. Daher ist es jetzt völlig sicher, daß alles Material auch wirklich ganz von allen α -Strahlen getroffen wurde. Diese Methode hat natürlich da ihre Vorteile, wo mit fettem Ton gearbeitet wurde, dem dann ein grober Zuschlag als Magerung beigegeben wurde. Im Neolithikum besteht er oft aus Granitgus, also neben Quarz ist Feldspat und Glimmer reichlich vorhanden.

Ein weiterer Vorteil der fine-grain-Methode liegt darin, daß der aus der Höhenstrahlung stammende Anteil der γ -Strahlen um den Faktor zwei gedrückt wird.

Der Feldspat wiederum wurde wegen seines hohen Kaliumgehalts dazu benutzt, um im Sinne der Inclusion-Technik eine Feldspat-inclusion-Technik zu erarbeiten.

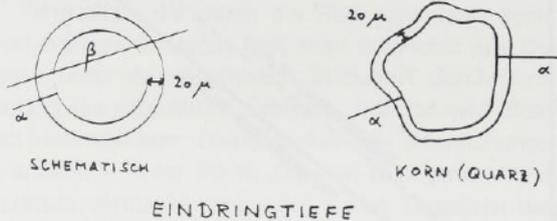


Abb. 8

Hier stammte die Radioaktivität vornehmlich aus dem Mineral selbst. Dies setzt natürlich ebenfalls die Fehlermöglichkeiten sehr herab.

Die letztgenannten Methoden ergeben bei sorgfältiger Durchführung Fehler um nur 5 %, also ± 300 Jahre fürs Neolithikum. (Hier sei eingeflochten, daß für die Zeit um 5300 BC die nach SUESS korrigierten C^{14} -Daten bestätigt werden.) In günstigen Fällen sind Fehler von nur 2 % aufgetreten (vorchristl. Eisenzeit ± 40 Jahre)

Als letzte Entwicklung der Inklusion-Methode bleibt die single-grain-Methode zu erwähnen. Aus dem zerkleinerten Scherbenmaterial oder auch aus Formsandresten, die sich in Gußstücken finden, werden dank ihres hohen spezifischen Gewichts die Schwerminerale abgetrennt. Mit einem starken Magneten entfernt man magnetische Minerale, insbesondere Eisenverbindungen, und behält im wesentlichen Zirkonkörner übrig (d $4,0 - 4,6 \text{ g/cm}^3$). Im Gegensatz zum Quarz SiO_2 hat Zirkon ZrO_2 einen Urangehalt von einigen Zehntel Promillen, so daß eine α -Quelle im Innern der Körner vorhanden ist. Andererseits gibt Zirkon eine sehr gute TL-Antwort auf Strahlen. Außerdem wird seine Speicherkapazität kaum durch hohe α -Strahldosen verändert. Dadurch entfallen sehr viele Fehlerquellen und die Formel lautet einfach:

$$\text{Alter (Jahre)} = \frac{\text{Natürliche Dosis}}{\text{Dosisrate pro Jahr}}$$

Da aber nur einzelne Körner von ca. 50μ Größe zur Verfügung stehen, ist es nötig, im TL-Gerät das einzelne Korn mit einer Art Mikroskop zu beobachten und zu messen.

Während von reichlich vorhandenem Scherbenmaterial lieber ein kleines Stück abgezwickelt wird, muß man sich bei wertvollen Museumsstücken damit begnügen, mit dem Wolframcarbidbohrer einige 10 mg zu entnehmen. Dabei muß der oberste mm verworfen werden,

weil dort durch das Licht ein Teil der Fallen geleert ist. Enttäuschte Besitzer von Fälschungen verdächtigten nun die TL-Methode mit dem Argument, der Bohrer erhitzte sich bei der Arbeit so, daß alle natürliche TL beseitigt würde.

Als man dieser Sache nachging, und zwar an einem ausgesucht hart gebrannten persischen Porzellan, ergab sich zunächst, daß im Bereich oberhalb von 325°C alle natürliche TL erhalten war. Dies ist aber ohnehin erst der Bereich, der am wenigsten störanfällig ist und deshalb benutzt wird. Außerdem wurde aber eine neue Version der TL-Datierung entdeckt, die sogenannte pre-dose-Technik. Drei Schritte sind nötig, um ihre Grundlage verständlich zu machen.

1. Die Probe wird mit einer schwachen Dosis β -Strahlen, etwa 125 rad, bestrahlt, ehe sie im Rahmen des Meßvorgangs auf 500°C erhitzt wird. Dabei wird bereits bei 125°C eine bestimmte TL-Antwort S_0 erreicht.
2. Die Probe wird erst auf 500°C erhitzt (ausgeheizt), dann wird mir 125 rad bestrahlt und erneut gemessen. Jetzt ergibt sich die stärkere TL-Antwort S_N bei 125°C .
3. Schließlich wird zunächst mit 750 rad vorbestrahlt, dann ausgeheizt und anschließend wieder mir 125 rad bestrahlt. Bei 125°C ergibt sich eine nochmals gesteigerte TL-Ausbeute $S_N + \beta$.

Wie ist das zu erklären? Offensichtlich rührt die Empfindlichkeitssteigerung der Probe 3 gegenüber 2 doch daher, daß sie eine Vorbestrahlung + Ausheizung erfahren hat. Daß das Heizen mit dazugehört, ergibt sich aus Versuch 1 und 2. Wenn also Bestrahlen und Heizen zusammen die Empfindlichkeitssteigerung bewirken, dann muß die höhere Empfindlichkeit bei S_N dadurch bewirkt sein, daß der Scherben eine pre-dose, eben die archäologische erhalten hat. Obwohl also die Haftstellen leer sind, hat sich ein memory der erlittenen Bestrahlung seit der Herstellung der Keramik erhalten.

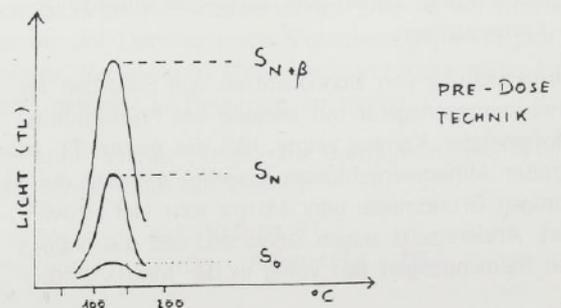
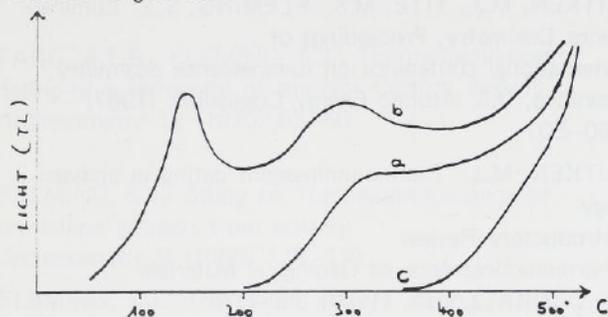


Abb. 9

Sollte also beim Bohren wirklich zu hoch erhitzt werden, so läßt sich durch die neue Technik dennoch die archäologische Dosis nachweisen. Andererseits wird natürlich bei einer Fälschung S_O genauso hoch wie S_N ausfallen, weil keine pre-dose da ist, die die Empfindlichkeit steigern könnte, während dann eine pre-dose im Labor eine große Empfindlichkeitssteigerung ergibt.

Dieser Effekt ist quantitativ ausgebaut worden und ergibt besonders zwischen 100 und 1500 Jahren ausgezeichnete Ergebnisse.



- a) Natürliches TL;
- b) nach pre dose;
- c) Hiermisches Glühen)

Abb. 10

Als letzte Technik sei die subtraction-method genannt. Sie ist aufwendig, da sie sowohl die Datierung nach der quarz-inclusion-method vornehmen muß, als auch die nach der fine-grain-method. Wie dargelegt, besteht der Unterschied der Methoden darin, daß die quartz-inclusion-method die Effekte der α -Strahlung nicht mitmißt. Zieht man also die Dosiswerte beider Methoden voneinander ab, so bleibt natürlich nur die Wirkung der α -Strahlen übrig. Da diese aber, wie ebenfalls schon dargelegt, nur eine sehr kurze Reichweite haben, stammen alle erhaltenen Dosis-Unterschiede aus dem Scherben selbst. Die Einflüsse des Bodens und der Höhenstrahlung sind ausgeschaltet. Da aber wie oben auseinandergesetzt, die beiden Effekte im feuchten Scherben, nämlich Bremsen der α -Strahlen und Festhalten von Radon, sich weitgehend kompensieren, ist mit der subtraction-method ein geeignetes Verfahren für Museumsstücke gefunden.

Anwendungen

Die ersten Datierungsversuche mit TL wurden an griechischer Keramik unternommen, deren Alter feststand. Dann wurde eine Serie untersucht, die von frühen mesopotamischen Stücken, ca. 6000 Jahre alt, bis zu mittelalterlichen Scherben reichte. Mit zunehmender Genauigkeit untersuchte man Stücke provinzialrömischer Provenienz.

Aber abgesehen von genauen Datierungen gelang es sehr früh, Fälschungen von echten Stücken zu unterscheiden, weil Fehler selbst über 10 % immerhin noch die eindeutige Entscheidung erlauben, ob ein Stück zuletzt vor Chr. Geb. oder in jüngster Zeit gebrannt worden ist. Es sei deutlich darauf hingewiesen, daß es auf den letzten Brennvorgang über 500° C ankommt, weil dieser alle Haftterme leer, die TL-Uhr sozusagen auf Null stellt.

1969 wurden 9 Figuren aus China untersucht. Sie sollten alle aus der 6. Dynastie, 222–618 n. Chr., stammen. Drei von ihnen erwiesen sich als echt, indem sie mindestens 1280 Jahre alt waren. Die Fälschungen konnten höchstens 320 Jahre alt sein. Obwohl nur minimale Probemengen entnommen wurden, und damit die Fehlerbreiten groß sind, war die Aussage eindeutig.

1950 tauchten drei sogenannten Pontische Vasen, auf griechischem Vorbild beruhende etruskische Erzeugnisse des ausgehenden 6. Jahrhunderts, auf dem schweizer Antiquitätenmarkt auf. Die Stücke gelangten nach Basel, Heidelberg und Kopenhagen. DOHRN, dessen Dissertation pontische Vasen behandelt, erklärte alle drei Stücke 1966 nach Fotografien als zweifellose Fälschungen. Kopenhagen ließ daraufhin eine TL-Bestimmung machen. Wegen der Kostbarkeit des Stücks konnte nur wenig entnommen werden, so daß der mögliche Fehler mit 10,9 % anzusetzen ist. Danach muß das Stück zwischen 2000 und 425 vor Chr. zuletzt gebrannt worden sein. Zu einem kleinen Skandal entwickelte sich die Echtheitsprüfung von Figurinen und Töpferware des Hacilar-Stils. 68 Objekte wurden untersucht. Von ihnen erwiesen sich 18 als echt, 48 als unecht. Die Ergebnisse von 2 Untersuchungen durften nicht publiziert werden. Unter den 18 echten Stücken befanden sich die 6 Stücke, die aus regulären Ausgrabungen stammten.

Soviel über Echtheitsprüfungen. Eine große Hilfe wird die TL-Methode natürlich da sein werden, wo auch heute noch der Ausgräber Holzkohle absichtlich nicht aufhebt. Aber auch da, wo man früher keine Holzkohle aufhob oder keine vorhanden ist, kann man heute das Stück Keramik selbst datieren. Das ist in gewissem Umfange in Bylany geschehen. Hier bestätigte sich die C^{14} -Datierung. Allerdings waren die Fehlerbreiten zu groß, um eine sichere Entscheidung darüber zu gewinnen, ob die Korrekturen nach SUESS zuverlässig sind.

Von der Fundstelle Unterwisternitz sind die tönernen Menschen- und Tierplastiken berühmt geworden, die an der Oberkante der Paudorf-Bodenbildung zutage traten und ins Gravettien gesetzt werden. Vom Fundort selbst und aus der nächsten Umgebung sind C^{14} -Daten um

24000 bis 27000 v. Chr. bekanntgeworden. Aus derselben Schicht wie Unterwisternitz I, aber etwas abseits, gibt es gebrannte Tonklumpen, die in Oxford TL-datiert wurden. Man erhielt mit einer 10 %igen Fehlerbreite 33000 Jahre vor heute. Verglichen mit den beiden höheren C^{14} -Daten von 29000 vor heute bei einem möglichen Fehler von etwa 300 Jahren kann man mit der Übereinstimmung zufrieden sein, zumal die C^{14} -Daten nicht korrigiert sind.

Besonders interessant dürfte es indessen sein, daß neben Keramik auch Stein datiert werden kann, der im Feuer gelegen hat. Gerade bei den Großsteingräbern hat es sich oft ergeben, daß der Boden mit einer Lage von gebranntem Flint bedeckt war.

Nun stellt sich aber beim Flint die Schwierigkeit ein, daß das gepulverte Material nach dem Ausheizen von selbst wieder eine sogenannte Regenerations-TL ergibt. Es wurde ermittelt, daß hierfür eine Wasseraufnahme an der großen Oberfläche des Flintpulvers verantwortlich ist. Man hat deshalb versucht, vom Flint Dünnschliffe herzustellen, weil dort die Oberfläche wesentlich kleiner ist. Dies brachte auch eine wesentliche Verbesserung, doch muß noch an der Methode gearbeitet werden.

Indessen scheint sich ein neuer Weg aufzutun. Wie wir fanden, hat Hornstein ein anderes thermisches Verhalten als Flint. Während dieser bei Temperaturen um 300 rissig wird und schließlich weiß, erhält jener bessere Schlageigenschaften, wenn man langsam und nicht stark über 500–600° C erhitzt. Dieser Vorgang ist von einem Farbumschlag von gelbbraun nach rötlich begleitet, der nach unseren Messungen zwischen 280 und 300° C auftritt.

Vom Magdalénien angefangen treten in südwestdeutschen Fundkomplexen immer stärker Stücke auf, deren Rotfärbung anzeigt, daß sie getempert wurden oder im Feuer lagen. In gewissen Straten der Jägerhausgrotte machen sie bis zu 80 % des Abschlagmaterials aus.

Gegen Ende des Mesolithikums nimmt diese Erscheinung wieder ab. Aufgrund unserer Untersuchungen am Raster-Elektronen-Mikroskop sind wir nun der Ansicht, daß am Hornstein die Regenerations-TL weniger auftreten sollte und damit ein Weg frei wird, die Typenspektren der zahlreichen Oberflächenfundplätze zu datieren und evtl. vermischte Komplexe zu identifizieren. Erste Versuche sind ermutigend verlaufen.

L i t e r a t u r

- AITKEN, M.J., TITE, M.S., REID, J.: Thermoluminescent Dating: Progress Report
Archaeometry 6 (1963) 65–75
- AITKEN, M.J., TITE, M.S., REID, J.: Thermoluminescent dating of ancient ceramics
Nature 202 (1964) 1032–1033
- AITKEN, M.J., TITE, M.S., FLEMING, S.J.: Luminescence Dosimetry, Proceedings of . . .
International conference on luminescence dosimetry, Stanford, U.S. Atomic Energy Commission, (1967) 490–501
- AITKEN, M.J.: Thermoluminescent dating in archaeology
Introductory Review
Thermoluminescence of Geological Materials
McDOUGALL Edit. (1968) 369–378
- AITKEN, M.J., ZIMMERMANN, D.W., FLEMING, S.J.: Thermoluminescent Dating of ancient pottery
Nature 219 (1968) 442–444
- AITKEN, M.J.: Thermoluminescent dosimetry of environmental radiation on archaeological sites.
Archaeometry 11 (1969) 109–114
- AITKEN, M.J., ALLRED, J.C., THOMPSON, J.: Proc. Second Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Gatlinburg (Conf – 680 920, NBS Springfield, Virginia (1968) 248–265
- AITKEN, M.J., FLEMING, S.J.: Preliminary application of thermoluminescent dating to the eruptions of Thera.
Proc. Int. Congr. on the Volcano of Thera 1969
- AITKEN, M.J.: Dating by archaeomagnetic and thermoluminescent methods.
a) *Phil. Trans. Roy.Soc.Lond. A* 269 (1970) 77–88
b) The impact of the natural sciences on archaeology, London 1970, 77–88
- AITKEN, M.J., MOOREY, P.R.S., UCKO, P.J.: The authenticity of vessels and figurines in the Hacilar style
Archaeometry 13 (1971) 89–142
- AITKEN, M.J., ALLDRED, J.C.: The assessment of error limits in thermoluminescent dating
Archaeometry 14 (1972) 257–269
- BETTINALI, C., FERRARESSO, G.: Adsorption Thermoluminescence of $CaCO_3$ in Thermoluminescence of Geological Materials
McDOUGALL Edit. 1968, 143–153

- DANIELS, F., BOYD, Ch., SAUNDERS, D.F.: Thermoluminescence as a research tool
Science N.Y. 117 (1953) 343–349
- DESAI, V.S., AITKEN, M.J.: Radon escape from pottery: effect of wetness
Archaeometry 16 (1974) 95–97
- DORT, W. et. al.: Paleotemperatures and Chronology at Archaeological Cave Site Revealed by Thermoluminescence
Science 150 No. 3695 (1965) 480 ff.
- FAGG, B.E.B., FLEMING, S.J.: Thermoluminescent dating of a terracotta of the Nok-Culture, Nigeria
Archaeometry 12 (1970) 53–56
- FLEMING, S.J.: Study of Thermoluminescence of crystalline extracts from pottery
Archaeometry 9 (1966) 170–173
- FLEMING, S.J.: Thermoluminescent Dating: refinement of the quartz inclusion method.
Archaeometry 12 (1970) 133–146
- FLEMING, S.J., MOSS, H.M., JOSEPH, A.: Thermoluminescent authenticity of some 'six dynasties' figures
Archaeometry 12 (1970) 59–68
- FLEMING, S.J.: Thermoluminescent authenticity testing of a Pontic amphora
Archaeometry 12 (1970) 129–132
- FLEMING, S.J., THOMPSON, J.: Quartz as a heat – resistant dosimeter.
Health Physics 18 (1970) 567–568
- FLEMING, S.J., JUCKER, H., RIEDERER, J.: Etruscan wall – paintings on terracotta a study in authenticity
Archaeometry 13 (1971) 143–168
- FLEMING, S.J.: Thermoluminescent authenticity testing of ancient ceramics; the effects of sampling by drilling
Archaeometry 13 (1971) 59–70
- FLEMING, S.J.: The pre-dose technique: A new thermoluminescent dating method.
Archaeometry 15 (1973) 13–30
- FLEMING, S.J.: Thermoluminescence and glaze studies of a group of T'ang Dynasty ceramics
Archaeometry 15 (1973) 31–52
- FLEMING, S.J., SAMPSON, E.H.: The authenticity of figurines, animals and pottery facsimiles of bronzes in the Hui Hsien Style
Archaeometry 14 (1972) 237–244
- FLEMING, S.J., STONEHAM, D.: The subtraction technique of thermoluminescent dating
Archaeometry 15 (1973) 229–238
- FLEMING, S.J., STONEHAM, D.: Thermoluminescent authenticity study and dating of Renaissance terracottas
Archaeometry 15 (1973) 239–248
- FLEMING, S.J.: Thermoluminescent authenticity studies of unglazed T'ang Dynasty ceramic tomb goods
Archaeometry 16 (1974) 91–94
- FREMLIN, J.H., SPIRATH, S.: Thermoluminescent dating: Examples of nonuniformity of luminescence
Archaeometry 7 (1964) 58–62
- FRISCH, O.R.: Thermolumineszenz in Kristallen
Wien Ber. IIa 136 (1927) 57
- GÖSKU, H.Y., FREMLIN, J.H.: Thermoluminescence from unirradiated flints: regeneration thermoluminescence
Archaeometry (1927) 127–132
- GÖRLER, J.: Die Thermolumineszenz und ihre Anwendung zur Altersbestimmung von Keramikscherven
Bonner Jahrb. 164 (1964) 189 ff.
- GÖRLER, J.: Die Thermolumineszenz und ihre Anwendung zur Altersbestimmung von Keramikscherven.
Archaeophysika, Band 15 der Beihefte der B.J. (1965) 109–122
- GRÖGLER, N., HOUTERMANS, F.G., STAUFFER, H.: Über die Datierung von Keramik und Ziegel durch Thermolumineszenz
Helv. Phys. Acta 33 (1960) 595–596
- HUXTABLE, J., AITKEN, M.J., WEBER, J.C.: Thermoluminescent dating of baked clay balls of the Poverty Point culture
Archaeometry 14 (1972) 269–276
- ICHIKAWA YONETA: Dating of ancient ceramics by thermoluminescence
Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ. 43 (1965) No. 1, 1–6 C.A. (1965) 6289 e
- JOHNSON, N.M., BLANCHARD, R.L.: Radiation dosimetry from the natural thermoluminescence of fossil shells
Am. Mineral. 52 (1967) 1297–1310
- KENNEDY, G.C., KNOFF, L.: Dating by thermoluminescence
Archaeology 13 (1960) 147–148

- KUFFERATH, mit Hinweisen auf Untersuchungen v. HÖRMANN, FRENZEL u. and.: Lumineszenzanalyse Präh. Z. 25 (1934) 173
- MALIK, S.R., DURRANI, S.A., FREMLIN, J.H.: A comparative study of the spatial distribution of uranium and of TL-producing minerals in archaeological materials
Archaeometry 15 (1973) 249–254
- MAZESS, R.B., ZIMMERMANN, D.W.: Pottery dating from thermoluminescence
Science N.Y. 152 (1966) 347–348
- MEJDAHL, V.: Thermoluminescence dating of ancient Danish ceramics
Archaeometry 11 (1969) 99–104
- MEJDAHL, V.: Measurement of environmental radiation at archaeological excavation sites.
Archaeometry 12 (1970) 147–160
- MEJDAHL, V.: Progress in TL-dating at Risö
Archaeometry 14 (1972) 245–256
- RALPH, E.K., HAN, M.C.: Dating of pottery by Thermoluminescence
Nature 210 (1966) 245
- RONCA, L.B., ZELLER, E.J.: Thermoluminescence as a function of climate and temperature
Amer. J. of Science 263 (1965) 416–428
- SAMPSON, E.H., FLEMING, S.J., BRAY, W.: Thermoluminescent dating of Colombian pottery in the Yotoco style
Archaeometry 14 (1972) 119–126
- TEJERO, N.C.: Reunion international sobre aplicaciones de la termoluminescencia (Spoleto, Italien)
BOI INAH No. 25 (1966) 27–28
- TITE, M.S., WAINE, J.: Thermoluminescent dating: a re-appraisal
Archaeometry 5 (1962) 53–79
- TITE, M.S.: Thermoluminescent dating of ancient ceramics: A reassessment
Archaeometry 9 (1966) 155–169
- WATANABE NAOTSUNE: Recent chronology in U.S.A.
J. Antrhop. Soc. Tokyo, No. 730–731 (1962) 183–185
- WINTER, J.: Radiocarbon dating by thermoluminescent dosimetry
Archaeometry 14 (1972) 281–286
- WINTLE, A.G., OAKLEY, K.P.: Thermoluminescent dating of fired rockcrystal from Bellan Bandi Palassa, Ceylon
Archaeometry 14 (1972) 277–280
- ZELLER, E.J., WRAY, J.L., DANIELS, F.: Factors in age determination of carbonate sediments by thermoluminescence
Bull. Am. Ass. Petrol. Geol. 41 (1957) 1212–1219
- ZIMMERMANN, D.W.: Thermoluminescence from fine grains from ancient pottery
Archaeometry 10 (1967) 26–28
- ZIMMERMANN, D.W., HUXTABLE, J.: Recent applications and developments in fine grain dating.
Archaeometry 11 (1969) 105–108
- ZIMMERMANN, W.D.: Thermoluminescent dating using fine grains from pottery
Archaeometry 13 (1971) 29–52
- ZIMMERMANN, D.W., HUXTABLE, J.: Thermoluminescent dating of Upper Palaeolithic fired clay from Dolni Vestonice
Archaeometry 13 (1971) 53–58
- ZIMMERMANN, D.W., YUHAS, M.P., MEYERS, P.: Thermoluminescence authenticity measurements on core material from the Bronze Horse of the New York Metropolitan Museum of Art
Archaeometry 16 (1974) 19–30