

**OPTISCH STIMULIERTE LUMINESZENZ ZUR  
DATIERUNG VON BAUWERKEN  
VERSUCHE ZUR LUMINESZENZMESSUNG AN  
GRENZFLÄCHENMATERIAL**

Diplomarbeit von Leonie Saltzmann-Tyll  
vorgelegt im Juli 2011

# OPTISCH STIUMULIERTE LUMINESZENZ ZUR DATIERUNG VON BAUWERKEN VERSUCHE ZUR LUMINESZENZMESSUNG AN GRENZFLÄCHENMATERIAL

Diplomarbeit von Leonie Saltzmann-Tyll  
vorgelegt im Juli 2011

## Prüfer

**Prof. E. Emmerling**, Technische Universität München,  
Lehrstuhl für Restaurierung, Kunsttechnologie und Konservierungswissenschaft,  
Oettingenstraße 15, 80538 München

**Prof. Dr. E. Pernicka**, Eberhard-Karls-Universität Tübingen,  
Institut für Ur- und Frühgeschichte und Archäologie des Mittelalters,  
Abteilung für Jüngere Urgeschichte und Frühgeschichte;  
Wissenschaftlicher Direktor und Geschäftsführer des Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie GmbH,  
C 5 Zeughaus, 68159 Mannheim

## Betreuer

Dipl. Restauratorin Christine Kenner, Leiterin des Dezernats Restaurierung, Landesamt für Denkmalpflege  
in Hessen

Hans Michael Hangleiter, freiberuflicher Restaurator, Otzberg

Susanne Lindauer, Diplom Physikerin, Curt-Engelhorn-Zentrum Archäometrie

## **Optisch stimulierte Lumineszenz zur Datierung von Bauwerken Versuche zur Lumineszenzmessung an Grenzflächenmaterial**

**D**ie Diplomarbeit entstand als Vorstudie für ein Projekt des Landesamtes für Denkmalpflege Hessen in Zusammenarbeit mit dem Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie in Mannheim, mit dem Ziel, die Anwendung naturwissenschaftlicher Methoden zur Datierung von Mauerwerk in der Baudenkmalpflege weiter zu entwickeln. Zu klären war die Frage, ob und unter welchen Bedingungen die Lumineszenzdatierung von lichtgebleichten Baumaterialien zur Altersbestimmung an Baudenkmalen anwendbar ist.

Der theoretische Teil der Arbeit befasst sich mit den physikalischen Grundlagen der Lumineszenzdatierung, beschreibt Methoden und nennt potentielle Fehlerquellen. Anhand der Literatur wird recherchiert, inwieweit optisch stimulierte Lumineszenz (OSL) bisher zur Datierung von Bauwerken verwendet wurde und welche Schwierigkeiten dabei auftraten.

Der praktische Teil beschreibt die speziellen Anforderungen an die Beprobung von Baudenkmalen und die Probenentnahme. Zur Anpassung und Optimierung wurden Versuchsreihen durchgeführt. An drei zuverlässig datierten mittelalterlichen Kirchen wurden auf dieser Basis Lumineszenzmessungen vorgenommen. Probenaufbereitung und Messungen erfolgten im Klaus-Tschira-Labor des Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie in Mannheim.

## **Optically stimulated luminescence for dating architectural monuments Studies on luminescence measurements using material from boundary layers**

**T**his diploma thesis can be considered as a preparatory study for an interdisciplinary project of the *Landesamt für Denkmalpflege Hessen* in cooperation with the *Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie* in Mannheim. Aim of this cooperation is to progress the use of scientific methods for dating masonry in the field of care and preservation of architectural monuments.

Topic of this thesis is an assessment of applicability of luminescence dating on construction materials bleached by daylight.

The theoretical chapter presents the physical fundamentals, the methods and the potential error sources of luminescence dating. By literature research, an overview on the state of the art in dating architectural structures by using optically stimulated luminescence (OSL) is given.

The practical chapter describes how samples were taken, processed and measured. For optimizing sampling on monuments, studies on reference panels were made. Based on these studies three reliably dated, mediaeval churches were sampled and luminescence-dated. Sample processing and measurements were performed in the *Klaus-Tschira-Labor* of the *Curt-Engelhorn-Zentrum für Archäometrie* in Mannheim

<b>ABSTRACT</b>	<b>III</b>
Optisch stimulierte Lumineszenz zur Datierung von Bauwerken	
Versuche zur Lumineszenzmessung an Grenzflächenmaterial	iii
Optically stimulated luminescence for dating architectural monuments	
Studies on luminescence measurements using material from boundary layers	iii
<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>VII</b>
<b>TABELLENVERZEICHNIS</b>	<b>IX</b>
<b>1    EINFÜHRUNG</b>	<b>1</b>
1.1 Grundbegriffe	2
1.1.1 Radiolumineszenz	2
1.1.2 Abgrenzung zu weiteren Lumineszenzphänomenen	2
1.1.3 Lumineszenzdatierung	2
1.2 Überblick zur Geschichte der Lumineszenzdatierung	3
1.3 Beprobung von Grenzflächen	4
<b>Theoretischer Teil</b>	
<b>2    PHYSIKALISCHER HINTERGRUND</b>	<b>6</b>
2.1 Anregung	6
2.2 Stimulation und Rekombination	8
2.3 Ionisierende Strahlung	9
2.4 Altersberechnung	10
<b>3    METHODISCHE GRUNDLAGEN</b>	<b>11</b>
3.1 Lumineszenzmessung	11
3.1.1 Optische Stimulation und Emission	11
3.1.2 Vorheizen	12
3.2 Bestimmung der Äquivalenzdosis	13
3.3 Dosis-Wachstumskurve	14
3.4 Bestimmung der Dosisrate	14
3.4.1 Dosimetrie	14
3.4.2 Gammaspektroskopie	15
3.4.3 Neutronenaktivierungsanalyse	16
3.4.4 Beurteilung der Methoden zur Bestimmung der Dosisrate	16
3.4.5 Bestimmung des Feuchtegehalts der Probe	17
3.5 Zuverlässigkeit der Datierung	18

3.6 Fehlerquellen	19
3.6.1 Streuung der Äquivalenzdosiswerte	19
3.6.2 Bestimmung der Dosisleistung	21
3.6.3 Lumineszenzmessung	23
<b>4 STAND DER FORSCHUNG</b>	<b>24</b>
4.1 Untersuchungen zur Datierung von Kalkmörtel	25
4.2 Untersuchungen zur Datierung von Gesteinsoberflächen	27

## Praktischer Teil

<b>5 ANGEWANDTE METHODEN</b>	<b>30</b>
5.1 Gewinnung des Probenmaterials	30
5.1.1 Probenentnahme	30
5.1.2 Probenaufbereitung	31
5.1.3 Probenmenge	32
5.2 Beschreibung des Messgerätes, Risø TL/OSL Reader	32
5.2.1 Probenkarussell und Kammer	32
5.2.2 Stimulation	33
5.2.3 Detektion	34
5.2.4 Bestrahlung	35
5.3 Auswertungsmethodik	36
5.3.1 Qualitätskontrolle	36
5.3.2 Auswertung der ausgewählten Aliquots	38
<b>6 VORVERSUCHE: LUMINESZENZMESSUNG AN TIEFENPROFILIEN</b>	<b>39</b>
6.1 Putzprobekörper	39
6.1.1 Entnahme des Probenmaterials an den Putzplatten	40
6.1.2 Messung und Messergebnisse der Putzproben	41
6.1.3 Auswertung der Versuche an den Putzproben	42
6.2 Sandsteinprobekörper	43
6.2.1 Probenentnahme am Sandstein	43
6.2.2 Messung und Messergebnisse der Sandsteinproben	43
6.2.3 Auswertung der Versuche an den Sandsteinproben	44

<b>7</b>	<b>TESTREIHEN ZUR OSL-DATIERUNG AN BAUWERKEN</b>	<b>45</b>
7.1	Frankfurt a. M., St. Leonhardskirche	45
7.1.1	Osttürme: Zuordnung und Datierung	46
7.1.2	Messung und Auswertung der Proben aus St. Leonhard	47
7.2	Fulda, kath. Filial- und Wallfahrtskirche St. Peter, Liobakirche auf dem Petersberg	49
7.2.1	Zuordnung Langhaus Westwand	50
7.2.2	Zuordnung und Datierung Krypta	50
7.2.3	Zuordnung und Datierung des Chorquadrums und Vierungsturmes	51
7.2.4	Messung und Auswertung der Proben aus St. Peter	52
7.3	Fulda, St. Andreaskirche auf dem Neuenberg	54
7.3.1	Zuordnung Querhaus, Ostwand, oberhalb der Gewölbe	55
7.3.2	Zuordnung Chorschränken	55
7.3.3	Messung und Auswertung der Proben aus St. Andreas	56
7.4	Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Datierungsversuchen an Bauwerken	58
<b>8</b>	<b>FAZIT UND AUSBLICK</b>	<b>59</b>
	<b>ANHANG I</b>	<b>61</b>
	<b>ANHANG II</b>	<b>66</b>
	<b>GLOSSAR</b>	<b>71</b>
	<b>LITERATUR</b>	<b>72</b>
	<b>DANKE</b>	<b>76</b>

# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1: Bändermodell [ <a href="http://fmsg.bildung-rp.de/infoschul/infoschul/html/baendermodell.html">http://fmsg.bildung-rp.de/infoschul/infoschul/html/baendermodell.html</a> ]	6
2: Leiter, Halbleiter und Nichtleiter [ <a href="http://wikipedia.org/wiki/Bändermodell">wikipedia.org/wiki/Bändermodell</a> ]	6
3: Anregung und Lumineszenz am Elektronenmodell. Die weiße O-Fehlstelle ist ein Beispiel für eine Falle. Hier liegt eine positive Ladung vor, ein Elektron kann sich anhaften. Das orange Al <sup>3+</sup> Atom ist ein Beispiel für eine Lochfalle. [GREILICH 2004 S. 16]	7
4: Durch ionisierende Strahlung wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben und haftet an einer Falle an. Der Mangel an Elektronen im Valenzband wird durch Elektronenlochwanderung zu einer Lochfalle ausgeglichen.[KADEREIT et al. 2007, S. 13]	7
5: Bei optischer oder thermischer Stimulation verlässt das Elektron die Falle und rekombiniert mit der Lochfalle. Dabei wird Lumineszenz freigesetzt. [KADEREIT ET AL. 2007, S. 13]	7
6: Strahlungskomponenten [PREUSSER et al. 2008, S. 99]	9
7: Vorheiztest, ab einer Temperatur von 250 °C bleibt die Äquivalenzdosis konstant, d. h. alle thermisch instabilen Anteile des Lumineszenzsignals wurden gelöscht. [PREUSSER et al. 2008, S. 115]	12
8: Tritt bei einer Probe thermischer Transfer auf, so steigt die Äquivalenzdosis mit steigender Temperatur weiter an.[PREUSSER et al. 2008, S. 116]	12
9: Darstellung eine additiven Wachstumskurve und Ermittlung der Äquivalenzdosis durch Extrapolation.	13
10: Dosisfunktion einer Teilprobe. Die normierten Äquivalenzdosiswerte für die verschiedenen Bestrahlungszeiten wachsen exponentiell an. Die Äquivalenzdosis für die natürliche Lumineszenz ist in der Kurve eingetragen.	13
11: Mit einem tragbaren Gammaskpektrometer gemessene Spektroskopie zur Probe 10 in St. Andreas. Zur Verfügung gestellt von Frau Susanne Lindauer.	15
12: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte einer gut gebleichten Probe. Die Werte liegen dicht bei einander und bilden eine symmetrische Verteilung.	19
13: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte einer schlecht gebleichten Probe. Die Werte sind deutlich höher als erwartet und streuen stark.	19
14: Ausleuchtplateautests für zwei Proben, die auf eine vollständig (flaches Plateau) bzw. unvollständig (ansteigende Äquivalenzdosiswerte) gebleichte Probe hinweisen. Das Vorhandensein eines Ausleuchtplateaus belegt nicht zweifelsfrei, dass eine Probe vor der Ablagerung vollständig gebleicht wurde, da mögliche Störungen durch instabile Signalkomponenten vorliegen können. [PREUSSER et al. 2008, S. 117]	20
15: Gleichgewicht veranschaulicht als Becher mit unterschiedlichen Öffnungen.	22
16: Risø TL/OSL Reader, Modell DA-20, a) Reader mit Probenkammer, Stimulations-, Mess- und Bestrahlungsbauteilen, b) Streuerungseinheit Minisys. [Risø 2010, S. 1]	32
17: Probenkarussell mit Probenscheibchen. [Risø 2010, S. 6. ]	32
18: Schematische Darstellung der Bauteile des Risø TL/OSL Readers. [Risø 2010, S. 2]	33
19: Emission der Blauen LEDs (blau), 420 nm Langpassfilter um Stimulationslicht im Detektionsbereich heraus zu filtern (grün), Transmissionsbereich des Hoya Detektionsfilters. [Risø 2010, S. 15]	34
20: Lumineszenzemission von Quarz und Transmissionsbereich des verwendeten Hoya U-340 Detektionsfilters [Risø 2010, S. 9]	35
21: Schematische Darstellung der β -Strahlenquelle.[Risø 2010, S. 20]	35
22: Veränderung der Sensitivität im Verlauf des SAR Protokolls.	36

23: Entnahme von unbelichtetem Sand zur Mörtelherstellung, das Equipment.	39
24: Entnahme mit einem in die ungestörte geologische Schichtung eingeschlagenen Metallrohr, Situation bei Licht nachgestellt.	39
25: Skizzierter Schnitt durch einen Putz	40
26: Abnahme der obersten Kornlage mit der Raspel ohne dabei das Grobkorn zu lösen	40
27: Grundriss der St Leonhardkirche. [WOLFF, JUNG1896]	46
28: St. Leonhard, Aufriss Ostseite. [WOLFF, JUNG1896]	46
29: Gewichtetes Histogramm der Äquivalenzdosiswerte für Probe 2.1	48
30: 3-D Modell der Kirche ohne Dächer. Vorromanische Bauteile rot dargestellt. [HANGLEITER 2007]	49
31: 3-D Modell, Schnitt oberhalb der Gewölbekappen der Krypta. [HANGLEITER 2007]	49
32: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 6.1, Langhaus, Westwand.	52
33: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 8.1, Krypta, Liobagelass.	52
34: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 7.1, Krypta, Ostwand.	52
35: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 11.1, Chorquadrant, Südwand.	52
36: Fulda Neuenberg, St. Andreas, Rekonstruktion des Gründungsbaues. Isometrische Darstellung. [STASCH 1985]	54
37: Fulda-Neuenberg, St Andreas, Grundriss der Krypta mit Darstellung der Treppenzüge. Die rot umrandeten Bereiche zeigen den sein 1985 zugänglichen Zwischenraum zwischen den bauzeitlichen und den vorgemauerten Chorschranken. [HAROSKA; KENNER 1998, S. 220]	54
38: Dosiskurve 9.2, Ostwand, Oberhalb Gewölbe	56
39: Dosiskurve 10.1, Krypta, südliche Chorschranke	56

# TABELLENVERZEICHNIS

---

1: Durchschnittliche Aufenthaltsdauer der Elektronen in den Fallen. [GREILICH 2004, S.7]	8
2: Ablauf der Messung nach SAR Protokoll	14
3: Anwendung der Lumineszenzdatierung, Publizierte Beispiele [Preusser 2008, S. 125.]	24
4: Beispiel für einen Integraltest. Bei den grün markierten Aliquots liegen niedrige Äquivalenzdosismerte vor, die über die Integrale konstant bleiben. Bei den rot markierten Aliquots steigen die Werte bei zunehmendem Integral an. Bei den gelb markierten Aliquots liegen hohe Äquivalenzdosismerte vor, die über die Integrale konstant bleiben.	37
5: Ergebnisse der Messungen an den Putzprobekörpern	42
6: Ergebnisse der Messungen am Sandstein-Probekörper	43
7: SAR Protokoll von Probe 2.1	47
8: Ergebnisse von Probe 2.1	48
9: Ergebnisse der Proben aus St. Peter. Bei Anzahl Aliquot ist die erste Ziffer die Anzahl der für eine Datierung verwendbaren Teilproben, die zweite die Zahl der gemessenen Aliquots	52
10: Ergebnisse der Proben aus St. Andreas.. Bei Anzahl Aliquot ist die erste Ziffer die Anzahl der für eine Datierung verwendbaren Teilproben, die zweite die Zahl der gemessenen Aliquots.	56
11: Integraltest Probe 2.1	61
12: Integraltest Probe 6.1	62
13: Integraltest Probe 7.1	62
14: Integraltest Probe 8.1	63
15: Integraltest Probe 9.2 ab Probe 15 wurde der Test wegen des eindeutigen Ergebnisses nur noch für drei der 8 Integrale durchgeführt.	63
16: Integraltest Probe 10.1. Ab Probe 33 wurde der Test wegen des eindeutigen Ergebnisses nur noch für 5 der 8 Integrale durchgeführt.	64
17: Integraltest Probe 11.1. Aliquots 43 - 47 wurden vor der Messung 30 Minuten mit Tageslicht be- lichtet	64
18: Integraltest Probe 12, Probekörper Sandstein.	65
19: Integraltest zur Auswertung der Ergebnisse des Bleichtests. Die Probennummern sind in der Ersten Zeile angegeben	65
20: Probe 6	66
21: Probe 7	66
22: Probe 8	66
23: Probe 9	66
24: Probe 10	66

**B**auwerke werden in der Regel mit den Methoden der Bauforschung, nach stilistischen Kriterien, Dendrochronologie und gegebenenfalls  $^{14}\text{C}$  Untersuchungen datiert. Jedoch gibt es einige Bauten, deren Datierung nicht abschließend geklärt ist, so z.B. die Arnheiter Kapelle auf einem abgelegenen Bauernhof in der Nähe der Breuburg in Hessen. In seiner wechselvollen Geschichte diente das Gebäude zunächst als Kapelle, dann als Schmiede, Wohnhaus, Lagerhaus und schließlich als Hühnerstall. Die dürftigen Archivalien belegen eine frühmittelalterliche Besiedlung für die Gegend und diverse Anzeichen am Bau sprechen dafür, dass es sich bei der Kapelle um ein Bauwerk dieser Zeit handelt.<sup>1</sup> Einen eindeutigen Beweis gibt es jedoch nicht. Rüsthölzer sind in dem kleinen Bau nicht zu finden. Der Dachstuhl und die Lehmdecken sind eindeutig später und gesichertes Material für eine  $^{14}\text{C}$  Analyse war nicht zu finden. Da der Bau sehr schlicht ist und oft verändert wurde, lässt er sich anhand stilistischer Merkmale nicht eindeutig zuordnen.

Angesichts dieses Beispiels, aber zum Beispiel für die Torhalle Lorsch oder die Liobakirche in Fulda Petersberg, wäre es wünschenswert, eine Methode zu finden, mit der sich die Entstehung des Gebäudes über die Putze oder –noch besser– die Mauersteine selbst datieren ließe. Zudem ließe sich eine Falschdatierung durch eine evtl. Zweitverwendung von nichtmineralischen Baustoffen ausschließen.

Kann mittels der Lumineszenzmessung, die es theoretisch ermöglicht die letzte Belichtung von Quarz oder Feldspat zu datieren, auch das Alter von Bauwerken ermittelt werden? Schließlich bekommt jeder Mauerstein Licht, wenn er im Steinbruch gebrochen, bearbeitet, transportiert, gelagert und vermauert wird. Nicht nur die Steine, auch Putzschichten sind dem Licht ausgesetzt und enthalten Quarz, so dass sich ihre Überdeckung ebenfalls datieren ließe. Am Fugen- oder Unterputz müsste sich der Verputz datieren lassen. Auch könnte man Putzschichten unterschiedlicher Bauzeiten und Veränderungsphasen datieren.

Schon beim Studium der Literatur zeigte sich, dass der Einsatz der Lumineszenzmessung als praxistaugliche Methode für die zeitliche Einordnung von Bauwerken viele Fragen aufwirft. Die Idee aber zu dieser Diplomarbeit war geboren und ließ mich nicht mehr los. Zusätzlichen Anreiz bot der interdisziplinäre Aspekt einer solchen Arbeit, bekannte naturwissenschaftliche Methoden unter restauratorischem Blickwinkel zu betrachten.

## 1.1 Grundbegriffe

### 1.1.1 Radiolumineszenz

Jeder kristalline, elektrisch nicht leitende Körper kann einen Teil der Energie aus der ihn durchdringenden ionisierenden Strahlung, wie z. B. natürliche radioaktive oder kosmische Strahlung in Form von potentieller Energie der Elektronen speichern. Werden bei diesem Prozess Photonen, also Licht, freigesetzt, spricht man von Radiolumineszenz. Diese wird wiederum je nach auslösendem Stimulans, Licht oder Wärme, in die **optisch stimulierte Radiolumineszenz (OSL)** bzw. **thermisch stimulierte Radiolumineszenz** unterschieden. Letztere wird in der Literatur in der Regel auf den Begriff **Thermolumineszenz (TL)** verkürzt, da bei der Anwendung zur Datierung eine Bestrahlung vorausgesetzt wird. Der Begriff ist nicht eindeutig, wird in vorliegender Arbeit aus Üblichkeitsgründen aber weiterverwendet.

### 1.1.2 Abgrenzung zu weiteren Lumineszenzphänomenen

Neben der Radiolumineszenz gibt es weitere Formen der Lumineszenz. Sie werden durch die Art der Anregung von einander unterschieden. Beispiele dafür sind:

- **Biolumineszenz**, bei Glühwürmchen verursacht durch Biochemische Prozesse
- **Photolumineszenz**, das Leuchten von Leuchtstoffröhren oder Schwarzlichtfarben, angeregt durch die Absorption von Photonen. Die Emission erfolgt als Fluoreszenz innerhalb von  $10^{-8}$  Sekunden nach der Anregung. Erfolgt die Emission verzögert spricht man von Phosphoreszenz.
- **Elektrolumineszenz** bezeichnet die Anregung des Systems durch elektrischen Strom. Dieser Effekt ist für das Leuchten von Leuchtdioden verantwortlich. Das Leuchten von Glühlampen ist keine Lumineszenz, sondern wird durch die Plancksche Wärmestrahlung am Glühdraht erzeugt.
- **Thermolumineszenz** im Wortsinne bezeichnet die Anregung der Elektronen im System durch Wärme und tritt zusätzlich zur Wärmestrahlung auf.

### 1.1.3 Lumineszenzdatierung

Das Phänomen der Radiolumineszenz wird unter anderem für die Altersbestimmungen in der Geologie und der Archäologie genutzt. *„Die Lumineszenzdatierung ist eine Methode der absoluten Altersbestimmung. Sie zählt zu den dosimetrischen Datierungsmethoden und beruht auf der zeitabhängigen Akkumulation von Strahlenschäden in Mineralen, die durch die natürliche Radioaktivität verursacht werden. Mit der Lumineszenz-Datierung (Thermolumineszenz und optisch stimulierte Lumineszenz) kann der Zeitpunkt der Mineralbildung, bzw. der Erhitzung oder der Zeitpunkt der Ablagerung eines Sediments direkt datiert werden. Aus der Intensität des Lumineszenzsignals kann das Lumineszenzalter berechnet werden. Bestimmbares Material: Quarze und Feldspäte bspw. in Keramik oder Sedimenten. Geeigneter Zeitabschnitt: Quartär“<sup>2</sup>*

## 1.2 Überblick zur Geschichte der Lumineszenzdatierung

Seit der Entdeckung der durch ionisierende Strahlung induzierten Lumineszenz im 19. Jahrhundert ist bekannt, dass Mineralien Informationen speichern können. FARRINGTON DANIELS schlug 1953 vor, diese Lumineszenz als Hilfsmittel zur Datierung der letzten Erwärmung von Artefakten zu nutzen.<sup>3</sup>

Zur Datierung an Keramik wurde die Thermolumineszenz sowohl in Kalifornien<sup>4</sup> als auch in Bern<sup>5</sup> 1960 erstmals angewandt. Anschließend wurde die Thermolumineszenz zur Datierung und Echtheitsbestimmung von archäologischen Artefakten und zur Datierung in der Geologie weiterentwickelt. Besonders wichtig hierbei sind die Forschungen um MARTIN JAMES AITKEN in Oxford.<sup>6,7</sup> Während der Forschungen zeigte sich, dass sich das Lumineszenzsignal auch durch Licht löschen lässt. Dieses Phänomen, welches später (s.u.) Grundlage der „optisch stimulierten Lumineszenz“ werden sollte, ermöglichte eine Datierung der letzten Belichtung, zum Beispiel bei der Umlagerung von Sedimenten.<sup>8</sup> Der entscheidende Durchbruch zur Datierung von lichtgebleichtem Material gelang erst Mitte der 1980er Jahre mit der Einführung der optisch stimulierten Lumineszenz (OSL).<sup>9</sup> Ein weiterer Meilenstein in der Lumineszenzdatierung war die Entdeckung der mit Infrarotlicht stimulierten Lumineszenz, die es erlaubt Feldspat in Feinstkorn-Mineralgemischen unabhängig vom Quarz zu stimulieren.<sup>10</sup>

Die OSL-Datierung hat sich vor allem in der Geologie durchgesetzt. Die Datierung von lichtgebleichtem Material wird auch in der Archäometrie angewandt ist aber aus methodischen Gründen problembehaftet. Ansätze zur Datierung von ungebranntem Baumaterial mit OSL wurden von C. GOEDICKE am Rathgen Forschungslabor in Berlin<sup>11,12</sup> sowie an der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Max-Planck Institut für Kernphysik bei Prof. GÜNTHER A. WAGNER<sup>13,14</sup> unternommen.

---

3 DANIELS et al. 1953.  
 4 KENNEDY; KNOPFF 1960.  
 5 GROGLER et al. 1960.  
 6 AITKEN et al. 1964.  
 7 AITKEN et al. 1968.  
 8 WINTLE; HUNTLEY 1979.  
 9 HUNTLEY et al. 1985.  
 10 HÜTT et al. 1988.  
 11 GOEDICKE 2003.  
 12 DOLATA; GOEDICKE 2004.  
 13 GREILICH et al. 2005.  
 14 GREILICH 2004.

### 1.3 Beprobung von Grenzflächen

Die in einem zu datierenden Material gespeicherte Energie (potentielle Energie der Elektronen) kann im Labor künstlich stimuliert werden. Dabei entscheidet die Art der Stimulation, ob es sich bei dem Messverfahren um OSL oder TL handelt. Bei der Wahl des Messverfahrens ist es theoretisch unerheblich, ob es sich um die Datierung eines optischen oder thermischen Ereignisses, den Brand oder die Belichtung des Minerals handelt. Es liegt jedoch aus physikalischen Überlegungen (s. S. Seite 8) nahe, Proben, die beim zu datierenden Ereignis durch Belichtung gebleicht wurden, auch zur Messung optisch zu stimulieren.

Beim Datierungsereignis hat die thermische Stimulation gegenüber der optischen den Vorteil, dass Hitze das Material durchdringt. Bei gebrannten Artefakten wie Keramik oder Ziegel kann daher von einem vollständigen Zurücksetzen des Lumineszenzsignals beim Brand ausgegangen werden. Die Entnahme kann bei Licht erfolgen, da das Probenmaterial erst im Dunkellabor nach Entfernen der belichteten, äußeren zwei mm entnommen wird.

Die optische Stimulation hat zu berücksichtigen, dass Licht ein Material nur oberflächlich belichtet und nicht tief durchdringt. Es entstehen Grenzflächen, die ein anderes Signal tragen als das darunterliegende Gefüge. Bei der Datierung von äolischen Sedimenten werden diese Schwierigkeiten umgangen, da beim Lufttransport die Sandkörner so vereinzelt sind, dass eine vollständige Belichtung gesichert ist. Bei der Datierung von Putzen hingegen kann nicht von einer vollständigen Belichtung der Sande ausgegangen werden. Beim Abbau und Transport des Sandes und bei der Mörtelherstellung gelangen lediglich ein Teil der Sandkörner an die Oberfläche und werden dem Licht ausgesetzt. Aufgrund von Modellberechnungen geht man von einem Anteil von etwa 3 % belichteter Sandkörner im Mörtel aus.<sup>15</sup>

Hingegen bleiben Mörtelgrenzschichten, zum Beispiel die Oberfläche des Unter- oder Fugenputzes, meist einige Zeit dem Licht ausgesetzt, bevor sie mit einer Putzschicht abgedeckt werden.

Da Mauersteine vor dem Vermauern bearbeitet, transportiert und mehrfach bewegt werden, kann von einer vollständigen Belichtung aller Flächen ausgegangen werden.

Um für eine optisch stimulierte Lumineszenzdatierung an einem Bauwerk geeignetes Probenmaterial zu erhalten, scheint eine Beprobung der beim Bau belichteten Grenzflächen möglich.

Während der Diplomarbeit wurde ein Verfahren zur Beprobung solcher Grenzflächen erarbeitet. An verlässlich datierten Bauwerken sollte die Anwendung des Verfahrens überprüft werden. Um das Eindringverhalten von Licht besser nachvollziehen zu können und die Beprobung von Grenzflächen zu überprüfen wurden Putzprobekörper angefertigt und oberflächlich belichtet. Eine weitere Versuchsreihe erfolgte an rotem Sandstein.

# Theoretischer Teil

## 2 PHYSIKALISCHER HINTERGRUND

Wenn ein natürlich gewachsener Kristall im Dunklen ionisierender Strahlung ausgesetzt ist, baut sich innerhalb des Kristalls ein **Strahlenschaden**<sup>16</sup> auf. Dieser Schaden kumuliert proportional zur absorbierten Strahlung. Wird der Kristall nun erhitzt oder wird er dem Licht ausgesetzt, so heilt der Strahlenschaden aus und baut sich unter Lichtabschluss und andauernder ionisierender Bestrahlung erneut auf. Bei dem Ausheilungsprozess wird eine messbare Lumineszenz frei. Die Intensität der Lumineszenz wird zum einen durch die Menge an absorbierter ionisierender Strahlung und zum anderen durch die spezifische Sensitivität der Probe bestimmt. Die Sensitivität wird als Lumineszenz pro Dosis definiert und in counts<sup>17</sup>/Gray gemessen. Die an einem Standort pro Masse absorbierte ionisierende Strahlungsintensität wird als **Dosisleistung** oder Dosisrate bezeichnet. Sie ist ausschlaggebend für das Ausmaß des in einem Mineral verursachten Strahlenschadens. Die Dosisleistung wird in Gray pro 1000 Jahre (Gy/ka) gemessen, wobei Gray<sup>18</sup> für Energie pro Masse (J/kg) steht. Aus der Dosisleistung am Ort der Probenentnahme und aus der Intensität des Lumineszenzsignals kann die Zeitspanne seit dem letzten Ausheilen des Strahlenschadens berechnet werden.

Die physikalischen und methodischen Grundlagen der Lumineszenzdatierung folgen den Arbeiten von PREUSER et al. 2008, AITKEN 1985, AITKEN 1998, GREILICH 2004 und KADEREIT et al. 2007.

### 2.1 Anregung

Der physikalische Prozess, der der Lumineszenzdatierung zugrunde liegt, lässt sich vereinfacht mit dem Energiebändermodell für nichtleitende Feststoffe erklären.

#### Energiebändermodell

Bei einem einzelnen Atom liegen die Elektronen in diskreten Energieniveaus vor. Treffen zwei Atome aufeinander so beeinflussen sich die Elektronen gegenseitig und bilden weitere Energieniveaus aus. Wenn wie in einem Kristallgitter viele Atome zusammentreffen so entstehen so viele Energieniveaus, dass sie zu Bändern verwischen. Zwischen den Bändern verbleiben sogenannte verbotene Zonen in denen sich die Elektronen nicht aufhalten können und die sie nur durch Zugabe von Anregungsenergie überwinden können (Abb. 1). Für physikalische Prozesse haben die äußeren beiden Bänder die größte Bedeutung. Das letzte mit Elektronen besetzte Band heißt Valenzband, hier befinden sich die Valenzelektronen. Darüber liegt das unbesetzte Leitungsband in dem sich Elektronen frei bewegen können. Der Abstand zwischen diesen beiden Bändern entscheidet über die Leitfähigkeit eines Materials. Bei einem Leiter ist der Abstand  $< 1$  eV (Elektronen Volt), bei einem Halbleiter zwischen 1 und 3 eV und bei einem isolierenden Feststoff  $> 3$  eV (Abb. 2).

<http://fmsg.bildung-rp.de/infoschul/infoschul/html/baendermodell.html>

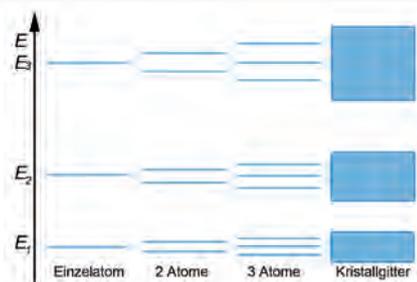


Abb. 1: Bändermodell

[<http://fmsg.bildung-rp.de/infoschul/infoschul/html/baendermodell.html>]

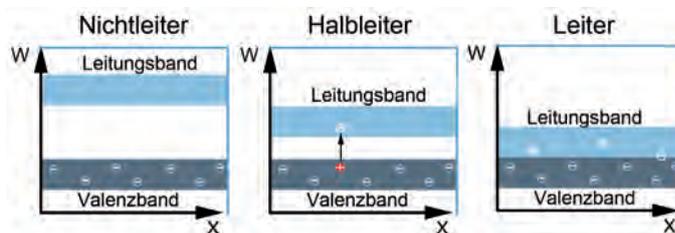


Abb. 2: Leiter, Halbleiter und Nichtleiter

[[wikipedia.org/wiki/Baendermodell](http://wikipedia.org/wiki/Baendermodell)]

- 16 Anschaulicher Begriff zur Beschreibung der durch ionisierende Strahlung in einem Mineral hervorgerufenen Veränderungen. Ionisierende Strahlung tritt beim Durchdringen von Material mit der Materie in Wechselwirkung. Jede Wechselwirkung ist mit einer Energieübertragung von der Strahlung auf die Materie verbunden und hat Ionisation oder Anregung der Materiemoleküle zur Folge. Die dadurch hervorgerufene Veränderung kann temporär oder dauerhaft sein. In der Lumineszenzdatierung beschreibt der Begriff „Strahlenschaden“ die Speicherung von angeregten Elektronen in metastabilen Zuständen (Fallen). Strahlenschäden können „ausheilen“ wenn die Elektronen durch Energiezufuhr wieder freigesetzt werden und in ihren Ausgangszustand zurückfallen.
- 17 counts: Zählereignisse des Photomultipliers.
- 18 Das Gray ist nach dem britischen Physiker LOUIS HAROLD GRAY benannt

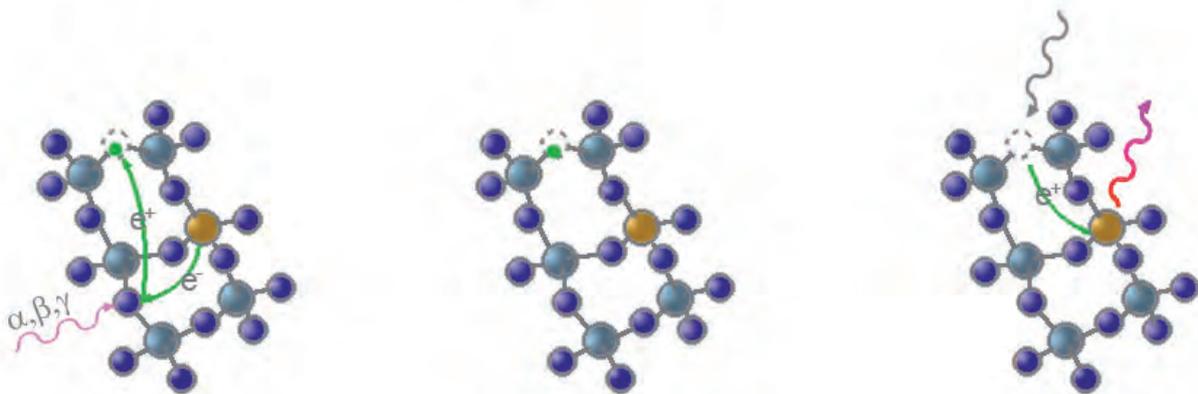


Abb. 3: Anregung und Lumineszenz am Elektronenmodell. Die weiße O-Fehlstelle ist ein Beispiel für eine Falle. Hier liegt eine positive Ladung vor, ein Elektron kann sich anhaften. Das orange  $\text{Al}^{3+}$  Atom ist ein Beispiel für eine Lochfalle. [GREILICH 2004 S. 16]

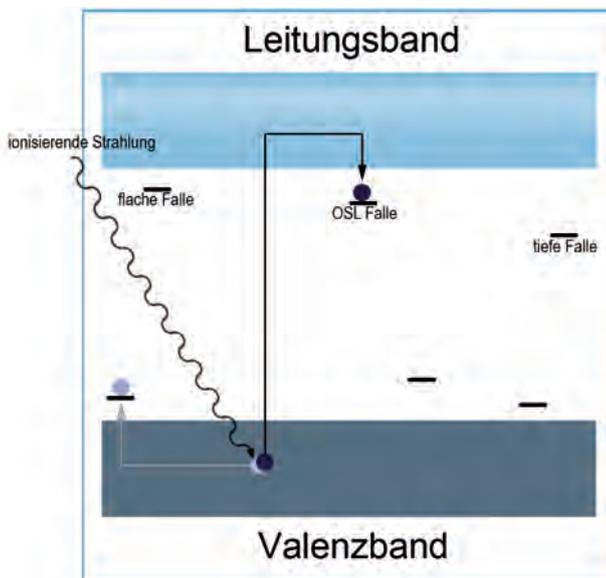


Abb. 4: Durch ionisierende Strahlung wird ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben und haftet an einer Falle an. Der Mangel an Elektronen im Valenzband wird durch Elektronenlochwanderung zu einer Lochfalle ausgeglichen.

[KADEREIT et al. 2007, S. 13]

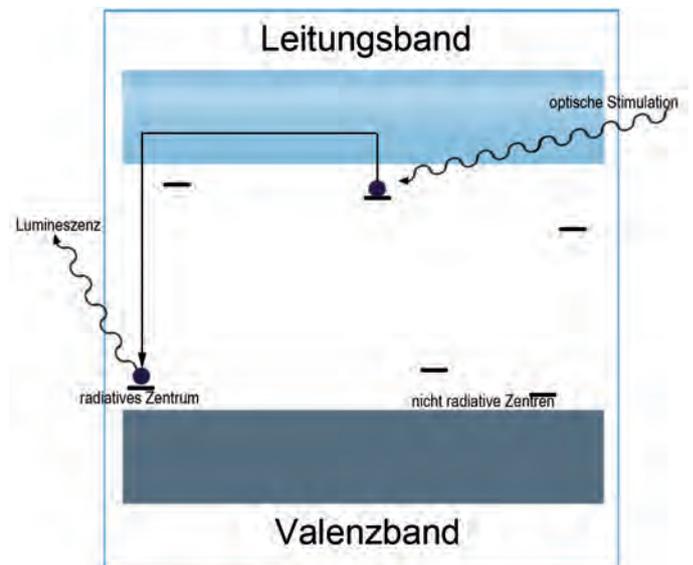


Abb. 5: Bei optischer oder thermischer Stimulierung verlässt das Elektron die Falle und rekombiniert mit der Lochfalle. Dabei wird Lumineszenz freigesetzt. [KADEREIT ET AL. 2007, S. 13]

In einem realen Kristall existieren durch Gitterdefekte und den Einbau von Fremdatomen zwischen Valenz- und Leitungsband weitere Energiezustände (Abb. 3). Diese Energiezustände bilden keine Bänder, sondern stellen diskrete Energieniveaus dar (Abb. 4, 5).

Stellen mit positivem Ladungsüberschuss, der vor allem durch den Einbau von Fremdatomen entsteht, bezeichnet man als **Elektronenfallen**<sup>19</sup>. Sie sind in der Lage, angeregte Elektronen metastabil zu binden. Durch die Anregung von Elektronen und deren Bindung in den Elektronenfallen entstehen im Valenzband **Elektronenlöcher**. Darunter versteht man Bereiche im Valenzband mit einem Defizit an negativer Ladung, welche durch Bereiche mit einem Überschuss an positiver Ladung, sog. **Lochfallen**<sup>20</sup>, stabilisiert werden können (Abb. 3, 4).

Die meisten Paare aus angeregten Elektronen und Elektronenlöchern rekombinieren unmittelbar. Ein geringer Prozentsatz an Elektronen kann durch das Leitungsband diffundieren, wird an den Elektronenfallen gebunden und kann in diesem metastabilen Zustand über längere Zeit, im Idealfall geologische Zeiträume, verharren.

Solange unbesetzte Fallen verfügbar sind, werden durch ionisierende Strahlung weitere Elektronen angeregt und gebunden. Der Prozess folgt einer probenspezifischen Sättigungskurve, die von der Art des Minerals und der spezifischen Anzahl von Fallen in jedem einzelnen Mineralkorn abhängig ist. Solange das Mineral vor Stimulation geschützt ist, also lichtdicht abgedeckt bleibt und keinen hohen Temperaturen ausgesetzt ist, verharren die Elektronen im angeregten Zustand, die Fallen werden nicht geleert.

## 2.2 Stimulation und Rekombination

Gefangene Elektronen können ihre Fallen erst wieder verlassen, wenn dem System ausreichend Energie zugeführt wird (Abb. 3, 5). Je mehr Energie benötigt wird, um ein gefangenes Elektron aus einer Falle zu befreien desto, stabiler ist dieser Zustand und desto länger ist die durchschnittliche Aufenthaltsdauer des Elektrons in der Falle. Abhängig vom Abstand der Fallen zum Leitungsband, gemessen in eV, wird in flache und tiefe Fallen unterschieden.

Tabelle 1: Durchschnittliche Aufenthaltsdauer der Elektronen in den Fallen. [GREILICH 2004, S.7]

Tiefe der Falle	1.0 eV	1,25 eV	1,50 eV	1,75 eV
Durchschnittliche Aufenthaltsdauer	40 Minuten	600 Tage	36100 Jahre	800 000 Jahre

Die Fallen, die für die Lumineszenzdatierung verwendet werden, müssen tief genug sein, um archäologische Zeiträume zu überstehen, dürfen aber nur so tief sein, dass sie beim zu datierenden Ereignis auch zuverlässig **gebleicht**<sup>21</sup> werden (Tabelle 1).

Werden gefangene Elektronen durch Stimulation mit Licht oder Hitze freigesetzt, so rekombinieren einige von ihnen mit **Lumineszenzzentren**<sup>22</sup> und setzen dabei Energie in Form von Lumineszenz frei. Die Wellenlänge des emittierten Lichtes ist mineralspezifisch. Somit ist sie abhängig von der Kristallstruktur mit ihren charakteristischen Defekten und Fremdatomen (Abb. 3, 5).

Jeder Typ Falle entspricht einem bestimmten Defekt in der Kristallstruktur und benötigt eine definierte

19 Elektronenfalle oder Hafttherm: Anschaulicher Begriff zur Beschreibung der von metastabilen Zuständen in denen ionisierte Elektronen über längere Zeiträume hinweg verweilen können. Fehler im Kristallgitter mit Elektronenmangel (positiver Ladung) z.B Sauerstofffehlstelle im Quarz. Befindet sich energetisch unterhalb des Leitungsbandes in der verbotenen Zone. Je größer der Abstand zwischen Leitungsband und Falle desto tiefer (stabiler) ist die Falle. Angeregte Elektronen können an diesen Fallen haften bleiben und lange Zeiträume überdauern. Durch Licht oder Wärme kann den gefangenen Elektronen soviel Energie zugefügt werden, dass sie die Falle verlassen können.

20 Lochfalle: Fehler im Kristallgitter mit Elektronenüberschuss (negativer Ladung) z.B Fremdatom Al<sup>3+</sup> anstatt Si<sup>4+</sup> im Quarzkristall. Befindet sich energetisch oberhalb des Valenzbands in der verbotenen Zone.

21 Bleichen: Löschen des akkumulierten Strahlenschadens durch Licht.

22 Lumineszenzzentrum, auch radiatives Zentrum: Besetzte Lochfalle, durch gebundenes Loch aktiviert.

Energiemenge, damit ein gefangenes Elektron freigesetzt werden kann. Wird die Energie durch zunehmendes Erhitzen zugeführt, leeren sich bei Erreichen der notwendigen Temperatur allmählich alle Fallen eines Fallentypes. Es entstehen Lumineszenzpeaks für charakteristische Temperaturbereiche. Durch die Brownsche Molekularbewegung werden bei Temperaturerhöhung die Schwingungen im Kristallgitter stärker und die gefangenen Elektronen von ihrer Falle „losgeschüttelt“. Je höher die Energie, desto tiefer sind die Fallen, die geleert werden können. Dieser Prozess wird für die Datierung mit Thermolumineszenz genutzt. Bei steigender Temperatur wird die Lumineszenz gemessen. Die Intensität der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Temperatur kann als Kurve dargestellt werden.

Wird die Energie als Licht zugeführt, werden die Elektronen einzeln aus ihren Fallen befreit. Photonen prallen auf das Kristallgitter. Treffen sie dabei auf ein Elektron in einer Falle, bekommt dieses die notwendige Energie um seine Falle verlassen zu können. Ist das Photon nicht energiereich genug, kann das Elektron nicht befreit werden. Das Lumineszenzsignal wird bei der Stimulation mit Licht in Form einer Ausleuchtcurve frei, bei der die Intensität der Lumineszenz gegen die Stimulationszeit dargestellt wird. Mit zunehmender Stimulationszeit nimmt die Intensität der Lumineszenz ab, da die Anzahl der besetzten Fallen mit der Zeit abnimmt und die Wahrscheinlichkeit sinkt, dass ein Photon ein gefangenes Elektron trifft.

## 2.3 Ionisierende Strahlung

Ionisierende Strahlung ist in der Natur allenthalben vorhanden und durchdringt Materialien in unterschiedlichem Maße. Wird sie in einem Material absorbiert, kann das zu einer Anhebung von Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband, bzw. zur Bindung an eine Elektronenfalle führen. Ionisierende Strahlung tritt als  $\alpha$ -Strahlung ( ${}^4\text{He}^{2+}$  Kerne, bestehend aus zwei Protonen und zwei Neutronen),  $\beta$ -Strahlung (Elektronen) und  $\gamma$ -Strahlung (elektromagnetische Strahlung) auf. Verursacht wird die Strahlung durch den Zerfall der natürlichen Nuklide  ${}^{40}\text{K}$ ,  ${}^{87}\text{Rb}$ ,  ${}^{235}\text{U}$ ,  ${}^{238}\text{U}$  und  ${}^{232}\text{Th}$ , deren radioaktiven Tochternukliden und in geringem Ausmaß durch kosmische Sekundärstrahlung. Es handelt sich um kernphysikalische Prozesse, die weitgehend unabhängig von äußeren Umgebungsbedingungen wie Temperatur, Druck oder chemischem Milieu mit konstanter Geschwindigkeit ablaufen.<sup>23</sup>

Alphastrahlung besteht aus  $\text{He}^{2+}$  Kernen, hat nur eine sehr geringe Reichweite von ca. 20  $\mu\text{m}$  aber hinterlässt auf der kurzen Strecke aufgrund der vergleichsweise großen Teilchen einen starken Strahlenschaden. Bei Sandkörnern beeinflusst die externe  $\alpha$ -Strahlung nur die äußere Schicht. Beta- und Gammastrahlung haben eine deutlich größere Reichweite von einigen Millimetern, bzw. etwa 30 Zentimetern. Sie sind in der Lage, Sandkörner zu durchdringen.



Abb. 6: Strahlungskomponenten [PREUSSER et al. 2008, S. 99]

Die ionisierende Strahlung, die auf die zur Lumineszenzdatierung verwendeten Mineralkörner einwirkt, setzt sich aus internen, externen und kosmischen Strahlungskomponenten zusammen (Abb. 6).

Die interne Strahlung bezeichnet den Anteil der Strahlung, der von radioaktiven Zerfällen innerhalb der Kristallstruktur der Probe stammt. Besonders stark ist die interne Strahlung innerhalb von Feldspatkörnern. Es handelt sich hier überwiegend um  $\beta$ -Strahlung von enthaltenen  $^{40}\text{K}$  Atomen. Die interne Dosis von Quarzkörnern ist meist sehr gering.

Die externe Strahlung stammt aus dem Umfeld der Probe und wirkt als  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung aus Zerfallsreihen der genannten Elemente auf die Probe ein. Befindet sich die Probe in einer homogenen Umgebung, so dass die Mineralzusammensetzung in einem Radius von ca. 30 cm um die Probe konstant ist, kann die Dosis an entnommenem Material im Labor bestimmt werden. Ist dies nicht der Fall, muss die Dosis an der Probenentnahmestelle mit einem mobilen Gammaskpektrometer oder einem Dosimeter gemessen werden. Die Intensität der externen Komponente ist vom Feuchtegehalt abhängig. Da die Strahlung von Wasser stärker absorbiert wird als von Luft, muss der Feuchtegehalt der Probe bestimmt und die Feuchteschwankungen im Verlauf der Zeit geschätzt werden. Die Feuchte wird bei der Berechnung der externen Dosisleistung als durchschnittlicher Feuchtegehalt eingerechnet.

Die kosmische Strahlung besteht aus Neutronen, Myonen, Elektronen und Photonen, die aus dem All ständig auf die Erde treffen. Abhängig vom Magnetfeld der Erde nimmt die kosmische Strahlung in Richtung der Pole zu. Da die Erdatmosphäre, Wasser oder Erdreich kosmische Strahlung absorbieren, nimmt die Strahlung in Richtung Erdmitte ab. Die Dosisleistung durch den Beitrag der kosmischen Strahlung wird aus der Höhe über dem Meeresspiegel, dem Längen- und Breitengrad der Probenentnahmestelle sowie aus Dichte und Schichtdicke des Überdeckungsmaterials über der Probe berechnet.<sup>24</sup>

## 2.4 Altersberechnung

Mit der OSL- oder TL-Messung wird die „natürliche“ Lumineszenz einer Probe bestimmt und als Anzahl der emittierten Photonen gegen die Zeit bzw. die Temperatur dargestellt. Die Messung selbst erfolgt im Photomultiplier, in dem die emittierten Photonen vervielfältigt und gezählt werden. Die Messergebnisse werden als *counts per second* (Photonen / Sekunde) ausgegeben. Die Intensität der Lumineszenz wächst proportional mit der absorbierten ionisierenden Strahlung an. Die **Dosis-Wachstumskurve**<sup>25</sup> wird als probenspezifisches, zeitabhängiges Lumineszenzpotenzial durch Bestrahlung von Probenmaterial mit einer Beta-Strahlenquelle unter definierten Bedingungen ermittelt. Mithilfe dieser Referenzkurve wird die Strahlendosis bestimmt, die zur Induktion der gemessenen natürlichen Lumineszenz notwendig war. Diese Dosis wird als **Äquivalenzdosis**<sup>26</sup> bezeichnet und in Gray (Gy) angegeben.

Für die Altersbestimmung wird neben der Äquivalenzdosis die Dosisleistung, also die von einer Masse absorbierte pro Zeit ionisierende Strahlung, am Ort der Probenentnahme benötigt.<sup>27</sup>

Das Alter errechnet sich nach der Gleichung<sup>28</sup> 
$$\text{Alter} = \frac{\text{Äquivalenzdosis}}{\text{Dosisleistung}}$$

Die Altersgleichung ist anwendbar wenn,

- die Probe bei der letzten Belichtung vollständig gebleicht, oder auf über 500 °C erhitzt wurde,
- die Lumineszenzeigenschaften der Probe selbst homogen sind,
- die Dosisleistung während der Lagerung konstant oder nachvollziehbar war,
- die Dosisleistung für alle Bereiche der Probe homogen war.

24 PRESCOTT; HUTTON 1994.

25 Dosis-Wachstumskurve, auch Dosisfunktion oder Wachstumskurve: Lumineszenzsignal in Abhängigkeit von der induzierten Dosis.

26 Äquivalenzdosis, auch Paläodosis: notwendige Dosis, um das gemessene natürliche Lumineszenzsignal zu induzieren

27 Zur Ermittlung der Dosisleistung s. Abschnitt 3.2 auf S. 13.

28 AITKEN 1985.

## 3 METHODISCHE GRUNDLAGEN

Das Kapitel beschreibt die Schritte, die zur Altersbestimmung einer Probe notwendig sind. Nach der Lumineszenzmessung kann für die Probe eine Dosis-Wachstumskurve erstellt werden, über die sich die Äquivalenzdosis bestimmen lässt. Neben dieser Äquivalenzdosis wird zur Altersberechnung die Dosisleistung am Ort der Probenentnahme benötigt. Methoden zur Messung der Dosisleistung werden unter 3.4 vorgestellt. In Abschnitt 3.5 werden eine Einschätzung der Zuverlässigkeit einer solchen Datierung gegeben und mögliche mögliche Fehlerquellen genannt.

### 3.1 Lumineszenzmessung

Zur Altersbestimmung sind drei sich wiederholende Arbeitsschritte erforderlich:

- Die Bestrahlung induziert ein Lumineszenzsignal.
- Das Vorheizen löscht instabile Anteile des Signals.
- Zur Messung wird das Lumineszenzsignal optisch oder thermisch stimuliert und die freigesetzte Lumineszenz erfasst.

Dem vorgeschaltet wird einmalig das natürliche Lumineszenzsignal ohne Bestrahlung gemessen. Diese Arbeitsschritte werden als Sequenz aneinandergereiht, um für verschiedene, im Labor induzierte Dosiswerte die Wachstumskurve der Lumineszenz in Abhängigkeit von der Dosis zu ermitteln. In diese Dosisfunktion wird das natürliche Lumineszenzsignal eingepasst und die Äquivalenzdosis bestimmt.

#### 3.1.1 Optische Stimulation und Emission

Zur Stimulation kommt, je nach verwendetem Mineral, Licht im sichtbaren oder nahen Infrarotbereich infrage. Feldspat lässt sich mit sichtbarem und infrarotem Licht stimulieren. Quarz hingegen lässt sich mit IR nicht stimulieren und reagiert nur bei sichtbarem Licht. Dieser Unterschied kann ausgenutzt werden, um die Reinheit einer Quarzprobe zu überprüfen oder um in feinkörnigen Mineralgemischen ein homogenes Signal der Feldspäte zu bekommen.

Die Stimulation ist umso effektiver je kürzer die Wellenlänge des Stimulationslichtes ist. Dabei muss die Wellenlänge des Stimulationslichtes so gewählt werden, dass sie deutlich von der Wellenlänge der Lumineszenzemission unterschieden ist. Reste des um einen Faktor von etwa  $10^{18}$  intensiveren Stimulationslichtes würden die Messung verfälschen. Zur Stimulation haben sich für Quarz, wegen der Lumineszenz im ultravioletten Bereich um 340 nm, Wellenlängen im grünen und blauen Bereich bewährt. Mit diesen Wellenlängen zwischen 420 und 550 nm lassen sich auch Feldspäte stimulieren. Wegen der Emission im blauen Bereich ist die Stimulation mit Infrarot um 870 nm jedoch besser geeignet. Als Stimulationslichtquellen können Laser, mit Filtern versehene Halogenlampen oder LEDs (lichtemittierende Dioden) eingesetzt werden. Die LEDs haben sich als Lichtquelle durchgesetzt, da sie preisgünstig und langlebig sind. Sie emittieren Licht in einem sehr engen Wellenlängenbereich ( $\pm 20$  nm), benötigen keine Filter und lassen sie sich wegen ihrer geringen Größe und ihrer geringen Erwärmung gut in ein Messgerät integrieren.

Die Proben werden über einen Zeitraum von 40–60 Sekunden stimuliert und die Lumineszenz während der Stimulation gemessen. Diese lässt sich als Ausleuchtkurve darstellen. Das Leeren der Fallen verläuft exponentiell. Da sich jeder Fallentyp mit spezifischer Geschwindigkeit leert, ist die entstehende Ausleuchtkurve eine Kombination aus verschiedenen, unterschiedlich steilen exponentiellen Funktionen. Am Ende der Ausleuchtkurve bleibt ein Hintergrundleuchten übrig, das durch die Dunkelzählrate des Photomultipliers verursacht wird.

Erhöht man die Intensität des Stimulationslichtes, wird die Ausleuchtkurve steiler. Durch Erwärmen der Probe während der Stimulation kann eine Grundenergie zugefügt werden, die eine effektivere Leerung der Fallen ermöglicht. Eine steile Ausleuchtkurve ist besonders bei Proben mit schwacher Lumineszenz von Vorteil, da so die gemessene Lumineszenz besser vom Hintergrund zu trennen ist.

### 3.1.2 Vorheizen

Bei der Altersbestimmung darf nur das Lumineszenzsignal von Fallen mit einer ausreichenden Tiefe berücksichtigt werden, da nur diese über den betrachteten Zeitraum stabil sind. Anteile aus zu flachen Fallen würden das Lumineszenzsignal erhöhen und damit das Alter verfälschen. Bei künstlich induzierten Lumineszenzsignalen wären die Anteile der Lumineszenz aus flachen Fallen höher als beim natürlichen Signal und somit nicht vergleichbar. Die instabilen Fallen haben einen geringeren Abstand zum Leitungsband. Ein Elektron benötigt also weniger Energie um eine solche Falle zu verlassen. Durch ein kurzes Vorheizen auf etwa 200 °C für zehn Sekunden werden die flachen Fallen gezielt geleert, ohne dass Einfluss auf stabilere Fallen genommen wird (vgl. S. 8). Um die Vorheiztemperatur festzulegen, bei der alle instabilen Anteile des Lumineszenzsignals gelöscht sind, werden jeweils mehrere, einheitlich bestrahlte Aliquots bei unterschiedlichen Temperaturen vorgeheizt und die Äquivalenzdosis ermittelt. Ab einer bestimmten Temperatur ändert sich die Äquivalenzdosis nicht mehr und es entsteht ein Vorheiz-Plateau (Abb. 7). Um probenspezifische Schwankungen ausschließen zu können wird ein Wert in der Mitte des Plateaus als Vorheiztemperatur gewählt. Bei Proben, bei denen thermischer Transfer (s.u.) auftritt, ist kein deutliches Plateau erkennbar, die Vorheiztemperatur kann nur ein Kompromiss zwischen dem Entfernen instabiler Anteile und dem Vermeiden von thermischem Transfer sein.

Beim thermischen Transfer können sich gefangene Elektronen durch Energiezufuhr zwischen den Fallen bewegen (Abb. 8). Dabei gelangen sie zum Teil aus sehr tiefen in flache Fallen. In diesen flachen Fallen lassen sich die Elektronen mit Licht stimulieren und verstärken das Lumineszenzsignal.<sup>29</sup> Das Phänomen tritt in der Regel nur bei der Messung des natürlichen Signals auf. Thermischer Transfer tritt häufig bei relativ jungen Quarzen auf und führt zu einer Überschätzung des Alters. Thermischer Transfer zeigt sich als deutliches Lumineszenzsignal bei der Messung von vollständig gebleichten Proben. Solche Proben müssen entsprechend sensibel vorgeheizt werden.

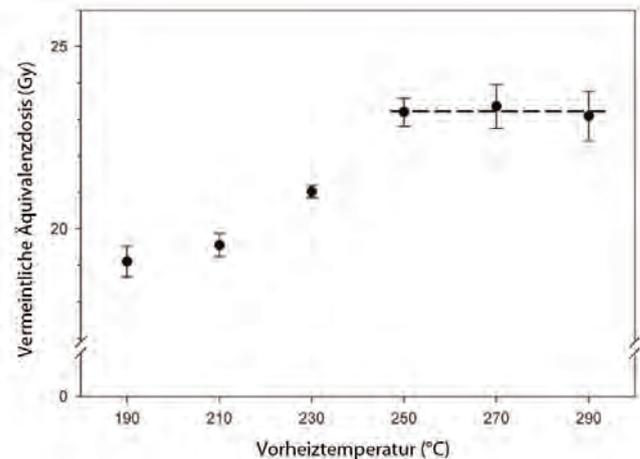


Abb. 7: Vorheiztest, ab einer Temperatur von 250 °C bleibt die Äquivalenzdosis konstant, d. h. alle thermisch instabilen Anteile des Lumineszenzsignals wurden gelöscht.

[PREUSSER et al. 2008, S. 115]

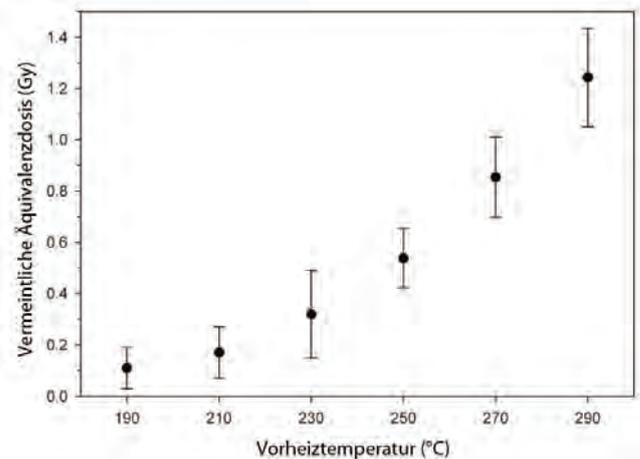


Abb. 8: Tritt bei einer Probe thermischer Transfer auf, so steigt die Äquivalenzdosis mit steigender Temperatur weiter an.

[PREUSSER et al. 2008, S. 116]

## 3.2 Bestimmung der Äquivalenzdosis

Zur Bestimmung der Äquivalenzdosis gibt es zwei alternative Ansätze, die additive und die regenerative Methode.

Für die additive Methode werden an mehreren Teilproben zusätzlich zu dem natürlich gespeicherten Signal künstlich induzierte Signale addiert. Die gemessenen Lumineszenzwerte mit der dazugehörigen Labordosis werden in einem Koordinatensystem dargestellt und eine Dosis-Wachstumskurve an die Messwerte angepasst. Bei Proben, die nahe an der Sättigung liegen, flacht die Kurve nach einem fast linearen Anstieg deutlich ab. Bei Proben ohne Sättigungseffekt ist ein annähernd lineares Wachstum zu beobachten. Bei der so erhaltenen Kurve entspricht der Punkt mit der Labordosis 0 der natürlichen Dosis. Durch Extrapolation der Wachstumskurve erhält man die Äquivalenzdosis über den Schnittpunkt der Kurve mit der Dosisachse (Abb. 9). Nachteil dieser Methode ist die Extrapolation über den eigentlich vermessenen Dosisbereich hinaus. Dabei können kleine Ungenauigkeiten in der Anpassung der Kurve zu großen Fehlern bei der Bestimmung der Äquivalenzdosis führen.

Für die regenerative Methode wird das natürliche Signal in einer Anzahl von Teilproben durch Bleichung gelöscht. Anschließend werden durch unterschiedliche, ansteigende, bekannte Labordosen Signale induziert, gemessen und in einer Wachstumskurve dargestellt. Die Lumineszenz ungebleichter Teilproben wird ebenfalls gemessen und Dosis-Wachstumskurve die Äquivalenzdosis ermittelt (Abb. 10).

Bei der regenerativen Methode sind zwei Vorgehensweisen zu unterscheiden, die oben beschriebene multiple aliquot- und die single aliquot Messung. Bis zum Beginn der 1990er Jahre wurden meist Multiple Aliquot Methoden zur Lumineszenzdatierung verwendet.<sup>30</sup>

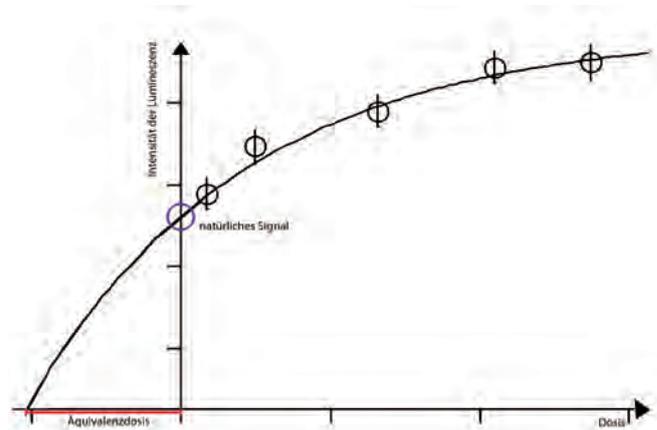


Abb. 9: Darstellung einer additiven Wachstumskurve und Ermittlung der Äquivalenzdosis durch Extrapolation

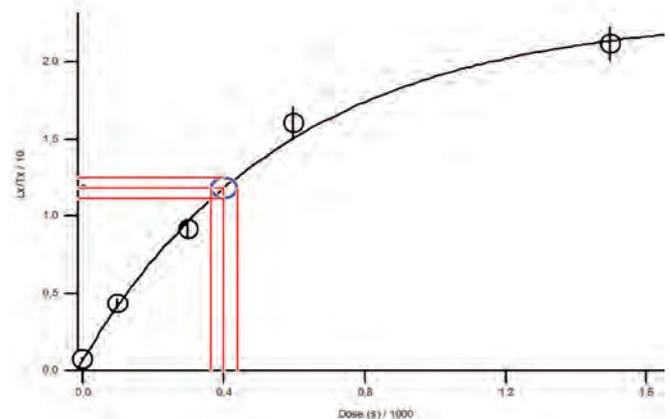


Abb. 10: Dosisfunktion einer Teilprobe. Die normierten Äquivalenzdosiswerte für die verschiedenen Bestrahlungszeiten wachsen exponentiell an. Die Äquivalenzdosis für die natürliche Lumineszenz ist in der Kurve eingetragen.

Heute hat sich an fast allen Lumineszenzlaboren die **Single Aliquot Regenerative (SAR) Methode**<sup>31, 32</sup> durchgesetzt (Tabelle 2). Der Vorteil dieser Methode ist, dass alle Messungen an jeder Teilprobe durchgeführt werden und eine Dosisfunktion erstellt wird. Damit werden Schwierigkeiten umgangen, die sich durch unterschiedliches Lumineszenzverhalten einzelner Aliquots ergeben. Um eine mögliche Sensitivitätsänderung der Probe erfassen zu können, wird nach jeder Messung eine konstante Testdosis induziert und gemessen. Die Labordosen werden so gewählt, dass sie unterhalb und oberhalb der erwarteten Äquivalenzdosis liegen. Die höchste Dosis sollte etwa dem vierfachen des erwarteten Wertes entsprechen. Um die Normierung zu überprüfen, sollte eine Messung mit null Sekunden Bestrahlung erfolgen; die letzte Dosis muss der Labordosis 1 entsprechen.

Tabelle 2: Ablauf der Messung nach SAR Protokoll

Nat. Dosis Vorheizen Messung	→ Dosis 1 Vorheizen Messung	→ Dosis 2 Vorheizen Messung	→ Dosis 3 Vorheizen Messung	→ Dosis 4 Vorheizen Messung	→ Dosis 5 Vorheizen Messung	→ 0 Sek Vorheizen Messung	→ Dosis 1 Vorheizen Messung
Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung	Testdosis Vorheizen Messung

### 3.3 Dosis-Wachstumskurve

Um die Werte für die Dosisfunktion (Abb. 10) zu erhalten, wird das Lumineszenzsignal innerhalb eines gewählten Integrals am Anfang der **Ausleuchtkurve**<sup>33</sup> berechnet. Der berechnete Wert entspricht der Anzahl der Photonen, die der Photomultiplier in dieser Zeit gemessen hat. Von diesem Wert wird das Untergrundsignal abgezogen. Für den Untergrund wählt man das durchschnittliche Signal, das in einem Zeitabschnitt am Ende der Ausleuchtkurve, gemessen wurde, in dem das Signal nicht weiter abfällt. Entsprechend wird das Testsignal behandelt, z. B. in den letzten 20 Sekunden. Um die Sensitivitätsänderung von jedem Messzyklus zu berücksichtigen, wird der Quotient aus Lumineszenzsignal ( $L_x$ ) und Testsignal ( $T_x$ ) gebildet. Durch diese Normierung wird die Sensitivitätsänderung der Teilprobe berücksichtigt und die einzelnen Aliquots werden miteinander vergleichbar. An die so erhaltenen Werte, gegen die Bestrahlungszeit dargestellt, wird die Dosis-Wachstumskurve angepasst. Damit wird das Anwachsen des Signals mit steigender Dosis veranschaulicht. An der Wachstumskurve oder Dosisfunktion lässt sich für die gemessene natürliche Lumineszenz eine Äquivalenzdosis ablesen.

### 3.4 Bestimmung der Dosisrate

Zur Messung der ionisierenden Strahlung können in der Lumineszenzdatierung verschiedene Methoden verwendet werden. Die drei gängigsten Methoden zur Bestimmung von Beta- und Gammastrahlung sind:

- Dosimetrie,
- Gammaskopie mit hochauflösenden Laborgeräten,
- Gammaskopie mit tragbaren Geräten,
- Neutronenaktivierungsanalyse.

#### 3.4.1 Dosimetrie

Dosimeter bestehen aus kleinen Kapseln, die mit einem Stoff gefüllt sind, der wie Quarz oder Feldspat durch ionisierende Strahlung einen Strahlenschaden aufbaut. Das Auslesen erfolgt durch thermische Stimulation. Über Vergleichsmessungen mit künstlich induzierter Lumineszenz wird eine Äquivalenzdosis bestimmt. Für die Lumineszenzdatierung haben sich Dosimeter mit Fluorit<sup>34</sup> oder mit Dysprosium aktiviertem synthetischem Calciumsulfat bewährt. Diese haben zwar ein deutlich geringeres spezifisches Gewicht als Quarz und Feldspat, reagieren aber sehr sensibel auf Strahlung. Der Unterschied in der Absorption zwischen Dosimeter und Probenmaterial lässt sich über konstante Faktoren berechnen.

31 DULLER 1991.

32 MURRAY; WINTLE 2000.

33 Ausleuchtkurve : Lumineszenzsignal im Verlauf der Stimulationszeit.

34 Natürliches Calciumfluorid.

Die Dosimeter-Kapseln werden thermisch gelöscht und an der Probenentnahmestelle platziert. Bei Bodenproben müssen die Dosimeter sich in möglichst homogenem Umfeld befinden, also ca. 30 cm von jeder Grenzschicht, wie Oberfläche oder Materialwechsel, entfernt sein. Bei der Datierung von Gebäuden können sie nur annähernd an der Probenentnahmestelle anbracht werden, um dort die Strahlung zu messen, die sich aus den verschiedenen Inhomogenitäten ergibt. Auch wenn die verwendeten Materialien sensibel genug sind um die Dosis eines einzigen Tages ausmessen zu können, so ist es doch sinnvoll, sie über mehrere Monate oder sogar ein Jahr liegen zu lassen. Durch den längeren Messzeitraum kann ein Durchschnitt über ein Jahr mit saisonalen Feuchteschwankungen gebildet werden. Außerdem ist dadurch der Anteil der Strahlung, die während des Transportes zum Lumineszenzlabor auf die Probe einwirkt, zu vernachlässigen.

### 3.4.2 Gammaskopie

Bei der Gammaskopie wird das Spektrum der Gammastrahlung gemessen. Da die Gammaquanten diskrete, für das jeweilige Nuklid charakteristische Energien haben, ist es möglich, über die Spektroskopie eine Aussage über die Aktivitäten der einzelnen Nuklide zu treffen. Aus der Aktivität kann auf die Gehalte an radioaktiven Elementen geschlossen werden. Eine hoch aufgelösten Gammaskopie macht **radioaktive Ungleichgewichte**<sup>35</sup> sichtbar.

#### Laborgeräte mit Halbleiterdetektoren

Das Gammaskopie besteht aus einem Strahlungsdetektor und einem Analysator. Als Strahlungsdetektor für den Energiebereich zwischen 30 keV und einigen MeV werden Halbleiterdetektoren aus hochreinem Germanium (High Purity Germanium, HP Ge) verwendet.

*„Bei einem Halbleiterdetektor befindet sich das Halbleitermaterial zwischen zwei Elektroden, als eine n-dotierte (negative) Schicht und eine p-dotierte (positive) Schicht. An den Elektroden liegt eine Gleichspannung an, die im Halbleiter ein elektrisches Feld erzeugt. Wenn nun ein ionisierendes Teilchen in das Halbleitermaterial eindringt, werden Elektronen freigesetzt, die im elektrischen Feld zur positiven Elektrode (p-dotierte Schicht) wandern. Im angeschlossenen Stromkreis entsteht dadurch bei jedem registrierten Strahlungsteilchen ein kurzzeitiger Stromfluss. Die Anzahl der freigesetzten Elektronen und damit die einen Stromimpuls enthaltene Ladungsmenge sind der absorbierten Strahlungsenergie proportional.“<sup>36</sup>*

#### Tragbare Geräte mit Szintillationsdetektoren

*„In Szintillationsdetektoren erfolgt der Nachweis ionisierender Strahlung über die Erzeugung von Lichtblitzen (lat. scintillare = blitzen). Beim Szintillationsvorgang wird die Energie der ionisierenden Strahlung (etwa 105 eV) in die Energie sichtbaren Lichtes umgewandelt. Diese Lichtblitze werden mit Hilfe von Photomultipliern in elektrische Impulse umgewandelt und verstärkt.“*

*Die Szintillation im Natriumjodid beruht auf den Kristallgittereigenschaften. Wenn Gamma- oder Röntgenstrahlung in den Szintillationskristall eindringt, werden einzelne Moleküle im Kristallverband angeregt. Beim unmittelbar darauffolgenden Rückfall in den Grundzustand wird die Anregungsenergie als Lichtblitz wieder abgegeben. Die Helligkeit des Lichtblitzes ist proportional zur absorbierten Photonenenergie (Abb. 11).“<sup>37</sup>*

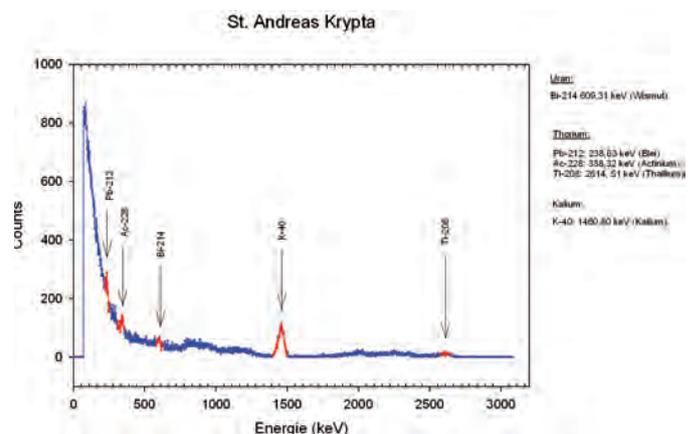


Abb. 11: Mit einem tragbaren Gammaskopie gemessene Spektroskopie zur Probe 10 in St. Andreas. Zur Verfügung gestellt von Frau Susanne Lindauer.

35 radioaktives Ungleichgewicht: Im radioaktiven Gleichgewicht sind die Aktivitäten aller Nuklide einer Zerfallsreihe gleich hoch (s. Abb. 15 S. 22).

36 NICOLETTI 2007, S. 69.

37 NICOLETTI 2007, S. 72.

### 3.4.3 Neutronenaktivierungsanalyse

Die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) ist eine kernphysikalische Methode zur quantitativen Analyse der Element- oder Isotopenzusammensetzung. Die Probe wird mit einer Neutronenquelle bestrahlt. Dabei treten die zu bestimmenden Atomkerne mit den Neutronen in Wechselwirkung. Durch diese Aktivierung entstehen in Abhängigkeit von der Art der Kernreaktion verschiedene Aktivierungsprodukte. Einige dieser Produkte sind radioaktiv und zerfallen mit charakteristischen Halbwertszeiten. Sowohl bei der Aktivierung als auch beim Zerfall wird Strahlung mit charakteristischen Energien frei, die zur Analyse verwendet werden kann. Mittels Gammaskopie kann ein Spektrum der Strahlung aufgezeichnet werden. Anhand der Lage und der Höhe der Peaks kann auf die Art und Menge eines Elementes geschlossen werden.<sup>38</sup> Mit dieser Methode lassen sich die Gehalte der Mutternuklide nachweisen. Die Konzentrationen der Tochternuklide sind zu gering und liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Ein radioaktives Ungleichgewicht kann mit dieser Methode nicht aufgedeckt werden. Da bei dieser Methode die Dosisleistung, unter der Annahme eines radioaktiven Gleichgewichts aller Tochternuklide, aus der Elementkonzentration der Mutternuklide berechnet wird, ist der Fehler, wenn diese Annahme falsch ist, deutlich größer als bei Verfahren, bei denen die Dosisleistung aus der natürlichen Aktivität berechnet wird.

### 3.4.4 Beurteilung der Methoden zur Bestimmung der Dosisrate

Die Dosisleistungsmessungen im Praxisteil der Arbeit wurden über Gammaskopie oder NAA bestimmt. Die Verwendung von Dosimetern kam wegen der langen Wartezeiten nicht infrage.

Ideal wäre für die Anwendung an Gebäuden die Verwendung eines tragbaren Gammaskopiers. Für einen Großteil der Proben konnte ein solches ausgeliehen werden. Es hat den Vorteil, dass es die Strahlung direkt vor Ort misst, so dass eine Messung alle Komponenten des inhomogenen Mauermaterials erfasst. Ein tragbares Gammaskopier kann derzeit die Messung noch nicht so hoch aufgelöst durchführen, dass radioaktive Ungleichgewichte erkannt werden. Das Gerät misst die Aktivitäten der radioaktiven Nuklide; für die Altersberechnung sind aber Elementgehalte notwendig. Da ein neues, geliehenes Gerät eingesetzt wurde, für das im Labor noch keine Erfahrungen vorlagen, ergaben sich Schwierigkeiten mit der Kalibrierung. Aus den gemessenen Aktivitäten konnten diese Gehalte nur über Vergleiche mit einer Kalibrationsmessung an Material mit bekannten Nuklidgehalten berechnet werden.

Das hochauflösende Gammaskopier wurde für zwei Messungen eingesetzt. Es ist durch seine genaue Auflösung in der Lage, die Aktivitäten der meisten Nuklide zu bestimmen. Anhand der Aktivitäten können Aussagen über das radioaktive Gleichgewicht gemacht und die Gehalte von <sup>238</sup>Uran, <sup>232</sup>Thorium und <sup>40</sup>K berechnet werden. Hochaufgelöste Gammaskopie ist nur im Labor an entnommenem Probenmaterial ausführbar. Da es sich bei Mauerwerk um ein inhomogenes Gefüge handelt und Material in bis zu 30 cm Entfernung Einfluss auf die Dosisleistung nehmen kann, kann nur eine annähernd repräsentative Probe ausgewählt werden.

Die Neutronenaktivierungsanalyse, NAA, ist ebenfalls eine Labormethode, die an kleinen Proben ausgeführt wird. Über die NAA können die Gehalte der für die Dosisleistung relevanten Mutternuklide sowie von <sup>40</sup>K bestimmt werden. Eine Aussage über das radioaktive Gleichgewicht erlaubt die NAA nicht. Die Methode wurde an einer Probe zusätzlich zur hochaufgelösten Gammaskopie durchgeführt.

### 3.4.5 Bestimmung des Feuchtegehalts der Probe

Für die Feuchteeinlagerung in porösen Stoffen sind zwei Mechanismen maßgeblich: die Anlagerung von Wassermolekülen an den Porenwänden durch Oberflächenkräfte wie Sorptions- und hygroskopische Feuchte und die Aufnahme von ungebundenem Kapillarwasser in benetzbaren Kapillarporen. Sowohl das physikalisch gebundene, als auch das freie Wasser absorbieren ionisierende Strahlung stärker als die Luft, die sich bei Trockenheit in den Poren befindet. Die Intensität der externen Strahlungskomponente ist somit vom Wassergehalt abhängig. Zur Bestimmung der Dosisleistung ist daher eine Abschätzung des durchschnittlichen Wassergehaltes der Probe und des umgebenden Materials während des gesamten Datierungszeitraums notwendig.

Für die Bestimmung des Feuchtegehaltes, wird die frische Probe gewogen, anschließend im Trockenschrank eine Woche bei 50 °C getrocknet und erneut gewogen. Der Wassergehalt M in Prozent pro Masse berechnet sich nach der Gleichung<sup>39</sup>:

$$M = \frac{\text{Masse}_{\text{Probe feucht}} - \text{Masse}_{\text{Probe trocken}}}{\text{Masse}_{\text{Probe trocken}}} \times 100 \% = \frac{\text{Masse}_{\text{Wasser}}}{\text{Masse}_{\text{Probe trocken}}} \times 100 \%$$

Die Feuchtekorrektur für die verschiedenen Strahlungsarten berechnet sich wie folgt<sup>40</sup>:

$$\text{Dosis}_{\alpha} = \frac{\text{Dosis}_{\alpha, \text{ trocken}}}{1 + 1,5 M} \quad \text{Dosis}_{\beta} = \frac{\text{Dosis}_{\beta, \text{ trocken}}}{1 + 1,25 M} \quad \text{Dosis}_{\gamma} = \frac{\text{Dosis}_{\gamma, \text{ trocken}}}{1 + 1,14 M}$$

---

39 AITKEN 1985.

40 AITKEN 1985.

### 3.5 Zuverlässigkeit der Datierung

Konkrete Aussagen zur Genauigkeit der Lumineszenzdatierung, vermeidet die Literatur meist. Eine Lumineszenzdatierung wird aus etlichen Größen und Komponenten berechnet. Die Fehlergrenzen der Datierung ergeben sich aus der Gewichtung und Kombination der Ungenauigkeiten aller beteiligten Größen. Für die Thermolumineszenzdatierung von Keramikfunden aus Grabungen gibt AITKEN die größte erreichbare Genauigkeit mit  $\pm 5\%$  des gemessenen Alters an. Realistische Fehlergrenzen liegen im Bereich von  $\pm 7-10\%$ , wobei die schlechten Lumineszenzeigenschaften einiger Proben keine Datierung erlauben.<sup>41</sup>

Um mit quantifizierbaren Unsicherheiten umgehen zu können, muss in **zufällige**-<sup>42</sup> und **systematische Fehler**<sup>43</sup> unterschieden werden. Erstere beinhalten Messfehler und andere Fehler, die von Probe zu Probe unterschiedlich sind. Systematische Fehler bezeichnen Fehlerquellen, die generell alle Proben oder alle Proben in einem Zusammenhang gleichermaßen betreffen, zum Beispiel Fehler in der Kalibrierung der Strahlungsquelle oder in einem Messgerät. Zufällige Fehler lassen sich reduzieren, indem der Durchschnitt über die Ergebnisse mehrerer vergleichbarer Proben gebildet wird. Systematische Fehler treten in jeder Messung auf und sind daher über ein Mitteln der Messwerte nicht fassbar.

Die erreichbare Genauigkeit ist von Probe zu Probe unterschiedlich, da sie von den Eigenschaften des Probenmaterials abhängig ist.<sup>44</sup>

- Sind die Probe und das umgebende Material sehr kaliumhaltig, so sind Ungenauigkeiten, die durch ein radioaktives Ungleichgewicht hervorgerufen werden, fast zu vernachlässigen, da die ionisierende Strahlung des <sup>40</sup>K um ein Vielfaches stärker ist als der Beitrag aus den Zerfallsreihen.
- Hat eine Probe eine hohe Wasseraufnahmekapazität wird der Fehler, der durch Ungewissheiten bei der Schätzung des durchschnittlichen Wassergehaltes auftritt, deutlich größer sein als bei Proben, die nur eine minimale Menge Feuchtigkeit aufnehmen können.

Zur Altersbestimmung stehen Computerprogramme zur Verfügung, z. B. Adele<sup>45</sup>.

Grundsätzlich gilt für die Altersberechnung die Formel:

$$\text{Alter} = \frac{\text{Äquivalenzdosis}}{\text{Dosisleistung}}$$

41 AITKEN 1985, S. 30.

42 Zufällige Fehler lassen sich reduzieren, wenn ein Durchschnitt von mehreren Messungen gebildet wird.

43 Systematische Fehler sind für alle Proben gleich. Das Mitteln mehrere Messergebnisse führt nicht zu einer höheren Präzision.

44 Mineralzusammensetzung, Korngrößenverteilung, Nuklidverteilung, Sensibilität, Wasseraufnahmekapazität.

45 BERGER et al. 2004.

## 3.6 Fehlerquellen

### 3.6.1 Streuung der Äquivalenzdosiswerte

Misst man die Äquivalenzdosen für verschiedene Aliquots einer Probe, so zeigt sich eine Streuung der Werte. Je weniger Körner in einer Teilprobe betrachtet werden, desto größer wird die Streuung. Aliquots aus feinen Tonmineralen zeigen eine minimale Streuung um 1 %, bei Aliquots mit wenigen (< 50) Quarzkörnern sind Streuungen von 20–30 % auch bei gut geeignetem Probenmaterial nicht selten. Bei der Betrachtung von Einzelkörnern, der sog. Single-Grain-Methode, zeigt nur ein Teil der Körner eine messbare Lumineszenz und stark streuende Äquivalenzwerte. Ergibt sich bei der Verteilung der Messwerte eine Gausche Glockenkurve, so kann von natürlichen Schwankungen in der Absorption von ionisierender Strahlung ausgegangen werden (Abb. 12). Weichen die Werte jedoch stark von dieser Verteilung ab, so dass die Kurve in die eine oder andere Richtung verzerrt ist, muss die Zuverlässigkeit der Probe angezweifelt werden (Abb. 13). Die vier Hauptursachen für eine komplexe Streuung der Werte sind:

1. mangelnde Reproduzierbarkeit der Messung,
2. unvollständige Bleichung,
3. Verunreinigung durch jüngeres Material, bzw. Belichtung bei der Probenentnahme oder Aufbereitung,
4. ungleichmäßige Bestrahlung der einzelnen Sandkörner innerhalb der Probe, etwa durch Mehrkornlagen auf den Probescheibchen oder das **Mikrodosimetriefeld**<sup>46</sup> am Ort der Probenentnahme .

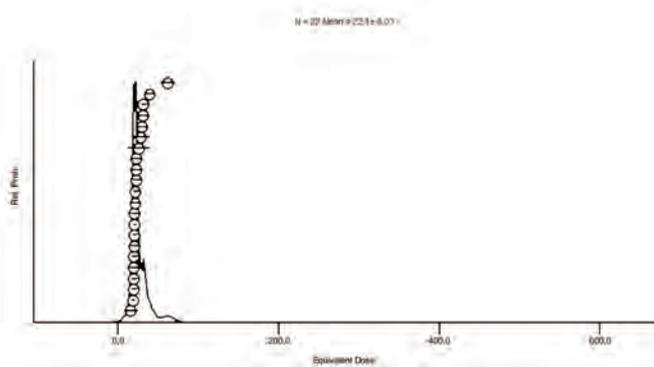


Abb. 12: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte einer gut gebleichten Probe. Die Werte liegen dicht bei einander und bilden eine symmetrische Verteilung.

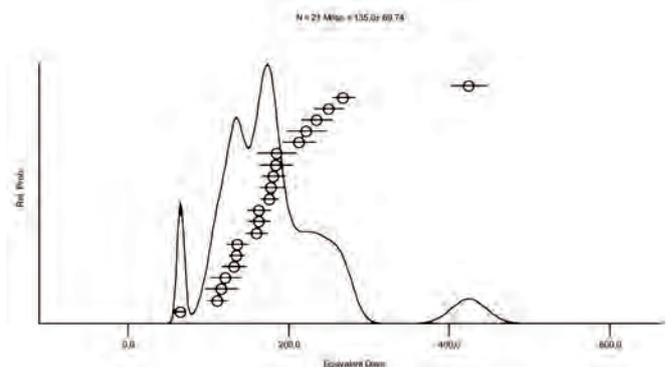


Abb. 13: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte einer schlecht gebleichten Probe. Die Werte sind deutlich höher als erwartet und streuen stark.

### Reproduzierbarkeit der Messung

Die Reproduzierbarkeit von Bestrahlung und Messung kann durch Testmessungen für das jeweilige Probenmaterial überprüft werden. Dazu wird eine Teilprobe optisch gebleicht und mit einer bekannten Dosis bestrahlt. Anschließend wird diese Probe wie eine natürliche Probe behandelt und die „Äquivalenzdosis“ ermittelt, die der Labordosis entsprechen sollte. Über mehrmalige Wiederholung des Versuchs kann die maximal erreichbare Genauigkeit der Messapparatur für dieses Probenmaterial ermittelt werden. Im SAR Protokoll wird die Reproduzierbarkeit der Messungen über Recycling Ratio und Recuperation automatisch überprüft. Die Genauigkeit ist von den Lumineszenzeigenschaften der Probe abhängig; für helle Proben ist sie generell höher als für Proben mit sehr schwacher Lumineszenz.

46 Mikrodosimetriefeld: Verteilung der Mineralien mit hohen Gehalten an radioaktiven Elementen im Material von Probe und Probenumgebung.

### Unvollständig gebleichtes Material

Eine der größten Schwierigkeiten in der OSL Datierung ist die unvollständige Bleichung des Probenmaterials. Der Grad der Belichtung kann bei der Probenentnahme nur geschätzt werden, lässt sich aber nicht messen. Es gibt zwei Methoden, über die die Bleichung überprüft werden kann, den Plateautest und die Analyse der Äquivalenzdosis-Verteilung bei der Einzelkornmessung.

Der Plateautest basiert auf der Annahme, dass in einer gut gebleichten Probe alle Fallen gleichmäßig und vollständig geleert wurden und in einer schlecht gebleichten Probe sich mehr Elektronen in schwer bleichbaren Fallen befinden als in leicht bleichbaren.

Die Art der Falle zeigt sich im Verlauf der Ausleuchtcurve. Im Prinzip entwickelt jede Falle eine exponentielle Ausleuchtcurve. Wie steil diese verläuft, hängt von der Energie des Stimulationslichtes und von der Sensitivität des Fallentyps gegenüber Licht ab. Die flachen Fallen haben eine sehr steile Ausleuchtcurve, während die tiefen Fallen eine flachere Kurve aufweisen. Die tatsächlich gemessene Ausleuchtcurve ist die Überlagerung der Kurven verschiedener Fallentypen, wobei zu Beginn der Kurve der Anteil der flachen Fallen und gegen Ende der Anteil der tiefen Fallen überwiegt.

Bestimmt man an einer vollständig gebleichten Teilprobe für aufeinander folgende kurze Zeitintervalle die Äquivalenzdosen, müssen diese über die Stimulationszeit konstant sein. Wird also die Äquivalenzdosis gegen die Zeit in einem Grafen dargestellt, sollte sich ein Plateau ergeben, daher der Name Plateautest (Abb. 14). Bei einer unvollständig gebleichten Probe steigen die Äquivalenzwerte im Verlauf der Stimulationszeit an.

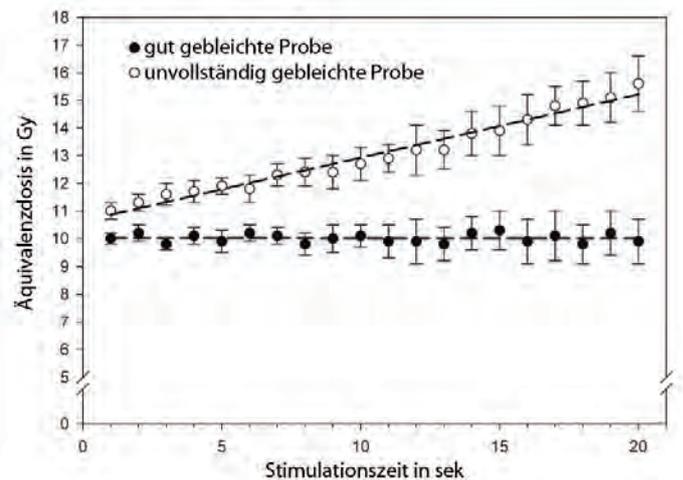


Abb. 14: Ausleuchtplateautests für zwei Proben, die auf eine vollständig (flaches Plateau) bzw. unvollständig (ansteigende Äquivalenzdosiswerte) gebleichte Probe hinweisen. Das Vorhandensein eines Ausleuchtplateaus belegt nicht zweifelsfrei, dass eine Probe vor der Ablagerung vollständig gebleicht wurde, da mögliche Störungen durch instabile Signalkomponenten vorliegen können. [PREUSSER et al. 2008, S. 117]

Der Plateautest ist jedoch keine absolut sichere Methode um eine unvollständige Bleichung auszuschließen. Wenn sich nämlich in einer Probe ausschließlich vollständig gebleichte oder völlig ungebleichte Körner befinden, so wird die Probe den Plateautest dennoch bestehen und das Plateau wird bei einem Wert zwischen letzter Belichtung und Entstehungszeit liegen. Um dieses Risiko einer Altersüberschätzung zu vermeiden, können bei der Einzelkornmessung die Lumineszenzsignale einzelner Körner gemessen und die jeweiligen Äquivalenzdosen ermittelt werden. Ergibt sich für die Werte der Äquivalenzdosis eine Gaussche Verteilung, wurde die Probe vollständig gebleicht. Bei einer unvollständig gebleichten Probe ergibt sich eine starke Streuung und die Kurve wird in Richtung einer zu hohen Äquivalenzdosis verzerrt. Die unterschiedlichen Werte werden durch verschiedene Grade der Bleichung hervorgerufen.

### Verunreinigung der Probe durch jüngeres Material

Ist jüngeres Material in der Probe vorhanden, zeigt sich dies bei der Einzelkornmessung in einer negativen Verzerrung der Äquivalenzdosis Verteilung hin zu einer geringeren Dosis. Das Alter der Probe wird dadurch zu jung eingeschätzt. Denselben Effekt hat eine teilweise Belichtung während der Probenentnahme oder Aufbereitung.

### Verunreinigung der Probe durch andere Mineralien

Nach der Aufbereitung können z. B. durch Mineraleinschlüsse Fremdmineralien in der Probe verbleiben. So können etwa Feldspateinschlüsse in Quarzen die Messergebnisse durch ihr intensiveres Lumineszenzsignal verfälschen. Letzteres kann durch die Messung des mit IR stimulierten Lumineszenzsignals überprüft werden.

### Mikrodosimetrie

Innerhalb eines Gefüges aus Steinen und Putz kann es zu einer unregelmäßigen Bestrahlung der einzelnen Sandkörner im Putz kommen. Dies hängt mit der Entstehung der ionisierenden Strahlung und der geringen Reichweite der  $\beta$ -Strahlung zusammen. Der überwiegende Teil der ionisierenden Strahlung entsteht an sog. radioaktiven „Hotspots“. Das sind zum Beispiel Kalifeldspäte ( $^{40}\text{K}$ ) oder Zirkone ( $^{238}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$ ). Die von diesen Mineralen ausgehende  $\gamma$ -Strahlung verteilt sich relativ gleichmäßig im gesamten Gefüge. Die  $\beta$ -Strahlung hingegen hat nur eine Reichweite von ca. 3 mm, so dass Sandkörner mit direktem Kontakt zu diesen „Hotspots“ einer deutlich höheren Dosis ausgesetzt sind und entsprechend höhere Äquivalenzdosiswerte haben. Solche Unregelmäßigkeiten in der Mikrodosimetrie äußern sich in einer positiven Verzerrung der Äquivalenzdosiswerte. Die Streuung wird umso geringer je höher der Anteil von Kalifeldspäten ist. Ist der Abstand zwischen den „Hotspots“ kleiner als 3 mm, ist die Verteilung der  $\beta$ -Strahlung gleichmäßig.

### Anomalous Fading

Anomalous Fading tritt ausschließlich bei Feldspäten auf, betrifft aber nicht alle Feldspatproben. Der Begriff beschreibt ein Abschwächen des Lumineszenzsignals im Laufe der Zeit, ohne dass eine Stimulation stattgefunden hat. Das bedeutet, dass einige der gefangenen Elektronen aus Fallen entkommen, auch wenn diese tief genug sind, um Elektronen über geologische Zeiträume zu binden. Die genaue Ursache des Fadings ist nicht bekannt. Mögliche Erklärungsansätze wären Tunneleffekte oder thermische Effekte bei der Entstehung der Feldspäte.

Wird das natürliche OSL-Signal ausgelesen, hat ein Fading bereits stattgefunden. Nur der stabile Anteil des Signals wird gemessen. Bei der Vergleichsmessung mit einem im Labor induzierten OSL-Signal hat noch kein Fading stattgefunden, so dass auch der Anteil des Signals zur Lumineszenz beiträgt, der durch Anomalous Fading mit der Zeit verloren gehen würde. Dies führt zu einer zu intensiven Lumineszenz und folglich zu einer Unterschätzung des Probenalters. Anomalous Fading lässt sich an einer Probe durch Vergleichsmessungen mit unterschiedlichen Lagerungszeiten zwischen Bestrahlung und Messung feststellen.

## 3.6.2 Bestimmung der Dosisleistung

Voraussetzung für eine Datierung ist eine gleichbleibende Dosisleistung über den Datierungszeitraum. Bei der Bestimmung der Dosisleistung sind neben anderen zwei Faktoren für die Zuverlässigkeit einer Datierung an 100–200  $\mu\text{m}$  großen Quarzkörnern besonders entscheidend:

- Absorption der Strahlung durch Schwankungen der Materialfeuchte und
- Veränderung der Strahlung während der Lagerung durch Verlust oder Eintrag von radioaktiven Verbindungen.

### Materialfeuchte

Den Feuchtegehalt bei der Probenentnahme als Durchschnittswert anzunehmen, lässt mögliche Schwankungen im Jahresverlauf und in der Geschichte des Bauwerks außer Acht. Klimadaten sowie Veränderungen in der Geschichte eines Bauwerks<sup>47</sup> sind zu berücksichtigen und in die Schätzung einzubeziehen.

<sup>47</sup> Einbau von Heizungen, Isolierung von Decke oder Dachstuhl, Zeiten des Verfalls und der nicht Nutzung, Anbauten die eine Wand von einer Außen- zu einer Innenwand machen, Hochwasser, Wasserschäden.

## Radioaktives Ungleichgewicht

Von gleichbleibender Dosisleistung kann nur ausgegangen werden, wenn während der Lagerung weder radioaktive Tochternuklide entweichen, noch welche zugefügt werden. Die radioaktiven Elemente  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  zerfallen über Zerfallsreihen zu anderen radioaktiven Elementen, die wiederum zu radioaktiven Tochternukliden zerfallen, bis sie schließlich einen stabilen Zustand erreichen und die Zerfallsreihe endet ( $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  bzw.  $^{208}\text{Pb}$ ). Die Halbwertszeiten der Mutternuklide  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  liegen bei  $10^9 - 10^{10}$  Jahren, die der Tochternuklide sind deutlich kürzer. Da immer nur so viele Tochternuklide zerfallen können, wie von den Mutternukliden „nachgeliefert“ werden, sind im ungestörten Zustand die Aktivitäten aller Nuklide einer Zerfallsreihe gleich (Abb. 15).

Bei den radioaktiven Tochternukliden einer Zerfallsreihe handelt es sich um Elemente mit unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Einige dieser Elemente sind flüchtig oder leicht wasserlöslich, so dass sie in einem offenen System verloren gehen können. Dadurch würde das radioaktive Gleichgewicht gestört.

Ein radioaktives Ungleichgewicht lässt sich über eine hochaufgelöste Gamaspektrometrie aufdecken. Bei der Bestimmung der Dosisleistung muss festgestellt werden, wann und wodurch das Gleichgewicht gestört wurde. Ist zum Beispiel lösliches Radium verloren gegangen oder dazugekommen, so muss dies mit Wassereinbrüchen zusammenhängen und es muss abgeschätzt werden, wann und wie häufig dieses Ereignis auftrat.

## Kosmische Strahlungskomponente

Der Anteil der kosmischen Strahlung wird über die geographische Lage<sup>48</sup> des Objekts und die Dicke der Überdeckung über der Probenentnahmestelle ermittelt. Hat sich durch bauliche Maßnahmen die Überdeckung geändert, so hat dies Einfluss auf die kosmischen Strahlungskomponente. Solche Veränderungen wurden hier als minimal eingeschätzt und nicht berücksichtigt.

## Alphastrahlung

Die ionisierende Wirkung von  $\alpha$ -Strahlung ist um einen Faktor von 0,1 schwächer als die von Beta- und Gammastrahlung.<sup>49</sup> Daher induziert  $\alpha$ -Strahlung Lumineszenz mit geringerer Effektivität als die anderen Strahlungsarten. Bei der Lumineszenzmessung an Sandkörnern werden die durch  $\alpha$ -Strahlung beeinflussten äußeren 10–20  $\mu\text{m}$  vor der Messung weggeätzt, um den Anteil der aus der Umgebung einwirkenden  $\alpha$ -Strahlung auszuschließen. Der Anteil an  $\alpha$ -Strahlung aus dem Inneren der Quarzkörner ist so gering, dass er im Allgemeinen vernachlässigt werden kann. Wird eine Datierung an Feinanteilen einer Probe durchgeführt, muss durch Vergleichsmessungen an  $\alpha$ - und  $\beta$ -induzierter OSL der Anteil der  $\alpha$ -Strahlung ermittelt werden.



Abb. 15: Gleichgewicht veranschaulicht als Becher mit unterschiedlichen Öffnungen

48 Längen- und Breitengrad, Höhe über dem Meeresspiegel.

49 AITKEN; BOWMAN 1975.

### 3.6.3 Lumineszenzmessung

Der Photomultiplier misst alle eingehenden Photonen. Neben dem Lumineszenzsignal werden auch unerwünschte Photonen wegen folgender instrumenteller Fehlerquellen vom Photomultiplier registriert:

- Durchlässigkeit der Filter,
- Dunkelzählrate des Photomultipliers.

#### Durchlässigkeit der Filter

Damit bei der Messung nur das gewünschte Lumineszenzsignal zum Photomultiplier gelangt, muss das Stimulationslicht herausgefiltert werden. Dazu werden Kombinationen aus verschiedenen Interferenzfiltern verwendet, die bestimmte Wellenlängen reflektieren und dadurch abschwächen. Ein geringer Teil des Stimulationslichtes kann dennoch die Filter passieren.

Da Filter immer einen Übergangsbereich zwischen Transparenz und Unterdrückung haben, muss die Wellenlänge des Stimulationslichts möglichst weit von der der Lumineszenz-Emission entfernt liegen, um das um ein vielfaches stärkere Stimulationslicht herauszufiltern und die vergleichsweise schwache Lumineszenz ungehindert zum Photomultiplier passieren zu lassen.

Da der Anteil des den Filter durchdringenden Stimulationslichtes im Gegensatz zur Lumineszenz konstant ist, kann er als ein Teil des Hintergrundsignals am Ende der Ausleuchtcurve ermittelt und vom Messergebnis subtrahiert werden.

#### Dunkelzählrate des Photomultipliers

Ein Photomultiplier ist eine Elektronenröhre, die schwache Lichtsignale durch Erzeugung und Verstärkung eines elektrischen Signals detektiert. Thermisch freigesetzte Elektronen, die im Photomultiplier ebenfalls vervielfacht und gemessen werden, führen zu einem Hintergrundsignal, der sog. Dunkelzählrate. Deren prozentueller Anteil am Messergebnis steigt bei abnehmender Lumineszenz an. Die Dunkelzählrate ist abhängig vom Kathodenmaterial und liegt zwischen 10 und 5000 cps. Für die Lumineszenzdatierung sollten Geräte mit möglichst geringer Dunkelzählrate verwendet werden. Die Dunkelzählrate ist temperaturabhängig; sie verdoppelt sich bei einer Temperaturerhöhung von 20 °C auf 30 °C. Wird der Photomultiplier in angeschaltetem Zustand starkem Licht ausgesetzt, so kann er beschädigt werden. Die Dunkelzählrate steigt stark an und sinkt erst nach etlichen Stunden wieder ab.

## 4 STAND DER FORSCHUNG

Zur Datierung von Bauwerken mit optisch stimulierter Lumineszenz gibt es in der Literatur relativ wenig Beispiele. Die Anwendungen an archäologischen Artefakten und geologischen Sedimenten sind in zahlreichen Publikationen veröffentlicht. Einen tabellarischen Überblick darüber geben PREUSSER et al. 2008 (Tabelle 3). Aus dieser Übersicht werden hier die Arbeiten von GOEDICKE zur OSL Datierung von Mörtel und von GREILICH zur orts aufgelösten Lumineszenzmessung an Steinoberflächen vorgestellt.

Tabelle 3: Anwendung der Lumineszenzdatierung, Publierte Beispiele [Preusser 2008, S. 125.]

Material	Material Details	Methode	Datiertes Ereignis		Beispiel Publikation
			Letzte/r/s	entspricht	
Ziegel	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Brand	Herstellung	BAILIFF; HOLLAND 2000
Ziegeloberfläche	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Bau Reparatur Zerstörung	BAILIFF; HOLLAND 2000
Keramik, Terra cotta	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Brand	Herstellung Echtheit	BARNETT 2000
Bewurf (gebrannt)	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Erhitzen	Zerstörung Aufgabe	QUICKERT et al. 2003
Terracottafigurine	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Erhitzen	Herstellung Echtheit	ZINK; PORTO 2005
Herd Steine	Sandstein, Kalkstein, Granit	TL/OSL	Erhitzen	Letzte Verwendung	ICHIKAWA; NAGAMOTO 1978
Brennofen	Quarz, Feldspat	TL	Brand	Letzte Verwendung	HONG et al. 2001
Steinartefakte (erhitzt)	Flint, Quarzit, Quarz, Silcrete	TL	Erhitzen	Entsorgung	RICHTER et al. 2007
Kalkstein (erhitzt)	Kalzit, Quarz	TL	Erhitzen	Letzte Verwendung	ROQUE et al. 2001
Mörtel	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Belichtung	Errichtung	GOEDICKE 2003
Ofen	Quarz, Feldspat	TL	Brand	Letzte Verwendung	ROQUE et al. 2002
Gruben Verfüllmaterial	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Aufgabe Verfüllung	LANG; WAGNER 1996
Steinoberflächen	Granit, Marmor, Kalkstein	OSL/TL	Belichtung	Errichtung Zerstörung	GREILICH ET AL. 2005, 2006; LIRITZIS; VAFIADOU 2005
Sediment (gebrannt)	Quarz, Feldspat	TL/OSL	Erhitzen	Letzte Verwendung	GODFREY-SMITH; SHALEV 2002
Sediment eingeweht	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Ablagerung	JACOBS et al. 2003
Sediment verschüttet	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Ablagerung	LANG; HÖNSCHEIDT 1999
Sediment eingeschwemmt	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Ablagerung	FOLZ et al. 2001
Schlacke	Quarz	TL	Brand	Letzte Verwendung	HAUSTEIN et al. 2003
Wespennest	Quarz, Feldspat	OSL	Belichtung	Herstellung	YOSHIDA et al. 2003

## 4.1 Untersuchungen zur Datierung von Kalkmörtel

In dem 2003 erschienenen Artikel: *Dating historical calcite Mortar by blue OSL: results from known age Samples*, beschreibt GOEDICKE Untersuchungen zur Datierung von Mörtelproben mit OSL. Ziel seiner Forschungen ist es herauszufinden, inwieweit OSL an partiell gebleichten Quarzen zur Datierung von historischen Mörtelproben verwendbar ist. An Proben bekannten Alters testet es verschiedene Verfahren zur statistischen Auswertung der Ergebnisse.

Grundlagen für solche Arbeiten lieferten L. BØTTER-JENSEN et al.<sup>50</sup> aus dem Forschungsgebiet der **retrospektiven Dosimetrie**<sup>51</sup>. Bei Untersuchungen zur Eignung von ungebranntem Material aus Putz und Beton wurde festgestellt, dass diese Baustoffe einen Anteil von bei der Herstellung gebleichten Körnern enthalten, so dass sie als Dosimeter verwendbar sind.

GOEDICKE untersuchte historische Kalkmörtel und nutzte dabei die Erkenntnis, dass ein Teil der im Mörtel enthaltenen Quarz- und Feldspatkörner während Abbau und Transport des Sandes sowie bei der Herstellung und Verarbeitung des Mörtels gebleicht wurde und deshalb zur Datierung brauchbar ist. Der belichtete Anteil des Sandes lässt sich nach einer Gleichung berechnen, die auch die Korngrößenverteilung berücksichtigt.<sup>52</sup> Demnach sind etwa 3 % aller Sandkörner belichtet, wenn ein Sandhaufen mit einer Schaufel bewegt wurde.<sup>53</sup> Nach dieser Gleichung ist der Anteil von belichteten Körnern für größere Korngrößen höher als für kleine. Diese Annahme bestätigt sich, da bei einer Lumineszenzanalyse die Verwendung der größeren Korngrößen zu einer deutlicheren Häufung von Aliquots mit geringer Äquivalenzdosis führte.

Erfahrungen zur Datierung an nur teilweise gebleichtem Material erarbeiteten J. OLLEY et al. an fluvial transportierten Sedimenten.<sup>54</sup> Demnach ist die geeignete Methode zur Lumineszenzdatierung von teilweise gebleichten Proben eine Analyse der Verteilung der Äquivalenzdosiswerte. Hierfür ist es wichtig, eine möglichst viele möglichst kleine Aliquots zu untersuchen. Die Anzahl an Körnern pro Aliquot wird gering gewählt um die Wahrscheinlichkeit zu erhöhen, dass alle Körner auf einer Probenscheibe gut gebleicht sind. Die Verteilung der Äquivalenzdosiswerte sollte durch die „Verunreinigung“ mit Material mit zu hoher Lumineszenz in Richtung zu hoher Werte verzerrt sein. Bei der Analyse der Verteilung muss also der Bereich mit den geringsten Äquivalenzdosiswerten ausgewählt werden. Um eine geeignete Methode zur Auswertung zu ermitteln, wurde für 19 Proben eine Äquivalenzdosis aus der unabhängigen, vorliegenden Datierung und der Dosisrate berechnet. Diese diente als Referenz, um verschiedene statistische Ansätze auf ihre Eignung zu überprüfen.

Für die Lumineszenzmessungen wurde eine Risø Messapparatur verwendet, wie sie auch für die Messungen in dieser Arbeit eingesetzt wurde. Das Gerät erlaubt eine gleichzeitige automatisierte Bearbeitung von bis zu 48 Aliquots. An den Proben wurden zunächst die belichtete Oberfläche mit einer Steinsäge entfernt, anschließend wurde in Salzsäure der Kalk entfernt und in Flusssäure 40 min. geätzt um die Feldspäte und die von  $\alpha$ -Strahlung beeinflussten äußeren Bereiche der Quarze zu entfernen. Anschließend wurden sie neutralisiert und gesiebt. Über eine Bestrahlung mit Infrarotlicht im Risø TL/OSL Reader wurden sie auf Rückstände von Feldspat untersucht. Abhängig von der Korngröße bestand ein Aliquot aus etwa 2300 Körnern von 130  $\mu\text{m}$   $\emptyset$  oder etwa 50 Körnern von 450  $\mu\text{m}$   $\emptyset$ . Die Proben wurden bei 180 °C für 10 Sekunden vorgeheizt und mit blauem LED-Licht bei 125 °C über 50 Sekunden stimuliert und gemessen. Es wurden nur Proben verwendet, die, von der OSL unabhängig, über schriftliche Quellen, Dendrochronologie oder TL-Messungen datiert waren.

50 BØTTER-JENSEN et al. 2000.

51 Retrospektive Dosimetrie: über die Lumineszenz wird die Strahlung zum Beispiel am Ort eines Reaktorunfalls untersucht.

52 Nach GOEDICKE 2003, S. 410.

53 Annahme: Der Haufen auf der Schaufel ist kegelförmig, hat einen Radius von 13 cm und eine Höhe von 10 cm.

54 OLLEY et al. 1998.

Der Artikel vergleicht für 19 Proben die aus der unabhängigen Datierung berechnete Äquivalenzdosis mit der Dosis, die sich aus den verschiedenen Möglichkeiten der Auswertung ergibt:

- Durchschnitt aller Messwerte des ungewichteten Histogrammes,
- Durchschnitt aller Messwerte des gewichteten Histogrammes,
- Durchschnitt aus den niedrigsten 5 % der Äquivalenzdosiswerte des gewichteten Histogrammes,
- Maximum des Histogrammes,
- Gewichteter Durchschnitt des Radial Plot,  $2\sigma$  Band mit den niedrigsten Messwerten,
- Modalwert, Maximum des gewichteten Histogrammes.

Die verschiedenen statistischen Ansätzen werden in Kapitel „5.3 Auswertungsmethodik“ S. 36 erklärt.

Es konnte keine Auswertungsmethode gefunden werden, die für alle Proben einen zuverlässigen Äquivalenzdosiswert ergeben hätte. Für fünf von 19 Proben konnte kein annähernd korrekter Wert über die Lumineszenzdatierung ermittelt werden. Bei etwa 40 % der Proben ergaben der gewichtete Durchschnitt oder der gewichtete Durchschnitt der ersten 5 % gute Ergebnisse. Bei Korngrößen  $< 150 \mu\text{m}$  entsprachen die Ergebnisse dieser beiden weitgehend denen des Radial Plots, bei größeren Korngrößen lieferte der Radial Plot bessere Ergebnisse. Für Korngrößen  $> 300 \mu\text{m}$  waren die Modalwerte am nächsten an der tatsächlichen Äquivalenzdosis.

Bei den Proben, die nicht mit OSL datierbar waren, zeigte sich, dass sie schwer bleichbare Komponenten in ihrer Ausleuchtcurve enthielten. Selbst nach einer künstlichen Belichtung von 30 Minuten Glühlampenlicht war noch eine deutliche Lumineszenz messbar.

GOEDICKE tendiert zu einer Verwendung von größeren Körnern, da diese nicht nur mit größerer Wahrscheinlichkeit gebleicht wurden, sondern auch bei geringer Anzahl Körner pro Aliquot eine messbare Lumineszenz zeigen. Eine mögliche Fortführung seiner Forschung wären wahrscheinlich Single Grain Analysen, bei denen für jedes einzelne Sandkorn eine Äquivalenzdosis ermittelt wird, so dass gezielt die Körner in einem bestimmten Bereich ausgewählt werden können.

## 4.2 Untersuchungen zur Datierung von Gesteinsoberflächen

STEFFEN GREILICH<sup>55</sup> erforscht in seiner Dissertation, inwieweit sich Gesteinsoberflächen für die Lumineszenzdatierung eignen. Seine Arbeit basiert auf der Dissertation von J. HABERMANN: *Untersuchungen zur Lumineszenzdatierung von Gesteinsoberflächen*<sup>56</sup>.

GREILICH verfolgt in seiner Arbeit den Ansatz, dass die Lumineszenz in situ gemessen wird. In situ bedeutet hier, dass die Mineralkörner im Gesteinsverband bleiben. Probenentnahme heißt die Entnahme von kleinen Bohrkernen aus unbelichteten Gesteinsoberflächen. Mit diesem Verfahren umgeht er die Schwierigkeit die oberste Kornlage mechanisch abtragen zu müssen, ohne die genaue Grenze zwischen gebleichtem und ungebleichtem Material erkennen zu können. Durch die Inhomogenität der Probe entstehen aber etliche neue Schwierigkeiten, die einen neuen Ansatz in der Lumineszenzdatierung erfordern. Die vielen Gradienten innerhalb der Probe machen es notwendig, die Lumineszenzmessung orts aufgelöst auszuführen und auch die Dosisleistung für die Probe orts aufgelöst zu bestimmen.

### Hoch aufgelöste Lumineszenzmessung

GREILICH legt den Schwerpunkt auf die Lumineszenzmessung an Feldspäten, da diese mit Infrarotlicht gezielt stimuliert werden können. Durch die hohe interne Strahlung der Feldspäte haben die äußeren Strahlungskomponenten weniger Einfluss auf die Gesamtdosisleistung. Daher lässt sich die Dosisleistung für Feldspäte besser orts aufgelöst bestimmen als für Quarze.

Eine Möglichkeit zur orts aufgelösten Aufzeichnung der Lumineszenz ist die Stimulation der gesamten Fläche und die Aufzeichnung des Lumineszenzsignals durch den orts auflösenden Detektor einer CCD-Kamera mit abbildender Optik. Über moderne CCD-Bausteine kann die räumliche Lumineszenzverteilung auch quantitativ erfasst werden. Die abbildende Methodik hat den grundlegenden Nachteil, dass die Rauigkeit von Oberflächenproben wegen der festgelegten Fokalebene nicht präzise erfasst werden kann. Bereiche außerhalb der Brennebene werden unscharf abgebildet. Wie bei der herkömmlichen Methode mit dem Photomultiplier ist auch bei diesem Verfahren nur die Intensität, nicht aber die Energieverteilung des Signals feststellbar. Die gewünschten Wellenlängen müssen über vorgeschaltete Filter ausgewählt werden.

Eine weitere Möglichkeit ergibt sich durch eine orts aufgelöste Stimulation, also das Abrastern, das sog. Scannen, der Oberfläche mit einem eng fokussierten Laser. Da die entstehende Lumineszenz nur von diesem Punkt stammen kann, muss sie nicht orts aufgelöst abgebildet werden. Die Lumineszenz lässt sich dem stimulierten Punkt zuordnen und kann daher zum Beispiel über ein Spektrometer in ihre Energiezusammensetzung zerlegt werden. Die Informationen werden nicht als Gesamtbild der Probe sondern für jeden Punkt gespeichert und lassen sich anschließend zu computergenerierten Bildern zusammensetzen.

In seiner Arbeit entwickelte GREILICH zwei Geräte zur orts aufgelösten Detektion von Lumineszenz: LasLUM I und LasLUM II. Bei LasLUM I wird die gesamte Probe belichtet und die Lumineszenz orts aufgelöst mit einem CCD-Baustein, mit maximaler Auflösung von 330.000 Pixel á 25 x 25 µm abgebildet. LasLUM II ist ein konfokales Mikroskop, bei dem die Probe in einem engen Raster stimuliert und die Lumineszenz mit einem CCD-Baustein detektiert wird. LasLUM I erlaubt die orts aufgelöste Detektion von Lumineszenz in einer Ebene. LasLUM II ermöglicht zusätzlich eine Fokussierung in der dritten Dimension. In beiden Geräten ist nur die Stimulation und Detektion möglich, sämtliche übrigen Bearbeitungsschritte sowie der Wechsel der Proben müssen manuell durchgeführt werden. Zusätzlich zu den Geräten entwickelte GREILICH ein Computerprogramm zur Auswertung der Messdaten.

55 GREILICH 2004.

56 HABERMANN 2000.

GREILICH führt in seiner Arbeit unter anderem Messungen an Burg Lindenfels im Odenwald durch. Als Probenmaterial standen ihm lose Mauersteine aus Granit zur Verfügung, die mit bauzeitlichen Mauermörtel bedeckt waren. Die Granite sind wegen der enthaltenen großen Feldspäte aus Dosimetrie-Überlegungen gut geeignet. Aus den abgedeckten Oberflächen wurden Bohrkern mit 8 mm Durchmesser entnommen. Anschließend wurde der Mörtel mit Salzsäure entfernt. Ein Bohrkern mit besonders ebener Oberfläche wurde zur Messung mit dem LasLUM I verwendet. Es wurde grünes Stimulationslicht verwendet und die Intensität der blauen Lumineszenz über 5 Intervalle á 180 Sekunden gemessen. Zum Aufbau der Wachstumskurve wurde die Probe 60, 120, 240, 480, 960 und 1920 Sekunden bestrahlt, zwischen jeder Bestrahlung wurde eine Testdosis von 60 Sekunden zur Normierung und zur Berücksichtigung der Sensitivitätsänderung induziert und gemessen.

Anhand der vielen über die Probenfläche gemessenen Äquivalenzdosen zeigte sich, dass es Bereiche mit hohen und niedrigen Dosen gab. Über eine REM-EDX Analyse der Oberfläche konnten die verschiedenen Mineralien auf der Probenscheibe unterschieden werden, hohe Äquivalenzdosen korrelierten mit sehr kaliumhaltigen Mineralien. Für die Datierung wurden in der Probe homogene Bereiche aus Kalifeldspat ausgewählt. Die Dosisleistung für diese setzte sich aus der  $\beta$ -Dosisleistung des Kalifeldspates (interne Komponente), der  $\gamma$ -Dosisleistung des umgebenden Granits (externe Komponente) und der kosmischen Dosisleistung zusammen. Aus der gemessenen Äquivalenzdosis und der so zusammengesetzten Dosisleistung konnte die Bedeckung des Steins auf  $1066 \pm 193$  Jahre datiert werden. Das ermittelte Alter überschätzt im Mittelwert das Baujahr der Burg Lindenfels, stimmt innerhalb des Messfehlers aber mit der ersten Bauphase der Burg im 12. Jahrhundert überein.

In GREILICH'S Arbeit gelang erstmals die Datierung von Oberflächenproben mit Hilfe der hochaufgelösten, optisch stimulierten Lumineszenz, sog. HR-OSL. Die dabei ermittelten Alter lagen größtenteils in Übereinstimmung mit Vergleichswerten, für Abweichungen konnten befriedigende Erklärungen gefunden werden. Die Altersfehler sind mit ungefähr 20 % relativ groß und die Anzahl der Messungen bisher gering. Systematische Probleme und eine verlässliche Beurteilung der Methodik können erst auf einer größeren Datenbasis erfolgen. Hier ist die künftige Automatisierung der Messabläufe für die Äquivalenzdosis-Bestimmung hilfreich. Während die statistischen und systematischen Fehlerquellen für die OSL-Messung gut quantifiziert werden konnten, bestehen Unsicherheiten für Messungen an natürlichen Proben sowie und für die Bestimmung der Dosisleistung.

Schwierigkeiten bei der HR-OSL führt GREILICH unter anderem auf die Dreidimensionalität der untersuchten Körner zurück. Das am Lumineszenzsignal beteiligte Volumen von teils eingebetteten Mineralkörnern lässt sich nicht eindeutig bestimmen, so dass die Berechnung der Dosis in Gray aus der Bestrahlungszeit nicht möglich ist.

# Praktischer Teil

## 5 ANGEWANDTE METHODEN

Im folgenden Kapitel werden die Arbeitsschritte vorgestellt, die von der Auswahl einer geeigneten Probenentnahmestelle bis zur Bestimmung der durchschnittlichen Äquivalenzdosis einer Probe notwendig sind:

- Probengewinnung,
- Messung mit dem Risø TL/OSL Reader,
- Methoden zur Auswertung der Messergebnisse.

### 5.1 Gewinnung des Probenmaterials

Wie bei allen naturwissenschaftlichen Datierungsmethoden ist auch bei der Lumineszenzdatierung die Wahl der Probenentnahmestelle essentiell für das Ergebnis. Bei der optisch stimulierten Lumineszenz ist zu beachten, dass nur die Überdeckung datiert werden kann, also der Zeitpunkt, an dem die Probenentnahmestelle letztmals belichtet wurde. Um beispielsweise eine Putzschicht zu datieren muss die Fläche beprobt werden, die durch den Auftrag des Putzes lichtdicht abgedeckt wurde. Als Probe wird folglich die Oberfläche von Unterputz oder Mauerstein verwendet.

#### 5.1.1 Probenentnahme

Die Probenentnahme darf nur bei weitgehender Dunkelheit bei roter LED-Schutzbeleuchtung erfolgen.<sup>57</sup> In einer kleinen Probenöffnung kann die zu beprobende Grenzschicht freigelegt werden, um eine Leitschicht zu haben, an der entlang man die Probenöffnung freilegt. Das überdeckende Material kann für die Feuchtigkeitsbestimmung und die Bestimmung der externen Dosisleistung gesammelt werden.

Wenn die Grenzschicht freigelegt ist, wird die Putzoberfläche mechanisch abgerieben und das Material gesammelt. Zum Abreiben haben sich kleine Feilen oder Raspeln bewährt. Sie ermöglichen eine gezielte Abnahme der Oberfläche ohne Verunreinigung des Probenmaterials. Die feinkörnigen Proben lassen sich gut mit dem Staubsauger in einen feinmaschigen Beutel sammeln.<sup>58</sup> Die Proben werden mit den Beuteln in beschrifteten, schwarzen Filmdosen, Alufolie oder schwarzen Tüten lichtdicht verpackt. Um die Probenöffnung möglichst klein zu halten, kann nur wenig Probematerial entnommen werden. Deshalb wird jede Entnahmestelle zur Sicherheit in zwei Schichten beprobt. Die Körner der zweiten Schicht sind möglicherweise weniger gut gebleicht als die der ersten. Bei normalem Licht kann weiteres Material für Feuchtemessung und hoch aufgelöste Gammastrahlenspektrometrie zu Dosisleistungsbestimmung entnommen werden. Dafür werden Proben der an die Entnahmestelle anschließenden Mauersteine und Putze benötigt. Die Dosis vor Ort wird im günstigsten Fall mit einem tragbaren Gammastrahlenspektrometer gemessen.

Während der Arbeit hat sich gezeigt, dass die Entnahme von Putzen nur in wenigen Fällen möglich ist. Sie ist nur dann sinnvoll, wenn es einen deutlich unterscheidbaren und leicht trennbaren Unterputz gibt. Die Oberfläche des Fugenmörtels lässt sich meist nicht eindeutig bei Rotlicht freilegen. Darüberhinaus muss die Unterputzschicht relativ glatt sein, da sonst unbelichtete Körner aus der Tiefe entnommen werden. Das würde zu einer Überschätzung des Alters führen. Als Alternative zu Sandkörnern aus dem Putz wurden in der vorliegenden Arbeit ganze Sandsteine bei Rotlicht aus dem Mauerwerkverband entnommen und lichtdicht verpackt ins Dunkellabor transportiert. Dort wurde die Oberfläche mit einer Raspel abgerieben. Das gewonnene Material wurde analog zu den Putzproben aufbereitet.

57 Bei Straßen- oder Fassadenbeleuchtung sind vor der Probenentnahme die Fenster zu verdunkeln oder ein Verdunkelung an der zu beprobende Stelle anzubringen. Bildschirme sind ausschalten!

58 Zum Beispiel Teebeutel für losen Tee (z.B. Celia) können in das Rohr vom Staubsauger eingeführt und mit einem trichterförmigen Aufsatz gesichert werden. Beim Befüllen darf nicht zu viel Material in einem Beutel gesammelt werden, da dieser sonst platzen könnte.

Vorteile dieser Entnahmemethode sind:

- Die große Oberfläche des Steines ergibt mehr Probenmaterial.
- Die Grenzschicht, die Oberfläche des Steines, ist leicht vom Putz zu unterscheiden und zu trennen.
- Die eigentliche Probenentnahme erfolgt im Labor.
- Eine Abnahme von historischen Putzen ist nicht notwendig; es kann in unverputzten Bereichen, z. B. Dachboden oder Gewölbeoberseite, beprobt werden.
- Der Stein kann nach der Lumineszenzdatierung wieder eingesetzt werden.

### 5.1.2 Probenaufbereitung

Im Dunkellabor wird bei den zermörserten Proben zunächst mit 30 % iger Essigsäure der Kalk entfernt. Dafür gibt man so lange Essigsäure zur angefeuchteten Probe in ein Becherglas, bis kein CO<sub>2</sub> mehr entweicht. Besonders bei Putzen empfiehlt es sich die Entkalkung der Proben empfiehlt als ersten Aufbereitungsschritt durchzuführen, da Kalk/Quarz-Glomerate durch die Säurebehandlung aufgeschlossen werden. Anschließend wird die Probe mehrfach mit destilliertem Wasser gespült und dekantiert bis kein Essiggeruch mehr wahrnehmbar ist. Organische Anteile lassen sich 30 % igem Wasserstoffperoxid entfernen. Auch hier wird so lange Wasserstoffperoxid zur Probe gegeben, bis keine Gasbildung mehr stattfindet. Bei Proben mit hohem Anteil an Eisen oder Mangan bricht die Reaktion mit Gasentwicklung nicht ab. Die Erfahrung zeigte, dass nach einer Zugabe von etwa 100 ml die Probe trotz weiterhin ablaufender Reaktion dekantiert und mit destilliertem Wasser mehrfach gespült werden kann. Anschließend wird die Probe getrocknet und gesiebt. Verwendet werden Prüfsiebe mit 200 und 100 µm Maschenweite. Die Fraktion zwischen 100 und 200 µm wird weiter verwendet, das übrige Material lichtdicht verpackt und bis zum Ende der Messungen aufbewahrt.

Aufgrund ihrer unterschiedlichen Dichte lassen sich Mineralien in Schwereflüssigkeit, Lithiumwolframat in Wasser, in zwei Trennungsgängen voneinander trennen. Die gesättigte Lösung hat bei 20 °C eine Dichte von 3,0 g/cm<sup>3</sup>. Um den Quarz aus dem Mineralgemisch herauszutrennen, wird die Lösung mit Hilfe eines Aräometers mit destilliertem Wasser auf eine Dichte von 2,75 g/cm<sup>3</sup> eingestellt. In einem Absetzgefäß wird die Probe mit reichlich Schwereflüssigkeit vermischt. Nach einigen Stunden haben sich Schwerminerale abgesetzt und Quarz und Feldspäte schwimmen auf, die Lösung dazwischen ist klar, es befinden sich keine Körner in der Schwebel. Das aufschwimmende Material wird mit möglichst wenig Lithiumwolframatlösung in ein Becherglas dekantiert. Im Becherglas wird die Mischung aus Schwereflüssigkeit und Mineralkörnern soweit mit destilliertem Wasser verdünnt, bis die Körner absinken und aus der Flüssigkeit isoliert werden können. Die Mineralkörner werden mehrmals gründlich gewaschen und für den nächsten Trennungsgang getrocknet.<sup>59</sup> Die Körner müssen trocken und frei von Lithiumwolframat sein, da anhaftendes Wasser oder Salz beim nächsten Trennungsgang die Dichte der Lösung verändern würde. Die übrige Lösung kann über einen Filter zurückgewonnen und wiederverwendet werden.

Der zweite Trennungsgang wird entsprechend dem ersten mit einer Lithiumwolframatlösung durchgeführt, deren Dichte auf 2,62 g/cm<sup>3</sup> eingestellt ist. Quarz mit einer mittleren Dichte von 2,65g/cm<sup>3</sup> sinkt ab, Feldspäte schwimmen auf und können abgegossen werden. Der abgesunkene Quarz wird mehrmals gründlich gewaschen und dekantiert.

Im letzten Aufbereitungsschritt wird mit Flusssäure die äußerste Schicht der Quarzkörner abgeätzt. Dabei wird die dünne äußere Rinde entfernt, in die Alphapartikel eindringen konnten.

Die aufbereitete Probe wird in **Aliquots**<sup>60</sup> aufgeteilt, die als Einkornlage auf Edelstahl- oder Aluminiumprobenhalter mit 8–10 mm Ø aufgebracht werden. Die Körner werden mit Silikonspray auf einer Fläche mit etwa 1,5 mm Ø in der Mitte der Scheibchen fixiert.

59 Die Trocknungszeiten lassen sich verkürzen, wenn die Probe zum Schluss mit Aceton gespült und anschließend bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet wird.

60 Aliquot, lat. aliquot „einige, ein paar“, auch Teilprobe: Eine Teilportion einer Probe, wenn nicht die gesamte Probe untersucht werden kann oder soll. In der Lumineszenzdatierung werden möglichst viele Aliquots gemessen und die Ergebnisse statistisch ausgewertet.

### 5.1.3 Probenmenge

Die notwendige Probenmenge ist abhängig von der Korngrößenverteilung und der Mineralzusammensetzung der Probe. In dieser Arbeit wurde die Quarzfraktion mit Korngröße 100–200  $\mu\text{m}$  gemessen. Von dieser Fraktion werden etwa 25 mg benötigt. Eine Ausgangsprobenmenge von ca. 1  $\text{cm}^3$  war bei meinen Proben ausreichend und konnte von einer Fläche von etwa 10 x 10 cm abgeraspelt werden.

## 5.2 Beschreibung des Messgerätes, Risø TL/OSL Reader

Der Risø TL/OSL Reader ist ein Gerät, in dem die drei wesentlichen Schritte Messung, Stimulation und Bestrahlung automatisiert ablaufen. Er besteht aus zwei Bauteilen: dem „Reader“, in dem die Proben bestrahlt, gemessen und stimuliert werden und dem Interface „Minisys“, der die Hardwaresteuerung des Gerätes übernimmt (Abb. 16). Das Interface wird über einen PC bedient. Über das Programm „Sequence Editor“ können die gewünschten Arbeitsschritte an den Proben festgelegt werden. Mit dem Programm „Analyser“ lassen sich die Ergebnisse auswerten.



Abb. 16: Risø TL/OSL Reader, Modell DA-20, a) Reader mit Probenkammer, Stimulations-, Mess- und Bestrahlungsbauteilen, b) Steuerungseinheit Minisys. [Risø 2010, S. 1]

### 5.2.1 Probenkarussell und Kammer

Die Proben werden auf kleine Edeltahlscheiben oder -teller aufgebracht und mit Hilfe eines Probenkarussells im Risø TL/OSL Reader bewegt (Abb. 17). Das Probenkarussell sitzt auf einer motorbetriebenen drehbaren Platte. Es kann bis zu 48 Proben aufnehmen und nacheinander bearbeiten. Die Proben sitzen in kleinen Vertiefungen über länglichen Schlitzern. Jede Probenposition ist nummeriert und kann vom Gerät erkannt werden. Das Karussell wird im geöffneten Gerät auf einen Dorn gesetzt und bewegt sich im geschlossenen Gerät in einer lichtdichten Kammer, die evakuiert oder mit Stickstoff gespült werden kann.

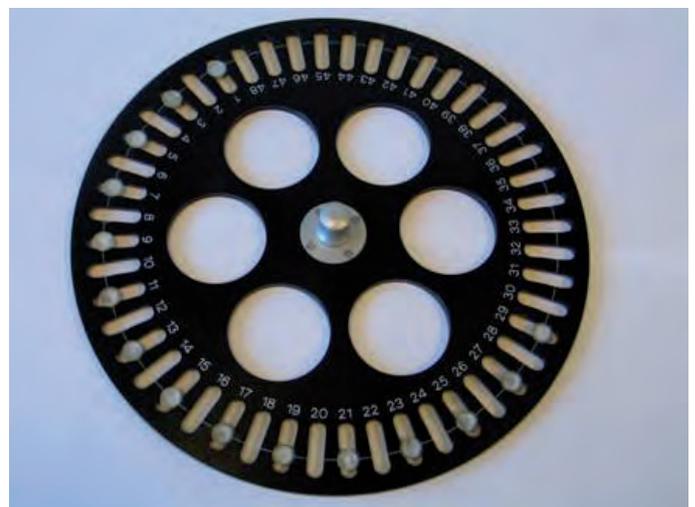


Abb. 17: Probenkarussell mit Probenscheibchen. [Risø 2010, S. 6.]

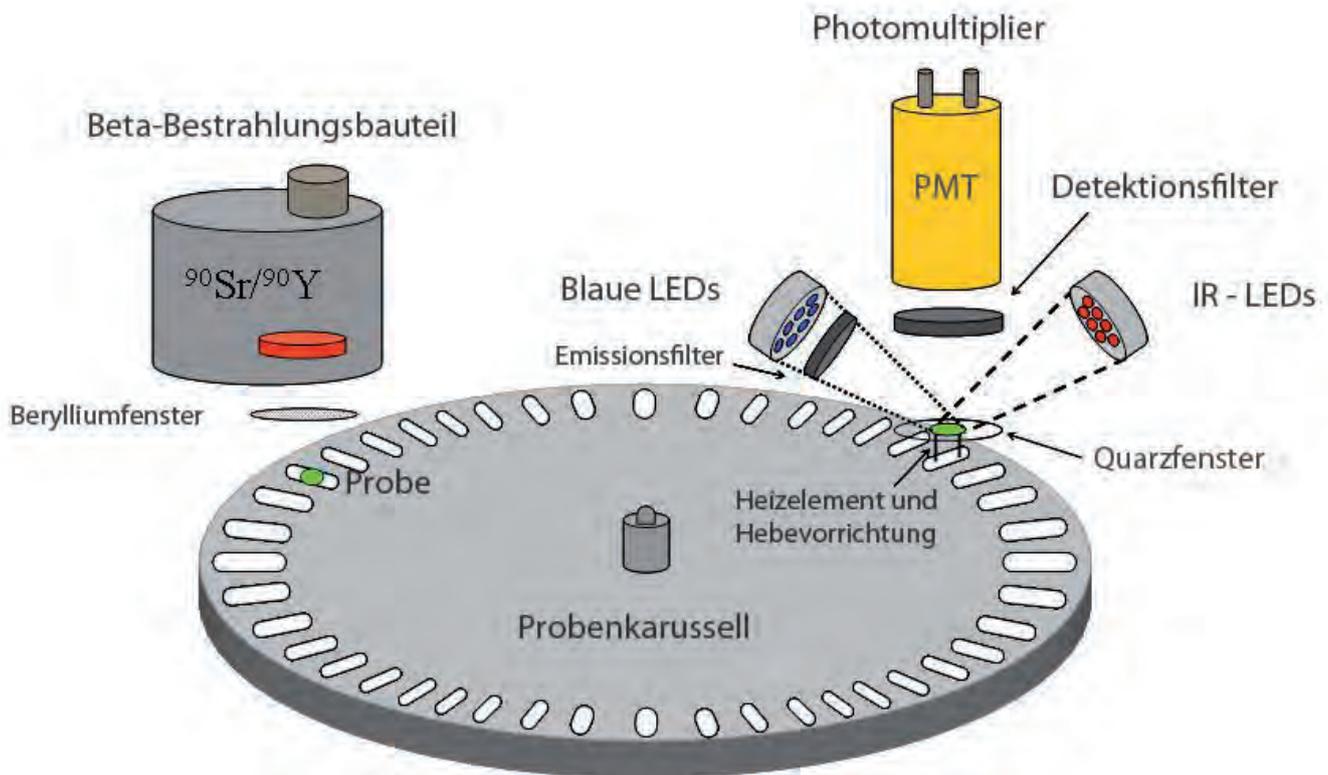


Abb. 18: Schematische Darstellung der Bauteile des Risø TL/OSL Readers. [Risø 2010, S. 2]

## 5.2.2 Stimulation

Der Risø TL/OSL Reader verfügt über zwei Stimulationssysteme, einem Heizsystem für TL-Messungen und einem System zur optischen Stimulation für OSL-Messungen. Beide Systeme können auch gemeinsam verwendet werden, zum Beispiel für die Messung von OSL bei erhöhten Temperaturen. Das Heizsystem wird ebenfalls zum Vorheizen der OSL-Proben verwendet (Abb. 18).

### Heizsystem

Das bandförmige Hezelement aus Kanthal, einer Legierung mit hohem Widerstand, befindet sich direkt unter dem Photomultiplier. Es fährt von unten durch die Schlitze unter die Probenscheiben und hebt die Probe während der TL-Messung an. Bei OSL-Messung kann es auch als reine Hebevorrichtung dienen. Zum Aufheizen wird eine steuerbare Spannung an das Kanthalband angelegt. Die Temperaturkontrolle läuft über einen Messfühler mittig auf der Unterseite. Das Heizsystem kann eine Probe mit konstanter Rate zwischen 0,1 und 10 K/s bis auf 700 °C aufheizen. Normalerweise wird aber nicht schneller als 5 K/s aufgeheizt. Zum Abkühlen der Probe, und um das Hezelement vor Oxidation zu schützen, kann mit Stickstoff gespült werden.

### Optisches Stimulationssystem

Im Risø TL/OSL Reader stehen standardmäßig Infrarotlicht emittierende Dioden oder blaue LEDs zu Stimulation zur Verfügung. Sie können die Probe während des Messzeitraums entweder mit konstanter Intensität bestrahlen, so dass eine Ausleuchtkurve als Mischfunktion aller lichtempfindlichen Fallen entsteht, oder die Intensität langsam steigern, sog. linearly modulated OSL (LM-OSL), um unterschiedlich sensible Fallen nacheinander auslesen zu können.

Die LEDs befinden sich als Pakete in einem ringförmigen Halter rund um die Öffnung des Photomultipliers. Jede Diode in einem Paket ist auf die Probe fokussiert. Das Licht trifft in einem Winkel von etwa 45° auf die Probenscheibe auf. Der Abstand zwischen Dioden und Probe beträgt etwa 20 mm. Bis zu 7 LED-Pakete können in den Halter eingesetzt werden. Für die Stimulation von Quarzen werden blaue LEDs, mit einer Emissionsspitze bei 470 nm verwendet.

Standardmäßig sind vier Pakete von je sieben LEDs in dem Halter angebracht. Die maximale Energie der 28 LEDs, die auf die Probe trifft beträgt 80 mW/cm<sup>2</sup>.<sup>61</sup> Nachteil der blauen LEDs ist, dass ihr Lichtspektrum in das Messfenster um 340 nm hineinreicht. Dieser Anteil des Lichtes muss herausgefiltert werden, bevor das Licht auf die Probe trifft. Daher ist vor jedem blauen LED-Paket ein grüner Langpassfilter montiert, der nur Wellenlängen > 420 nm passieren lässt (Abb. 19).

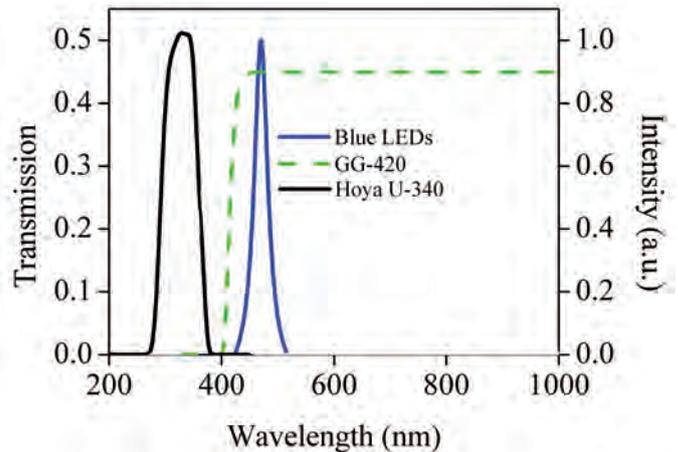


Abb. 19: Emission der Blauen LEDs (blau), 420 nm Langpassfilter um Stimmulationslicht im Detektionsbereich heraus zu filtern (grün), Transmissionsbereich des Hoya Detektionsfilters.

[Risø 2010, S. 15]

### 5.2.3 Detektion

Das Detektionssystem zur Lumineszenzmessung besteht aus einem Photomultiplier und verschiedenen Filtersätzen, die je nach verwendeter Stimulationsquelle und gemessenem Wellenlängenbereich eingesetzt werden (Abb. 18).

#### Photomultiplier

In einem Photomultiplier treffen Photonen auf eine Photokathode auf und schießen dabei Elektronen aus deren Oberfläche (Photoemission). Die frei gesetzten Photoelektronen werden in einem elektrischen Feld beschleunigt und treffen auf weitere Elektroden, sog. Dynoden, aus deren Oberfläche jedes auftreffende Elektron mehrere Sekundärelektronen ausschlägt. Somit nimmt die Anzahl der Elektronen von Dynode zu Dynode exponentiell zu. Hierfür müssen die Dynoden auf zunehmend positivem Potential liegen. Zum Schluss treffen die Elektronen auf eine Anode und fließen zur Masse ab. Dabei erzeugen sie einen Spannungsabfall über einen Widerstand. Diese Spannung ist das Ausgangssignal. Der Verstärkungsfaktor wächst exponentiell mit der Anzahl der Dynoden. Die Anzahl der erzeugten Sekundärelektronen ist proportional zur Anzahl der eingestrahnten Photonen. Damit ist auch die Höhe der ausgegebenen Spannung in diesem linearen Arbeitsbereich proportional zur eingestrahnten Photonenzahl, also zur Intensität des Lichts. Indem jeder Spannungsimpuls an der Anode gezählt wird, können im sog. digitalen Betriebsmodus, engl. *photon counting mode*, einzelne Photonen nachgewiesen werden. Dies wird bei sehr geringen Lichtintensitäten wie bei der Lumineszenzmessung genutzt.<sup>62</sup> Im Risø TL/OSL Reader wird standardmäßig ein Bialkali EMI 234QB Photomultiplier eingesetzt, da dieser seine größte Effizienz bei der Detektion von Licht im Wellenlängenbereich zwischen 200 und 400 nm hat und somit sowohl für Quarz als auch für Feldspäte geeignet ist. Da die Stimulationslichtquellen zwischen Photomultiplier und Probe plaziert sein müssen, beträgt der Abstand zwischen Probe und Photomultiplierkathode ca. 55 mm. Ein großes Detektionsfenster am Photomultiplier sorgt für die maximale Detektion der durch Lumineszenz frei werdenden Photonen.

61 BØTTER-JENSEN et al. 2003.

62 HAKAMATA et al. 2006.

## Detektionsfilter

Das Stimulationslicht ist in etwa um einen Faktor von  $10^{18}$  intensiver als die von der Probe emittierte Lumineszenz. Zur Messung der Lumineszenz muss deshalb das gestreute Stimulationslicht vollständig herausgefiltert werden. Dies ist nur möglich, wenn der Wellenlängenbereich des Stimulationslichtes klar von dem Detektionsbereich getrennt ist. Je weiter die beiden Bereiche auseinanderliegen desto besser lässt sich das Stimulationslicht herausfiltern. Quarz zeigt seine stärkste Lumineszenz im nahen UV-Bereich um 365 nm. Stimuliert wird mit blauen LEDs der Wellenlänge 470 nm. Zur Messung der Lumineszenz von Quarz wird ein Hoya U-340 Kurzpassfilter eingesetzt, der nur Licht mit Wellenlängen von 270-390 nm passieren lässt, die beste Transmission, < 65 %, hat der Filter zwischen 300 und 360 nm (Abb. 20).

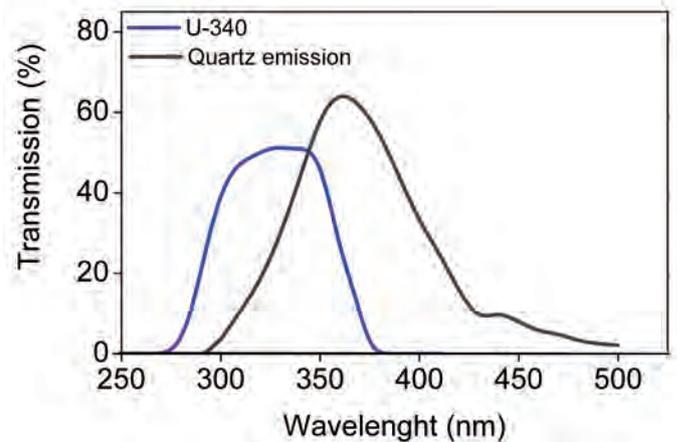


Abb. 20: Lumineszenzemission von Quarz und Transmissionsbereich des verwendeten Hoya U-340 Detektionsfilters  
[Risø 2010, S. 9]

## 5.2.4 Bestrahlung

Die Proben können im Risø TL/OSL Reader mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder Röntgenstrahlung bestrahlt werden. Dazu lässt sich das Gerät mit verschiedenen künstlichen Strahlenquellen ausstatten (Abb. 18). Der verwendete Risø TL/OSL Reader DA-20 ist mit einer Betastrahlenquelle ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ ) und einer Alphastrahlenquelle ( $^{241}\text{Am}$ ) ausgestattet. Die Strahlenquellen werden durch Software gesteuert und können die Proben einzeln bestrahlen. Bei benachbarten Proben gibt es gewisse Streuungseffekte, die sich dadurch minimieren lassen, dass nur jede zweite Probenposition besetzt wird.

### Betabestrahlung

Das Bestrahlungsbauteil besteht aus einer  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  Strahlenquelle mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren. Um diese an- und abschalten zu können, ist sie in ein drehbares Edelstahlrad eingelassen, welches senkrecht über der Probenposition steht. Wird eine Probe bestrahlt, dreht sich das Rad und die Quelle zeigt nach unten, so dass die Strahlung dann durch ein dünnes Berylliumfenster auf die Probe trifft. Nach der Bestrahlung dreht das Rad die Quelle wieder nach oben. In dieser Position befindet sich ein 10 mm dicker Kohlenstoffkörper zur Absorption der Strahlung (Abb. 21). Die Strahlenquelle wird von drei Schutzmänteln abgeschirmt:

- eine Messinghalterung, in der das Edelstahlrad läuft,
- ein Bleizylinder mit 20 mm Wandstärke und einem 40 mm dicken Deckel um in der „Ruheposition“ zusätzlichen Schutz zu bieten und
- eine Aluminiumverkleidung mit etwa 20 cm  $\varnothing$ , die den gesamten Zylinder umschließt.

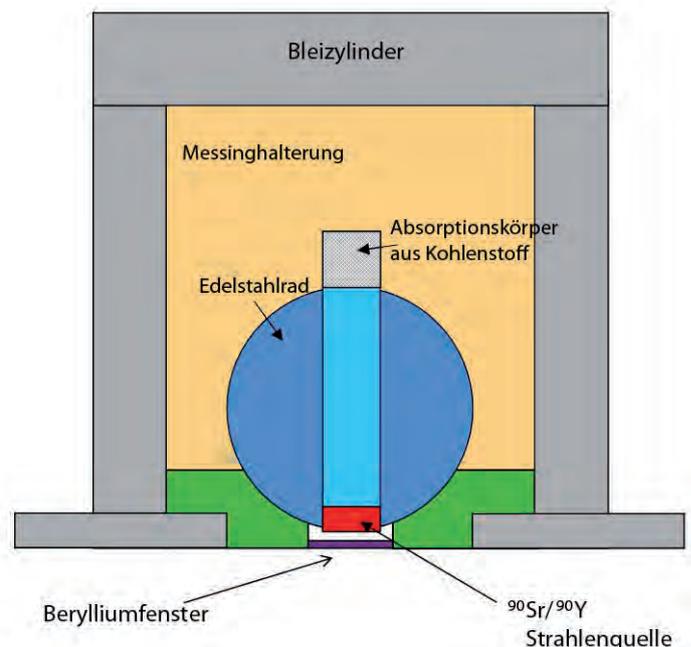


Abb. 21: Schematische Darstellung der  $\beta$ -Strahlenquelle.  
[Risø 2010, S. 20]

Die emittierten Beta-Partikel haben eine maximale Energie von 2,27 MeV. Normalerweise strahlt die Quelle mit einer Stärke von 1,48 GBq, was für eine Quarzprobe in der Probenposition eine Dosisrate von 0,074 Gy/s ergibt. Da die Strahlungsintensität mit der Entfernung exponentiell abnimmt, muss der Abstand

zwischen Quelle und Probe möglichst gering sein. Andererseits ist die Strahlungsverteilung auf der Probe bei größerem Abstand gleichmäßiger. Als Kompromiss kann der Abstand von 7 mm zwischen Probe und Quelle Risø TL/OSL Reader angesehen werden.

## 5.3 Auswertungsmethodik

### 5.3.1 Qualitätskontrolle

Für die Datierung geeignete Aliquots müssen verschiedene Kriterien erfüllen.

- Den gemessenen Dosiswerten muss eine eindeutige Dosis-Wachstumskurve zugeordnet werden können (s. Kapitel 3.3 S. 14)
- Die Messungen müssen reproduzierbar sein. Dies lässt sich über recuperation und recycling Ratio (s.u.) überprüfen.
- Die Proben müssen bei der letzten Belichtung vollständig gebleicht worden sein.

#### Recycling Ratio

Messungen sind nur reproduzierbar, wenn die Änderung der Sensitivität einer Teilprobe erfasst und berücksichtigt wird (Abb. 22). Um dies zu können werden Testmessungen ausgeführt und der Quotient aus den Lumineszenzsignalen von Messung und Testmessung gebildet. Um den Erfolg der Sensitivitätskorrektur zu überprüfen wird die niedrigste, erste induzierte Dosis am Ende der Messung ein zweites Mal gemessen. Die beiden, über die Testsignale korrigierten Lumineszenzen sollten gleich sein, d.h. der Quotient muss 1 ergeben. Abweichungen von 10–15 % können toleriert werden.

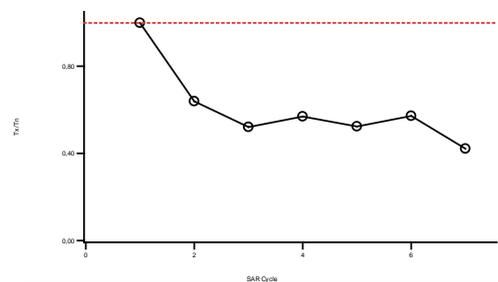


Abb. 22: Veränderung der Sensitivität im Verlauf des SAR Protokolls.

#### Recuperation

Um die Qualität der gemessenen Lumineszenzsignale zu überprüfen, wird der Wert für 0 Sekunden Bestrahlung ( $L_0/T_0$ ) betrachtet. Der Wert sollte möglichst Null ergeben, das heißt, wenn die Probe nicht bestrahlt wird, sollte sie bei Stimulation kein Lumineszenzsignal freisetzen. Wird dennoch ein Lumineszenzsignal gemessen, wurde dieses möglicherweise durch die erhöhten Temperaturen beim Vorheizen induziert. Ist der Wert für  $L_0/T_0$  größer als 5 % des natürlichen bezüglich der Sensitivität korrigierten Signals ( $L_{nat}/T_{nat}$ ), so müssen Vorheiztemperatur oder Vorheizdauer angepasst werden. Diese Kontrolle wird als **Recuperation**<sup>63</sup>, Erholung, bezeichnet.

#### Integraltest

Die Bleichung der einzelnen Teilproben lässt sich über den **Integraltest** feststellen. Dafür werden die Äquivalenzdosiswerte über verschiedene Integrale am Anfang der Ausleuchtcurve bestimmt. Hierfür wurde das Signal über die ersten drei bis ersten zehn Kanäle berücksichtigt.

Da bei partieller Bleichung flache Fallen stärker geleert werden als tiefe Fallen, nimmt der Anteil des Signals aus tiefen Fallen im Verlauf der Ausleuchtcurve zu. Beim Integraltest äußert sich das in einem Ansteigen der Äquivalenzdosiswerte für größere Integrale.

Tabelle 4: Beispiel für einen Integraltest. Bei den grün markierten Aliquots liegen niedrige Äquivalenzdosiswerte vor, die über die Integrale konstant bleiben. Bei den rot markierten Aliquots steigen die Werte bei zunehmendem Integral an. Bei den gelb markierten Aliquots liegen hohe Äquivalenzdosiswerte vor, die über die Integrale konstant bleiben.

Aliquot Nr.	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-3	88,61	24,83	24,82	22,93	25,21	22,42	26,60	34,25	103,61	43,81	44,25
Int 1-4	89,68	26,28	26,36	24,01	25,15	21,75	28,00	31,79	105,68	46,73	48,44
Int 1-5	86,01	26,02	26,10	24,42	25,14	22,13	27,61	32,33	100,01	48,37	51,81
Int 1-6	83,61	21,84	25,21	25,70	24,98	22,63	27,45	31,61	100,61	51,05	52,87
Int 1-7	83,31	20,74	25,63	24,01	25,45	22,19	26,94	32,24	103,31	51,77	55,67
Int 1-8	78,58	20,13	25,27	23,97	25,69	22,26	27,75	33,26	103,58	53,04	58,33
Int 1-9	78,49	21,87	24,99	23,92	25,92	22,00	28,17	33,42	102,49	54,04	60,80
Int 1-10	79,01	23,71	25,08	24,28	26,00	22,37	28,58	33,20	104,01	55,89	63,05

Bei dem Integraltest können sich für stark streuende Äquivalenzdosiswerte verschiedene Bereiche ergeben. In Tabelle 4 sind diese farblich markiert.

- Rot markierte Bereiche sprechen mit mittleren ansteigenden Werten für eine unvollständige Bleichung,
- Grün markierte Bereiche mit niedrigen konstanten Werten für eine vollständige Bleichung bei der letzten Belichtung und
- Gelb markierte Bereiche mit hohen konstanten Werten für vollständig ungebleichtes Material.

Für die weitere Auswertung werden nur die Aliquots mit niedrigen konstanten Werten ausgewählt.

### Bleichtest

GOEDICKE beschreibt, dass bei fünf seiner 19 Proben ebenfalls nicht verwertbare, deutlich zu hohe Äquivalenzdosen gemessen wurden. Bei diesen Proben stellte er auch nach 30 minütiger Belichtung mit Glühlampenlicht eine deutlich messbar Lumineszenz fest. Eine der Proben war auch nach vier Stunden Belichtung nicht vollständig gebleicht.<sup>64</sup> Diese Beobachtung legt nahe, dass nicht alle Fallen, die bei 125 °C und blauer LED-Stimulation geleert werden, sich bei „normalen“ Lichtverhältnissen bleichen lassen. Um dies zu überprüfen wurden je drei Aliquots als Einkornlage auf den Probetellerchen für 30 Minuten unter freiem Himmel gebleicht. Der Bleichtest wurde an einem wolkenlosen Sommertag etwa um die Mittagszeit ausgeführt. Einige Tage später wurden die Äquivalenzdosiswerte ermittelt. Die Messergebnisse wurden mit dem Integraltest ausgewertet um Anzeichen für eine unvollständige Bleichung zu erkennen.

### 5.3.2 Auswertung der ausgewählten Aliquots

Das Auswertungsprogramm Analyst des Risø bietet drei Möglichkeiten um die Verteilung der Äquivalenzdosiswerte auszuwerten: Histogramm, gewichtetes Histogramm und Radial Plot. Für die Auswertung der Messergebnisse wurde der gewichtete Mittelwert über die Teilproben gebildet, die die Qualitätskontrolle passiert hatten. Deutlich abweichende einzelne Werte wurden als so genannte „Ausreißer“ nicht berücksichtigt.

#### Histogramm

Das Histogramm bildet die Anzahl von Proben mit gleichen Äquivalenzdosiswerten als Säulendiagramm ab. Diese Darstellungsweise gibt einen guten Überblick über die Verteilung der Werte, berücksichtigt aber nicht die unterschiedlich großen Fehler bei den einzelnen Äquivalenzdosiswerten. Daher stimmt das Maximum des Histogramms nicht unbedingt mit der tatsächlichen Äquivalenzdosis überein, es sei denn der Fehler ist für alle Messwerte in etwa gleich groß. Das Maximum des Histogramms wird als ungewichteter Durchschnittswert bezeichnet. Das Histogramm ist dazu geeignet, einen Überblick über die Verteilung der Äquivalenzdosiswerte zu erlangen, erlaubt aber keine quantitative statistische Ermittlung des Äquivalenzdosiswertes.

#### Gewichtetes Histogramm

Besser geeignet ist das gewichtete Histogramm. Hier wird für jeden Äquivalenzdosiswert der Fehler berücksichtigt. Für jeden Äquivalenzdosiswert wird eine Gaussche Kurve erstellt, in der sämtliche Fehler, wie Zählfehler, Dosisfunktion, Kalibration, etc., berücksichtigt sind. Das gewichtete Histogramm ergibt sich aus der Summe all dieser Kurven. Das Maximum des gewichteten Histogramms, der Modalwert, kann gegenüber dem des ungewichteten verschoben sein. Dieser Modalwert kann nur vom Graphen abgelesen werden, ein Fehler für den Modalwert kann nicht errechnet werden.

#### Radial Plot

Der Radial Plot wurde nicht als analytisches Werkzeug entwickelt und bietet eine Möglichkeit, Daten auszuwählen, die innerhalb eines definierten Fehlerbereichs ( $2\sigma$ -Band) um einen Wert liegen. Bei unvollständig gebleichten Proben kann davon ausgegangen werden, dass sich die tatsächliche Äquivalenzdosis im Bereich der niedrigen Werte befindet. Das  $2\sigma$ -Band kann so gelegt werden, dass die niedrigsten Werte in das Band fallen. Aus diesen Werten lässt sich der gewichtete Mittelwert berechnen.

## 6 VORVERSUCHE: LUMINESZENZMESSUNG AN TIEFENPROFILEN

Idee dieser Diplomarbeit ist es, eine Lumineszenzdatierung an Grenzflächen durchzuführen, weil davon ausgegangen werden kann, dass das beprobte Material beim Bau zu 100 % belichtet wurde. Die Eindringtiefe von Licht in Putz oder Sandstein entscheidet darüber, ob eine Probenentnahme von 100 % gebleichtem Material technisch möglich ist und wie groß die Probenöffnung sein muss. Anhand von Putz-Probekörpern wurde die Eindringtiefe untersucht. Die Probekörper bestanden aus einem Material mit homogenen Lumineszenzeigenschaften, also Sand mit gleichmäßigem Lumineszenzsignal. Um die Bleichung nachvollziehen zu können, wurde der fertige Putz mit Tageslicht belichtet, anschließend im Dunkeln schichtweise beprobt und gemessen. Eine zweite entsprechende Messreihe wurde an einem roten Sandstein ausgeführt. Der Sandstein bildete die obere Abdeckung einer Mauer und war an der Oberfläche zuverlässig über längere Zeit belichtet.

### 6.1 Putzprobekörper

Für die Herstellung eines Putzes mit OSL-Signal war ein seit seiner Ablagerung unbelichteter Sand notwendig. Dieser wurde bei Dunkelheit an der Sandgrube am Sickenhofener See bei Babenhausen gewonnen. An einer frisch abgebrochenen Böschung mit deutlich sichtbarer geologischer Schichtung wurden die ersten 10 cm mit dem Spaten entfernt und anschließend ein Metallrohr in den Sand eingeschlagen (Abb. 23, Abb. 24). Das gefüllte Rohr wurde aus der Wand entnommen und der Sand in lichtdichte Metallleimer umgefüllt. Die Herstellung des Probemörtels erfolgte bei roter LED-Beleuchtung. Der erdfuchte Sand wurde gesiebt um die Anteile mit einem Durchmesser größer 2 mm zu entfernen. Für den Putz wurden 4 Teile Sand mit einem Teil hydraulischem Kalk (Otterbein NHL 2) vermischt und auf eine mit Haftgrund beschichtete Leichtschaumplatte etwa 2 cm dick aufgetragen. Nachdem der Putz angezogen hatte, wurde die Oberfläche mit einem Brettchen abgerieben. Nach Trocknung der ersten Platte wurde eine zweite Trägerplatte mit der gleichen Mischung verputzt. Hier wurde die Oberfläche mit der Kelle geglättet und nicht abgerieben. Beide Platten wurden gemeinsam für 30 Tage im Freien ohne direkte Sonneneinstrahlung aufgestellt und so belichtet.



Abb. 23: Entnahme von unbelichtetem Sand zur Mörtelherstellung, das Equipment.



Abb. 24: Entnahme mit einem in die ungestörte geologische Schichtung eingeschlagenen Metallrohr, Situation bei Licht nachgestellt.

### 6.1.1 Entnahme des Probenmaterials an den Putzplatten

Nach der Belichtung wurden die Platten im Dunkellabor beprobt. Zur Entnahme wurden Hobel, Korundpapier bzw. Raspel und die Strappomethode getestet.

Das Hobelmesser war auf eine Tiefe von 0,5 mm eingestellt um bei zweifachem Überfahren der Oberfläche 1 mm Material zu entnehmen. Bei der glatt geriebenen Platte konnte mit dem Hobel die erste Schicht erfolgreich abgenommen werden. Bei der zweiten und dritten Schicht zeigten sich tiefe Kratzer durch am Messer eingeklemmte grobe Sandkörner. Diese Kratzer führten dazu, dass Material aus einer Tiefe von etwa 2 mm unterhalb der gewünschten Schicht die Proben verunreinigte. Eine Entnahme mit dem Hobel war an der mit der Kelle geglätteten Tafel wegen der welligen Oberfläche nicht möglich, da der Hobel zuerst die Höhen abträgt und der Kontur der Oberfläche nicht folgen kann.

Mit Korundpapier konnte der Oberfläche relativ gut gefolgt werden. Jedoch führte die große Schleiffläche dazu, dass die Höhen stärker abgerieben wurden als die ebenen Bereiche. Das Papier nutzte sich auf dem Putz sehr stark ab, so dass das Probematerial durch Schleifmittel verunreinigt wurde. Korund lässt sich durch seine höhere Dichte zwar bei der Trennung mit Schwereflüssigkeit entfernen, eine Verunreinigung sollte aber dennoch vermieden werden. Besser geeignet war eine kleine leicht gebogene Raspel. Mit dieser konnte auch schwierigen Oberflächen gut gefolgt werden. Es war zwar eine Abnutzung der Raspel zu beobachten, doch hat eine Verunreinigung der Proben mit geringen an metallischem Eisen keinen Einfluss auf die Lumineszenz. Für einen exakten Abtrag von Schichten mit definierter Dicke waren weder Raspel noch Schleifpapier zu verwenden, da eine Kontrolle der Tiefe nicht möglich ist. Die Schichten wurden nach Augenmaß entnommen.

Von der belichteten Oberfläche wurde eine weitere Probe in Strappotechnik entnommen. Die Oberfläche wurde auf einer Fläche von etwa 10 x 10 cm mit Leim getränkt und anschließend mit einer feinen Leinwand beklebt.<sup>65</sup> Nach etwa 48 Stunden Trocknungszeit wurde die Leinwand mit dem anhaftenden Material abgerissen. Das Probenmaterial wurde in Wasser durch Erwärmen auf 50 °C abgelöst und konnte anschließend aufbereitet werden. Die Strappotechnik bot die beste Möglichkeit zur Entnahme definierter Schichten, da die mit der Leinwand verklebte Schicht messbar war. Im Zweifelsfall ließe sich die entnommene Schicht auch auf die gewünschte Dicke reduzieren. Die Messergebnisse der Proben 4.5 und 5.5 bestätigen die Eignung der Strappomethode. Leider ist diese Technik nur im Labor einsetzbar, da die Probe während der Trocknungszeit von mindestens 48 Stunden, kein Licht bekommen darf. Dies ist an Bauwerken in der Regel nicht realisierbar, darüber hinaus würde sich der Aufwand zur Probenentnahme verdoppeln.

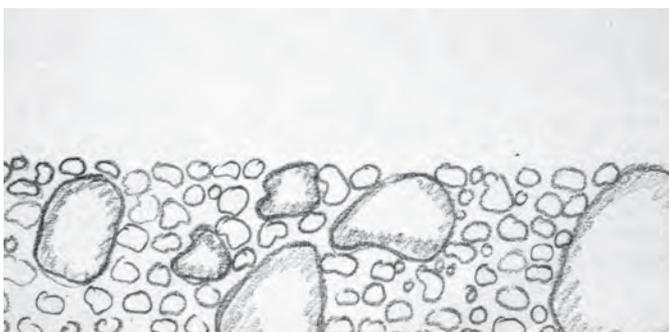


Abb. 25: Skizzierter Schnitt durch einen Putz

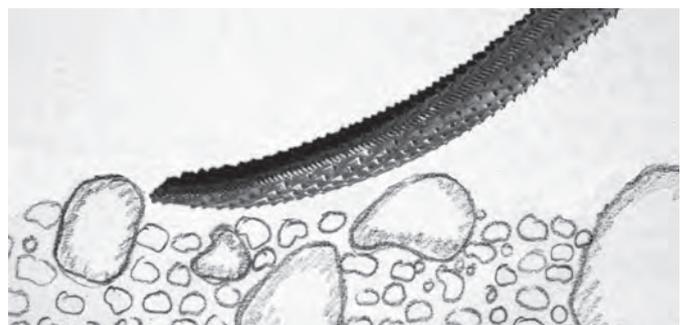


Abb. 26: Abnahme der obersten Kornlage mit der Raspel ohne dabei das Grobkorn zu lösen

Durch die Körnigkeit des Putzes war ein Abtragen in dünnen definierten Schichten nicht möglich. Die minimal mögliche Schichtstärke, die präzise mit Werkzeugen entnehmbar ist, entspricht dem doppelten Durchmesser des größten Kornes. Das entspräche an den Probekörpern einer Schichtdicke von 4 mm. Eine solche Schicht kann aber von Licht nicht mehr durchdrungen werden. Die Schichten mussten nach Gefühl und Augenmaß mit Schleifmittel entnommen werden. Als oberste Schicht wurde die dünnste abnehmbare

65 Verwendet wurde Hasenhautleim: 5 % in Wasser zum Vorleimen, etwa 20 % zum Aufkleben der Leinwand.

Lage Sand von der Oberfläche entnommen. Durch die Anordnung der Sandkörner in einem geglätteten Putz ist an der Oberfläche etwas weniger Sand der groben Fraktionen enthalten als in den Schichten darunter (Abb. 25). Bei der Entnahme ist es möglich, die feineren Sandkörner abzunehmen ohne die etwas tiefer eingebetteten Grobkörner zu lockern (Abb. 26). Bei der zweiten und dritten Schicht ist dies nicht mehr möglich.

Als Referenzprobe für unbelichtetes Material wurde ein Stück Putz von der Trägerplatte abgenommen und Material von der Rückseite entnommen. Die Proben wurden einzeln aufbereitet, und die reine Quarzfraktion 100–200  $\mu\text{m}$  für die Messung separiert. Auf das Ätzen mit Flusssäure konnte verzichtet werden, da kein Alter, sondern das Lumineszenzsignal in Abhängigkeit von der Tiefe ermittelt werden sollte. Das durch externe  $\alpha$ -Strahlung induzierte Signal stellt dabei eine konstanten Fehler dar, der die Aussage des Versuches nicht beeinflusst.

### 6.1.2 Messung und Messergebnisse der Putzproben

Von den aufbereiteten Proben wurden je fünf Aliquots im Risø TL/OSL Reader gemäß dem SAR-Protokoll gemessen. An allen Proben wurde die natürliche Lumineszenz und die durch 50 bzw. 300 Sekunden Bestrahlung induzierte Lumineszenz festgestellt. Zwischen den Messungen wurde je eine Testmessung nach 10 Sekunden Bestrahlung durchgeführt. Nach jeder Bestrahlung wurde die Probe für zehn Sekunden auf 220 °C erhitzt um instabile Anteile des Signals zu löschen.

Bei einer exponentiell angepassten Dosisfunktion lagen die Messwerte der von der Oberfläche entnommenen Proben bei Äquivalenzdosen von weniger als 0,4 Gy. Um einen Vergleich zu 100 % gebleichten Körnern zu haben, wurden fünf Aliquots 30 Minuten mit Tageslicht belichtet. Die dabei gemessenen Äquivalenzdosiswerte entsprechen denen der Oberflächenproben. Die durchschnittliche Äquivalenzdosis der Probe 5.1 (Tabelle 5) lag etwa um das zehnfache über der der anderen Oberflächenproben. Vermutlich war diese Probe durch die Welligkeit der Oberfläche mit unbelichtetem Material aus größerer Tiefe verunreinigt worden. Die mit Strappotechnik entnommene Probe 5.5 auf derselben Tafel ergab Werte die für eine vollständige Bleichung sprechen.

Die Proben aus der zweiten Schicht (4.2 und 5.2) ergaben eine deutlichere Streuung der Werte und durchschnittliche Äquivalenzdosiswerte um 0,7 bzw. 4 Gy. Bei Proben aus der dritten Schicht (4.3 und 5.3) ergaben sich durchschnittliche Äquivalenzdosiswerte von 4,2 bzw. 9 Gy. Da nicht zu erwarten ist, dass in diese Tiefe ausreichend Licht für eine effektive Bleichung vordringen konnte, ist die Streuung der Äquivalenzdosen auf eine partielle Bleichung des Probenmaterials zurückzuführen. Die wurde durch eine Kontrollmessung an zuverlässig ungebleichtem Material bestätigt. Hier lagen die Werte mit 29 Gy noch deutlich über denen der Proben aus der dritten Schicht.

Abgesehen von der in Strappotechnik abgenommenen Probe 5.5, ergaben sich an Probekörper 5 deutlich höhere Werte als an Probekörper 4. Die Vermischung von Probenmaterial unterschiedlicher Schichten bei der Entnahme der Oberflächenprobe setzte sich durch die tiefer liegenden Schichten 2 und 3 fort und führte zu höheren Äquivalenzdosiswerten und einer stärkeren Streuung.

Tabelle 5: Ergebnisse der Messungen an den Putzprobekörpern

Probe	Entnahme	vermuteter Bleichungsgrad	Bestrahlung	Streuung	MW gewichtetes Histogramm	Anmerkung
			Dosis			
<b>4</b>	Probekörper mit abgeriebener Oberfläche, vor dem Belichten getrocknet, Abnahme mit dem Hobel					
<b>4.1</b>	Oberfläche 0–0,5 mm Tiefe	vollständig gebleicht	Sekunden	0–10	2,9 ± 2,33	
			Gray	0–0,74	0,21 ± 0,17	
<b>4.2</b>	0,5–1,5 mm Tiefe	teilweise ge- bleicht	Sekunden	5–28	8,7 ± 6,61	
			Gray	0,37–2,07	0,68 ± 0,49	
<b>4.3</b>	1,5–2,5 mm Tiefe	schlecht ge- bleicht	Sekunden	40–160	56,4 ± 22,43	
			Gray	2,96–11,84	4,17 ± 1,66	
<b>4.5</b>	Oberfläche Strappo	vollständig gebleicht	Sekunden	3–8	4,9 ± 1,3	
			Gray	0,22–0,59	0,36 ± 0,1	
<b>5</b>	Probekörper mit Kelle geglättet, bei Licht getrocknet, Abnahme mit Korundpapier					
<b>5.1</b>	Oberfläche 0–0,5 mm Tiefe	vollständig gebleicht	Sekunden	0–120	22,9 ± 16,68	vermutlich mit ungebleichtem Material verunreinigt
			Gray	0–8,88	1,69 ± 1,23	
<b>5.2</b>	0,5–1,5 mm Tiefe	teilweise ge- bleicht	Sekunden	45–100	51,0 ± 20,09	
			Gray	3,33–7,4	3,77 ± 1,49	
<b>5.3</b>	1,5–2,5 mm Tiefe	schlecht ge- bleicht	Sekunden	50–320	119,2 ± 63,93	
			Gray	3,7–23,68	8,82 ± 4,73	
<b>5.4</b>	Putzrückseite	ungebleicht	Sekunden	320–520	389,5 ± 52,44	vollständig ungebleichtes Material
			Gray	2,68–38,48	28,82 ± 3,88	
<b>5.5</b>	Strappo	vollständig gebleicht	Sekunden	4,5–6	5,2 ± 0,54	
			Gray	0,33–0,44	0,38 ± 0,04	

### 6.1.3 Auswertung der Versuche an den Putzproben

Ziel der Messungen am Probekörper war, die Möglichkeiten zur Entnahme von dünnen Schichten zu testen und einen möglichst präzisen Verlauf des Lumineszenzsignals in Abhängigkeit von der Tiefe zu erstellen. Anhand der beiden unterschiedlichen Probekörper sollte überprüft werden, ob die Eindringtiefe von Licht in einen noch frischen, nassen Mörtel in Probe 5 wegen der geringeren Lichtbrechung größer ist als in einen bereits getrockneten.

Bei der Probenentnahme konnte an den Probekörpern nicht überprüft werden, ob ein nasser Mörtel tiefer gebleicht wird als ein trockener. Die Probenserie fünf zeigt deutlich höhere Äquivalenzdosiswerte als Probenserie vier. Diese lassen sich mit mangelnder Tiefenauflösung bei der Probenentnahme wegen der Korngrößenverteilung erklären und sind nicht mit dem Wassergehalt des Mörtels bei der Belichtung in Zusammenhang zu bringen.

Die verwendeten Probekörper sind in ihrem Aufbau einer Situation an einem Bauwerk nachempfunden. Die gewonnen Erkenntnisse sind daher für die Probenentnahme vor Ort anwendbar. Bei der Probenentnahme an Putzen darf maximal der oberste Millimeter entnommen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass grobe Sandanteile möglichst nicht gelockert werden, da sie sonst Material aus größerer Tiefe mitnehmen. Außerdem ist bei der Probenentnahme darauf zu achten, dass man beim Schleifen der Kontur folgt, damit Wellen und Grate im Putz oder Stein nicht abgeschliffen werden. Eine Abnahme als Strappo ist zwar zuverlässiger, aber wegen der Trocknungszeiten, die ebenfalls im Dunklen ablaufen müssen, meist nicht zu realisieren.

## 6.2 Sandsteinprobekörper

Analog zur Messung der Eindringtiefe von Licht in Putz erfolgten Messungen an Sandstein. Als Probekörper wurde eine Steinplatte aus rotem Sandstein von der Oberseite einer Trockenmauer gewählt. Dieser Stein lag seit mehreren Jahren unbedeckt im Licht, so dass das Lumineszenzsignal der Oberfläche gelöscht sein sollte. Im Inneren des Steins müsste ein deutliches, seit geologische Zeit ungebleichtes Lumineszenzsignal vorhanden sein.

### 6.2.1 Probenentnahme am Sandstein

Zur Feststellung der Eindringtiefe von Licht in Sandstein wurde die belichtete Steinoberfläche mit der Raspel in 4 Schichten abgetragen. Eine fünfte Probe wurde als Referenz aus zerstoßenem unbelichtetem Material hergestellt. Wegen der unebenen Oberfläche konnten keine definierten Schichten abgetragen werden (vgl. 6.1.3 S. 42). Die Schichten entsprechen jeweils einem mehrmaligen, gleichmäßigen Abreiben der Oberfläche mit der Raspel. Die Proben wurden aufbereitet aber nicht geätzt, da keine Datierung vorgenommen werden sollte.

### 6.2.2 Messung und Messergebnisse der Sandsteinproben

Von jeder Probe wurden jeweils fünf Aliquots gemessen und die durchschnittliche Lumineszenz ermittelt. Die Proben wurden mit 0, 30, 120, 300 und 600 Sekunden nach dem SAR-Protokoll bestrahlt und jeweils über eine Testdosis von zehn Sekunden normiert.

Ungeachtet der langen Bleichung, die der Stein als obere Abdeckung einer Mauer erfahren hatte, ergaben sich für alle Schichten hohe Äquivalenzdosiswerte (Tabelle 6). Der durchschnittlich Wert der ersten Schicht lag mit 5,5 Gy etwas höher als der Durchschnitt der zweiten Schicht (4,7 Gy). In den Schichten drei und vier ist ein Anstieg der durchschnittlichen Äquivalenzdosis bis auf 12,8 Gy in Schicht vier zu verzeichnen. Die durchschnittliche Äquivalenzdosis der nicht als Schicht abgetragenen Probe 12.5 liegt mit 75,6 Gy um ein Vielfaches höher.

Tabelle 6: Ergebnisse der Messungen am Sandstein-Probekörper

Probe	Entnahme	vermuteter Bleichungsgrad	Bestrahlung	Streuung	MW gewichtetes Histogramm	ermittelter Bleichungsgrad	Anmerkung
			Dosis				
<b>12</b>	Sandsteinprobekörper						
<b>12.1</b>	Oberfläche	vollständig gebleicht	Sekunden	28–170	74,4 ± 76,9	einige Proben gleichmäßig gebleicht aber mit hohem Restsignal	∅ gebleichte Proben 20,26 sec
			Gray	2,1–12,6	5,5 ± 5,7		
<b>12.2</b>	2. Schicht	abnehmende Bleichung	Sekunden	27–90	64 ± 31,34	abnehmende unvollständige Bleichung	∅ gebleichte Proben 16,81 sec
			Gray	2–6,7	4,7 ± 2,3		
<b>12.3</b>	3.Schicht	abnehmende Bleichung	Sekunden	86–206	118,5 ± 26,32	abnehmende unvollständige Bleichung	
			Gray	6,4–15,2	8,8 ± 1,9		
<b>12.4</b>	4. Schicht	abnehmende Bleichung	Sekunden	115–272	173,2 ± 66,24	abnehmende unvollständige Bleichung	
			Gray	8,5–20,1	12,8 ± 4,9		
<b>12.5</b>	zerstoßenes Material	ungebleicht	Sekunden	983–1058	1021,3 ± 27,93	zum Teil vollständig ungebleicht	
			Gray	72,7–78,3	75,6 ± 2,1		

Bei der Auswertung mussten sieben von 24 Aliquots verworfen werden, da ihr Recycling Ratio mehr als 15 % von 1 abwich oder keine eindeutige Dosiskurve angepasst werden konnte. Für alle übrigen Aliquots wurde der Integraltest durchgeführt (s. Anhang, Tabelle 18, S. 65). Dabei ergaben sich in den beiden oberflächennahen Schichten, Probe 12.1 und 12.2 (Tabelle 6), jeweils zwei Aliquots mit niedrigen Äquivalenzdosiswerten und über die Integrale konstanten Werten. Bei den drei übrigen auswertbaren Proben dieser Schicht stiegen die Werte zum größten Integral hin deutlich an und lagen weit höher. Dies spricht für eine unvollständige Bleichung dieser Teilproben.

Die auswertbaren Proben der Schichten drei und vier waren den überwiegend ansteigenden Werten zufolge nur partiell gebleicht. Eine Teilprobe der 4. Schicht zeigte konstante Werte um 230 Sekunden Bestrahlungszeit. Von den Proben aus unbelichtetem zerstoßenem Material konnten drei Aliquots mit dem Integraltest ausgewertet werden. Sie zeigten trotz der hohen Äquivalenzdosiswerte Anzeichen für eine partielle Bleichung. Bei insgesamt zwei Aliquots fielen die Werte zum kleinsten Integral hin ab, eine Erklärung dafür ist mir nicht bekannt.

### 6.2.3 Auswertung der Versuche an den Sandsteinproben

Die erste und zweite Schicht sind von den Messergebnissen her nicht zu unterscheiden. In beiden Schichten zeigen je zwei Aliquots niedrige Äquivalenzdosiswerte von etwa 18 Sekunden Bestrahlungszeit oder 1,4 Gy, die sich über die Integrale konstant verhalten. Dies legt nahe, dass an der Grenzfläche alle Fallen gleichmäßig, aber nicht vollständig geleert waren. Bei einer vollständigen Bleichung müssten die Äquivalenzdosiswerte etwa bei Null liegen. Das Restsignal könnte auf probenspezifische Eigenschaften, wie z.B. unterschiedliche Quarze zurückzuführen sein.<sup>66</sup> Demnach ist der für die Probenentnahme ausgewählte Sandstein für eine Lumineszenzdatierung ungeeignet.

Die unvollständige Bleichung der übrigen oberflächennahen Aliquots kann damit erklärt werden, dass aufgrund unzureichender Teifenauflösung beim mechanischen Abtrag der Oberfläche, neben der belichteten Grenzfläche, Material vom unbelichteten Untergrund entnommen wurde. Die ansteigenden Werte und die unvollständige Bleichung der darunterliegenden Schichten vier und fünf entsprechen den Erwartungen. Insgesamt ist über alle Aliquots eine Tendenz von niedrigen hin zu höheren Werten mit zunehmender Schichttiefe deutlich erkennbar.

## 7 TESTREIHEN ZUR OSL-DATIERUNG AN BAUWERKEN

Um die Lumineszenzdatierung mit der erarbeiteten Methode zur Probenentnahme in der praktischen Anwendung zu testen, sollten Proben an zuverlässig datierten Bauwerken genommen werden. In Abstimmung mit Frau Dipl. Restauratorin Christine Kenner, Leiterin des Dezernates Restaurierung am Landesamt für Denkmalpflege in Hessen, wurden drei Kirchen ausgewählt: St. Leonhard in Frankfurt am Main, St. Peter in Fulda Petersberg und St. Andreas in Fulda Neuenberg. Die ersten Proben wurden im romanischen Südturm von St. Leonhard entnommen, anschließend aufbereitet und gemessen. Unter Berücksichtigung der Erfahrungen dieser Probenreihe wurden anschließend die übrigen Proben entnommen und bearbeitet.

### 7.1 Frankfurt a. M., St. Leonhardskirche

Nach Schenkung eines Grundstücks für den Bau einer Kirche 1219 durch Kaiser Friedrich II. entstand eine dreischiffige Emporenkirche, die um 1250 fertig gestellt wurde.<sup>67</sup> 1425–1435 Neubau des Chors unter Baumeister MADERN GERTHENER. Im Anschluss wurde die heute als Sakristei genutzte Kapelle an die Nordseite des Chores angesetzt. Zwischen 1500 und 1520 wurde der Bau im Westen zu einer Hallenkirche mit massiven Emporen erweitert (Abb. 27). Durch die noch Anfang des 16. Jahrhunderts angebauten Kapellen, wie die Leonhardskapelle und das Salvatorchörlein, erhielt die Kirche ihr typisches Erscheinungsbild. [...] Der spätromanische Bau soll eine flachgedeckte Emporenkirche von vier Langhausarkaden, mit quadratischem Chor und zwei den Chor flankierenden Osttürmen über halbrunden Seitenapsiden gewesen sein. Am Bau ablesbar erhalten sind der untere Teil des Westgiebels mit Lisenengliederung und die schlanken, außen dreistöckigen, vom zweiten Geschoß an achteckigen Osttürme mit verputzten, spitzbogigen Steinkuppeln über je acht Giebelchen. Ferner sind heute die sich im Inneren der Kirche befindenden zwei Portale der ehemaligen nördlichen Außenwand diesem Bau zugehörig. Das größere westliche weist eine abgetreppte Bogenlaibung auf, wobei die sechs eingestellten Säulen spätgotisch erneuert sind. [...]

Um 1425 wurde der Neubau des Chores begonnen und wahrscheinlich von Dombaumeister MADERN GERTHENER 1434 vollendet. Der hohe schlanke Chor aus zwei Jochen besitzt einen Dreisechstel-Schluss. Die fünf großen Maßwerkfenster sind mit einem reichen Querschnitt in halber Höhe ausgebildet. Das Sterngewölbe mit Wappenschlusssteinen zeigt eine Bemalung mit Sternen in den Putzfeldern. Der um 1455 nördlich an den Chor angesetzte Kapellenbau, der als Sakristei genutzt wird, besitzt ein zentrales achteiliges Rippen- gewölbe. Unter Ausnahme des Fensters nach Nordosten sind die rundbogigen Fensteröffnungen zugesetzt. Die runde Hl. Grabkapelle wurde an diesen Bau im Norden angefügt. Sie besitzt ein Kuppelgewölbe.

Zwischen 1500–1520 wurde des Langhauses zu einer breitgelagerten fünfschiffigen Halle umgebaut (Abb. 27). Sie besitzt steinerne Emporen im Westen und seitlich in den äußeren Schiffen mit massiver Maßwerkbrüstung. Bis 1507 war HANS VON BINGEN leitender Baumeister. Ab 1508 löste in HANS BALTZ VON MERTENSTEIN ab. Zunächst wurde das nördliche Außenschiff errichtet und 1507 vollendet. Es war ursprünglich als offene Vorhalle konzipiert, wurde aber noch im Mittelalter nach außen hin geschlossen. Bis 1518 gelang der Bau der mittleren drei Hallenschiffe, wobei die zwei östlichen Joche des Mittelschiffs drei Jochen der äußeren Seitenschiffe entsprechen. Dadurch entstand auf je zwei schlanken, achteckigen Pfeilern eine bemerkenswerte Gewölbeteilung in den drei Hallenschiffen. Das mittlere und nördliche Hallenschiff sowie die äußeren Seitenschiffe weisen reiche Netz- und Sterngewölbe auf, wohingegen die Emporenjoche nur einfache Kreuzrippengewölbe besitzen. Das Gewölbe im südlichen Hallenschiff wurde erst 1698 eingezogen. Bis 1529 wurde das südliche Außenschiff angefügt, wobei durch die eingezogenen Strebebögen flache Kapellen entstanden. Die beiden äußeren Seitenschiffe sind im Osten mit je einem Nebenchor verlängert. Der südliche kapellenartige Nebenchor mit Dreiachtelschluss besitzt vier Maßwerkfenster. Das Dach konnte dendrochronologisch in die Zeit um 1517 datiert werden. Bemerkenswert ist das nördliche, heute als Taufkapelle genutzte Salvatorchörlein, das von HANS BALTZ vor 1516 vollendet wurde. Es zeigt ein offenes

67 Die Holzproben aus dem oberen und mittleren Obergeschoss dendrochronologisch datiert auf 1229–1231.

Rippengewölbe mit freischwebendem unterem Rippensystem über dem hängenden Mittelzapfen. Der polygonale Raum erhält sein Licht durch ein Maßwerkfenster in der Nordwand. Der Kirchenraum wird von Süden durch die wegen der zweigeschossigen äußeren Seitenschiffe in der südlichen Außenwand doppelt ausgebildeten Fensterreihen belichtet. Die Westwand der inneren drei Schiffe besitzt drei hohe Maßwerkfenster. Die nördliche Außenwand weist nur ein Maßwerkfenster in Emporengeschosshöhe auf. Das äußere nördliche Seitenschiff weist im ersten und vierten Joch von Westen einen Eingang in der Nordwand auf. Es erhält sein Licht durch ein großes Maßwerkfenster im Westen und zwei kleine dreiteilige Fensteröffnungen in den kreuzrippengewölbten Nischen zwischen den Strebepfeilern der Nordwand der mittleren Joche.“<sup>68</sup>

### 7.1.1 Osttürme: Zuordnung und Datierung

Die beiden schlanken Osttürme sind der ersten Bauphase zuzurechnen (Abb. 28).<sup>69</sup> In den beiden unteren Geschossen der Türme befinden sich gestelzte, halbrunde Apsiden, die ursprünglich zum Kirchenraum hin offen waren. Das Mauerwerk der Türme besteht aus lagig vermauerten, gerundeten, kleinformatigen Bruch- und Hausteinen, welche in einigen Abschnitten der Lagen schräg gestellt sind. Die Steine sind mit einem hellbraunen Mörtel mit Kalkgallen und fein- bis grobkörnigen Sanden bis Kieselgröße versetzt. In den vom Kirchenraum abgetrennten Emporenapsiden hat sich in den oberen Wand- und Gewölbebereichen nahezu vollständig der romanische Verputz erhalten. Die Putzlage zeigt an den Werksteinanschlüssen die für die Entstehungszeit um 1220 charakteristische Putzstufe<sup>70</sup>. Die Oberfläche des leicht wellig aufgetragenen Putzes wurde sorgfältig geglättet. Der romanische Verputz weist in den oberen Apsisräumen eine stark bewitterte, ursprünglich weiß getünchte Oberfläche auf. Eine entstehungszeitnahe Bemalung konnte nicht nachgewiesen werden.

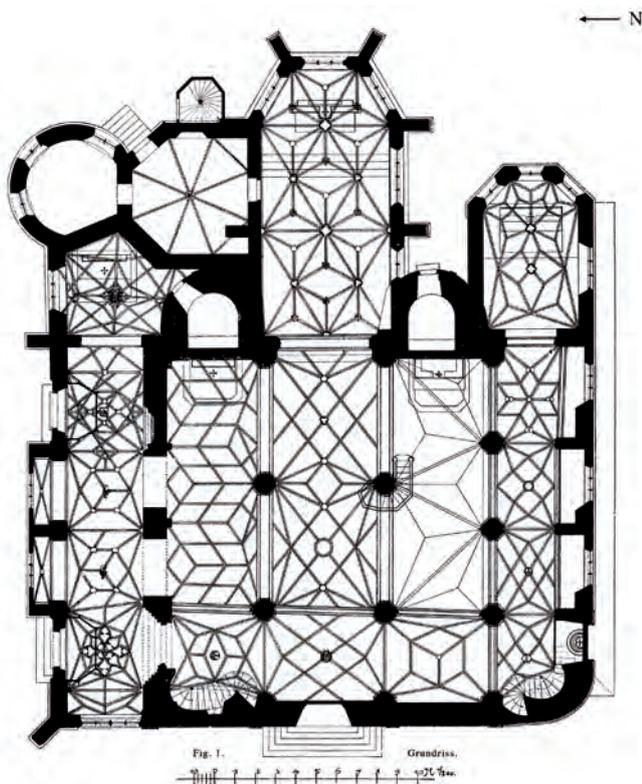


Abb. 27: Grundriss der St Leonhardkirche. [WOLFF, JUNG1896]



OSTSEITE.

Abb. 28: St. Leonhard, Aufriss Ostseite. [WOLFF, JUNG1896]

68 HANGLEITER 2010.

69 Gutachten RECK, in HANGLEITER 2010, S. 145.

70 Putzstufe: Der Übergang zwischen Verputz und Werkstein ist als Stufe im Putz ausgearbeitet und läuft nicht auf Null aus.



Es wurden 22 Aliquots nach dem dargestellten Protokoll gemessen (Tabelle 7). Dabei ergab sich eine durchschnittliche Äquivalenzdosis von etwa 150 Sekunden Bestrahlungszeit, das entspricht etwa 11 Gray.<sup>71</sup> Die Werte für die einzelnen Aliquots streuten zwischen 65 und 280 Sekunden Bestrahlungszeit. Insgesamt zeigte sich eine deutliche Häufung knapp unterhalb von 200 Sekunden Beta-Bestrahlung. Nach Eingabe der bei der Gamma-spektrometrie gemessenen Werte<sup>72</sup> sowie der Koordinaten der Kirche ergab sich bei der Auswertung ein Alter von etwa 6850 Jahren für die durchschnittliche Äquivalenzdosis von 11,23 Gy; der Fehler wurde mit 2750 Jahren berechnet. Dieses Ergebnis liegt selbst unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen fernab jeder nutzbaren Aussage.

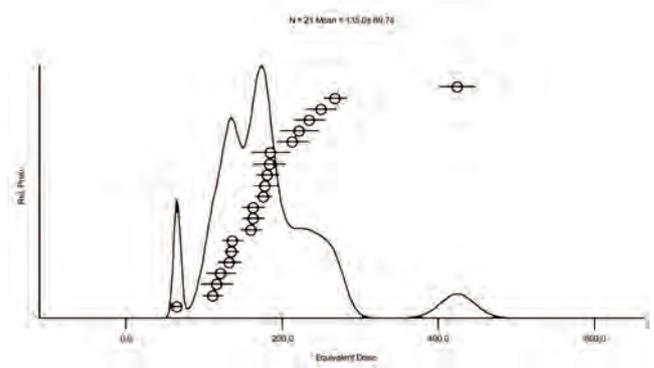


Abb. 29: Gewichtetes Histogramm der Äquivalenzdosiswerte für Probe 2.1

Tabelle 8: Ergebnisse von Probe 2.1

Probe	Entnahme	Anzahl Aliquots	Bestrahlung	Streuung	MW gewichtetes Histogramm	Wassergehalt	Berechnetes Alter	Bestrahlungszeiten Bemerkungen
			Dosis					
2.1	Südturm 1 OG	22	Sekunden	65 - 870	151,8 ± 60,14	0,00014 %	6845 ± 2750	0, 130, 100, 200, 450
			Gray	4,81 - 64,38	11,23 ± 4,45			

Für alle Ergebnisse mit guter recycling ratio wurde der Integraltest durchgeführt (s. Anhang I, Tabelle 11 S. 61). Dabei ergaben sich aus 20 gemessenen Aliquots 13 mit bei ansteigendem Integral ansteigenden Äquivalenzdosiswerte. Diese Aliquots wurden wegen unvollständiger Bleichung verworfen. Bei den übrigen Aliquots ergab sich trotz scheinbar vollständiger Bleichung eine Streuung der Werte zwischen 65 und 415 Sekunden Bestrahlungszeit. Der höchste Wert läge im Bereich des geologischen Alters, der niedrigste könnte die letzte Belichtung des Quarzes anzeigen. Es kann angenommen werden, dass die Ergebnisse dazwischen sich aus Mischungen von vollständig gebleichten und vollständig ungebleichten Körnern ergeben. Für einen zweiten Datierungsversuch wurde der niedrigste Wert von etwa 65 Sek, der einer Dosis von etwa 4,8 Gy entspricht, als Äquivalenzdosis angenommen. Hierbei ergab sich ein Alter von etwa 2900 ± 1700 Jahren, was jenseits einer nutzbaren Aussage liegt.

Um die Eignung des Probenmaterials zu überprüfen, wurde ein Bleichtest an drei Teilproben durchgeführt. Dazu wurden die Proben über 30 Minuten mit Tageslicht belichtet, einige Tage später wurde die Äquivalenzdosis bestimmt. An den Messergebnissen wurde der Integraltest durchgeführt. Eine Probe musste wegen nicht erfolgreicher Sensitivitätskorrektur (recycling ratio) verworfen werden. Bei den übrigen zeigte sich ein deutliches Lumineszenzsignal, das etwa 27 Sekunden Bestrahlungszeit oder 2 Gy entspricht. Der Integralest der einen Teilprobe zeigte Anzeichen für eine vollständige Bleichung, der der anderen Probe ließ auf unvollständige Bleichung schließen. Das Restsignal entspräche einem Alter von 1216 Jahren.

71 1 Sekunde Bestrahlung mit der Betaquelle des Risø TL/OSL Readers im CEZA in Mannheim entspricht 0,074 Gray.

72 s. Anhang II, Prüfbericht 2295.1, S. 68.

## 7.2 Fulda, kath. Filial- und Wallfahrtskirche St. Peter, Liobakirche auf dem Petersberg

**E**in erster Kirchenbau vermutlich unter dem Fuldaer Abt BAUGULF (779–802) auf dem Eulenberg begonnen. Unter Abt HRABANUS MAURUS (822–842) ein Kloster eingerichtet und ein Kirchenbau 838 geweiht; gleichzeitig Übertragung der Gebeine der hl. Lioba und Beisetzung in der Krypta. Angeblich Kirche und Kloster bei den Ungarneinfällen 915 beschädigt und anschließend erneuert. Unter Abt HAIVO (916–923) zum Chorherrenstift umgewandelt. Seit 1020 „Mons Sancti Petri“ genannt. Seit etwa 1130 wieder Kloster und Ausbau der Klosteranlage. Diese nach Zerstörungen 1327 und 1331, im 16. Jahrhundert. und nach Verwüstungen im 30jährigen Krieg im 17. und 18. Jahrhundert renoviert. 1802 die Propstei aufgehoben, die ehemalige nördlich der Kirche gelegenen Klostergebäude abgebrochen (keine Reste erhalten). Die verwickelte Baugeschichte nicht ganz geklärt: Von ca. 830–838 ein Kirchenbau aus Unterkirche mit drei Altarnischen und dreischiffiger basilikaler Oberkirche mit Eingang im Westen. Davon wohl Teile der Krypta und Teile des dreischiffigen Chores mit gestuft rechteckigen Abschlüssen erhalten. Ebenso datieren Teile der Westwand des Kirchenschiffs noch vor die Errichtung des Westturms.

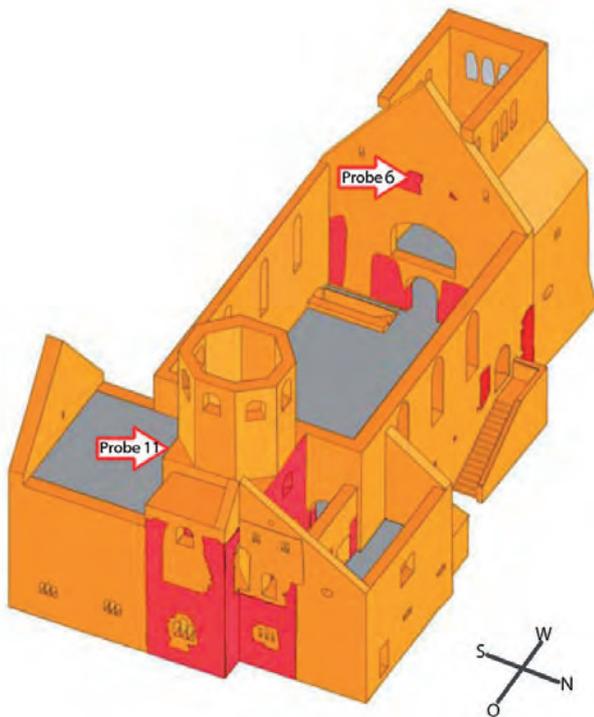


Abb. 30: 3-D Modell der Kirche ohne Dächer. Vorromanische Bauteile rot dargestellt. [HANGLEITER 2007]

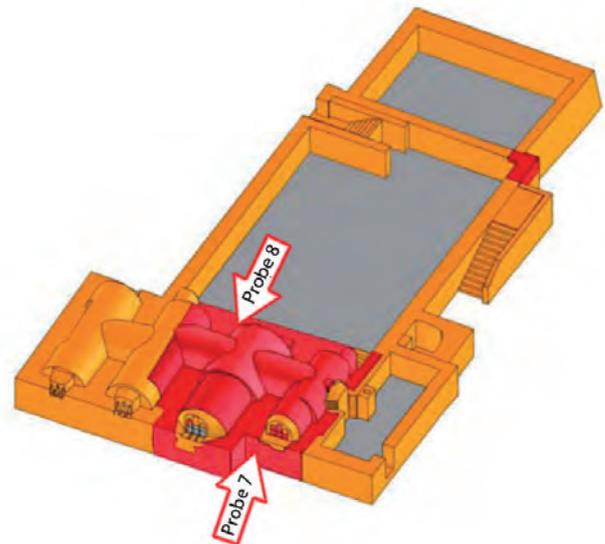


Abb. 31: 3-D Modell, Schnitt oberhalb der Gewölbekappen der Krypta. [HANGLEITER 2007]

Das 1921 ergrabene halbrunde Fundament einer Ostapsis gehört entweder dem Vorgängerbau (Abt BAUGULF 779–802) oder einer verworfenen Baukonzeption an. In den beiden Jahrhunderten nach 1000 größere Um- und Neubauarbeiten: u. a. Anbau des Westturms, Vergrößerung des südlichen Nebenchores mit Apsis im Osten und oktagonale Aufstockung des Chorquadrums, um 1170–74 Abschluss durch Propst GUNDELAUS (Namensinschrift am Chorturmoktagon). 1479 Renovierung durch Propst WILKIN VON KÜCHENMEISTER (1464–88): Die Außenwände des basilikalischen Langhauses erhöht und der Innenraum zu einem großen, ungegliederten Saal vereinigt. Die vorgesetzten Säulen am Südportal bez. 1685. Die barocke Haube des Vierungsturmes 1687 aufgesetzt. Innenrenovierung um 1700 unter Propst PHILIPP VON SPIEGEL ZU DIESENBERG (1691–1720). 1889 Sanierung des Westturms. 1905–1907 Renovierungen, Verlegung des Nordeinganges an das hintere Ende der Langhausnordwand (Außentreppe in barocken Formen), 1913 Bauuntersuchung durch Professor G. WEISE. 1921 Grabung durch J. VONDERAU. 1928–39 Restaurierung der Kirche, Säulchen der seitlichen Vierungsbögen entdeckt, Wiederherstellen der Rundbogenöffnungen vom Schiff nach den Nebenchören, Sicherungsarbeiten am Turm, Restaurierung der Wandmalerei der Krypta durch OTTO KIENZ-

LE 1930. 1954 Ausmalung des Kircheninneren in einem einheitlichen Gelb, die Kanten der Architektur sind mit schmalen rotbraunen Streifen herausgehoben. 1955 barockes Ochsenauge der Südwand der Krypta entfernt. 1956 Wandmalerei der Krypta durch Kirchenmaler KIENZLE bearbeitet. 1971–1975 Restaurierungs- und Renovierungsarbeiten. 1972 Ausgrabungen beim Einbau einer Bodenheizung, es wurden im gesamten Langhaus keine Fundamente einer älteren Kirche gefunden/ Freilegung der Pfeilerbasen einer älteren Basilika, Ausgrabungen durch DR. HEINRICH HAHN, romanischer Fußboden entdeckt. 1974 Restaurierung des großen Freskos der Langhaussüdwand. 2005 verputzen der Bruchsteinfassaden.“<sup>73</sup>

### 7.2.1 Zuordnung Langhaus Westwand

Ein wesentlicher Teil der Langhauswestwand ist der vorromanischen Bausubstanz zuzurechnen. Der Eckverband im Norden ist aus dieser Phase, der im Süden wahrscheinlich gotisch. Das Mauerwerk der Langhauswestwand zieht unter dem Stoß der romanischen Südwand des Westturmes durch und ist auch raumseitig zu erkennen. In der Langhauswestwand ist bis knapp unterhalb der Schallarkaden des Westturms Mauerwerk des Westwandgiebels der ersten Bauphase zu finden. Dort zeichnet sich in etwa die ehemalige Giebelschräge ab, der das signifikant unterschiedlich gefügte romanische Mauerwerk des Turmes schulterartig aufgesetzt wurde (Abb. 30). Im Westwandmauerwerk des Vorgängerbaues kann der ursprüngliche Einlass im Westen nachgewiesen werden. So stammen zumindest die unteren Laibungsabschnitte der bogenförmigen Öffnung zwischen Westturmerdgeschoss und Langhaus noch aus der ersten Bauphase.

#### Probenentnahmestelle 6, westliche Langhauswand

Für Probe 6 wurde vom Westturm aus ein Sandstein aus der Westwand des Langhauses entnommen. Die Probenentnahmestelle liegt im Westturm im Geschoss unterhalb der Schallöffnungen, südlich vom Zugang zum Dachraum des Langhauses. Die Probe wurde an einer Stelle entnommen, an der für die Forschungen von Professor GOEDICKE (Rathgen Institut Berlin) bereits 2007 Mörtel für eine OSL-Datierung entnommen wurde.<sup>74</sup> Die Dosisleistung an der Probenentnahmestelle wurde über etwa 30 Min. mit einem tragbaren Gammaskanometer (Canberra InSpector™ 1000) gemessen.

### 7.2.2 Zuordnung und Datierung Krypta

In der Krypta sind der nördliche Längsstollen, der Mittelstollen, die nördliche Hälfte des zweiten Längsstollens von Süden und der Querstollen vom nördlichen Ende bis zur Flucht der Langhaussüdwand der ersten Bauphase zugehörig (Abb. 31). Die Rekonstruktion des Grundrisses der Krypta- und der Choranlage ist durch symmetrische Spiegelung der erhaltenen Substanz weitgehend möglich. Es ergeben sich drei parallele, geostete, tonnengewölbte Stollen, die im Westteil durch einen Querstollen verbunden sind. Der Zugang zur Krypta erfolgte, wie noch heute, über die seitlichen Treppen am Ende des Langhauses. Der stimmige Mauerverband außen gibt für alle Stollen einen geraden östlichen Abschluss vor. Auch im Inneren der Krypta gibt es keine Zäsur in der Bausubstanz zwischen dem Ostabschluss und den Innenwänden der Längsstollen. Der gerade Wandabschluss und damit die gesamte Kryptenanlage lässt sich über ein aus dieser Wand entnommenes Gerüstholz dendrochronologisch datieren (Fälldatum 835 AD)<sup>75</sup>. Es befand sich in der Ostwand des mittleren Längsstollens in einer Höhe von ca. 2,70 cm. Um die weniger wahrscheinlichen Datierungen des Buchenholzes ausschließen zu können wurde eine <sup>14</sup>C-AMS Altersbestimmung vorgenommen.<sup>76</sup> Eine weitere dendrochronologische Datierung der Krypta konnte an den Bohlenresten des in die Westwand des Querstollens eingelassenen Reliquienbehälters durchgeführt werden (Fälldatum zwischen 835 und 855)<sup>77</sup>. Die Abdrücke im noch feuchten Setzmörtel des Mauerwerks und die Konzeption der Bohlen als Nischenverkleidung bestätigen die Stimmigkeit der Datierung der Krypta ins 9. Jahrhundert.<sup>78, 79</sup>

73 DEHIO Hessen 2007.

74 Gutachten GOEDICKE, in HANGLEITER 2007, S. 119.

75 Gutachten HOFMANN, in HANGLEITER 2007, S. 126.

76 Gutachten BONANI, in HANGLEITER 2007, S. 96.

77 Gutachten HOFMANN, in HANGLEITER 2007, S. 123.

78 OSWALD 1970.

79 ROSNER 1991.

### Probenentnahme 7, Ostwand nördlicher Längsstollen

Für die OSL-Datierung wurde an der Ostwand des nördlichen Längsstollens südlich vom Altar in etwa 75 cm Höhe eine Probe entnommen. In diesem Bereich war das Mauerwerk der Phase 1 mit einem neuzeitlichen Putz versehen, originale Putzreste waren keine vorhanden. Zur Datierung wurde ein Sandstein aus dem Mauerverband gelöst. Wegen des vorhandenen originalen Fugenmörtels kann eine Belichtung der Lagerflächen nach Errichtung der Krypta ausgeschlossen werden. Die belichtete, zum Innenraum zeigende Fläche des Steins wurde markiert um sie bei der späteren Beprobung im Dunkellabor erkennen zu können. Die Dosisleistung an der Probenentnahmestelle wurde über etwa 10 Min. mit einem tragbaren Gamma-spektrometer (Canberra InSpector™ 1000) gemessen.

### Probenentnahme 8, Südwand des Reliquienschreins

Eine weiterer Sandstein zur OSL-Datierung wurde bei Rotlicht aus dem Inneren des etwa 2 x 0,5 x 0,5 m messenden Reliquiengelass genommen. Die Bohlen der Südlichen Stirnwand sind nicht erhalten. Aus dieser Wand konnte ein, nur wenig mit Mörtel bedeckter, gut erreichbarer Sandstein entnommen werden. Anhand der deutlich erkennbaren Abdrücke der Bohlenverkleidung im umgebenden Mörtel konnte auch für diesen Stein der bauzeitliche Zusammenhang belegt werden. Nach der Entnahme stellte sich heraus, dass der Stein rückseitig hohl lag und dieser Hohlraum bei den restauratorischen Untersuchungen möglicherweise mit intensivem Licht evtl. belichtet worden war. Der Stein wurde dennoch im Dunkellabor beprobt. Die Dosisleistung an der Probenentnahmestelle wurde über etwa zehn Min. mit einem tragbaren Gammasspektrometer (Canberra InSpector™ 1000) gemessen.

## 7.2.3 Zuordnung und Datierung des Chorquadrums und Vierungsturmes

Das vorromanische Chorquadratum reicht in der Höhe bis zum Ansatz des Turm oktogons und beinhaltet somit auch die vermauerten Rundbogenfenster in Süd- und Nordwand. Ebenso zugehörig sind der Chorbogen sowie die von Säulchen gestützten rundbogigen Öffnungen zu den Nebenbögen. Der mutmaßlich ursprünglich vorhandene Ostgiebel wurde in einer spätgotischen Bauphase durch ein Pultdach ersetzt. Der achteckige Chorturm wurde im Hochmittelalter ab der Höhe der Trompen dem Chorquadratum aufgesetzt. Die Fertigstellung lässt sich über eine Namensinschrift von PROPST GUNDELAUS auf 1170–74 datieren. Die waagerechte Zäsur ist anhand der signifikant unterschiedlichen Setzmörtel belegt. In den heute von den spätgotischen Dächern des Langhauses, der Annakapelle und der Sakristei überschnittenen ehemaligen Fassadenansichten ist der Anschluss zwischen vorromanischem Chorquadratum und romanischem Chorturm zugänglich.

### Probenentnahme 11, Chorquadratum

Für Probe Nummer 11 diente ein Sandstein aus dem ungestörten Mauerwerk des Chorquadrums. Die Probe wurde aus der Südwand unterhalb des aufgesetzten Mauerwerks des Turm oktogons entnommen. Bauzeitliche Putzreste waren keine vorhanden; der originale Setzmörtel schloss den Stein so ein, dass eine Belichtung nach der Erbauung ausgeschlossen werden konnte. Zur Bestimmung der Dosisleistung wurde eine hochaufgelöste  $\gamma$ -Spektrometrie an einem Teil der Probe durchgeführt.

## 7.2.4 Messung und Auswertung der Proben aus St. Peter

Die Proben wurden im Dunkellabor von der Oberfläche der in St. Peter entnommenen Steine abgeraspelt, nach dem bereits beschriebenen Verfahren aufbereitet und im Risø TL/OSL Reader, mit den Einstellungen für die Messung von 100–200 µm großen Quarzen ausgewertet. Nach Testmessungen konnten die Bestrahlungszeiten für die Messesequenzen festgelegt werden (Tabelle 9). Die Proben wurden in jeweils zwei bis drei Schichten abgeraspelt und separat aufbereitet. Die zweite Ziffer der Probennummer gibt Auskunft über die Schicht.

Tabelle 9: Ergebnisse der Proben aus St. Peter. Bei Anzahl Aliquot ist die erste Ziffer die Anzahl der für eine Datierung verwendbaren Teilproben, die zweite die Zahl der gemessenen Aliquots

Probe	Entnahme	Anzahl Aliquots	Bestrahlung	Streuung	MW gewichtetes Histogramm	Wassergehalt	Berechnetes Alter	Bestrahlungszeiten
			Dosis					
6.1	Langhaus Westwand	1/22	Sekunden	50–400	85 ± 5,8	0,00014 %	1004 ± 1663 Jahre	0, 150, 300, 450, 600
			Gray	3,7–29,6	6,3 ± 0,42			
7.1	Krypta, Ostwand	0/15	Sekunden	85–600		0,00189 %	-----	0, 30, 300, 600, 1200
			Gray	6,29–44,4				
8.1	Krypta, Liobagelass	5/21	Sekunden	0–200	78,5 ± 30,11	0,00018 %	2016 ± 3236 Jahre	0, 30, 120, 300, 600
			Gray	0–14,8	5,8 ± 2,02			
11.1	Vierungstum, Süd- wand Chorquadrant	3/18	Sekunden	200–900	502,0 ± 121,97	nicht messbar	14.500 ± 4200 Jahre	0, 100, 300, 600, 1500 Bleichtest 0,62 Gy
			Gray	14,8–66,6	37,14 ± 9,02			

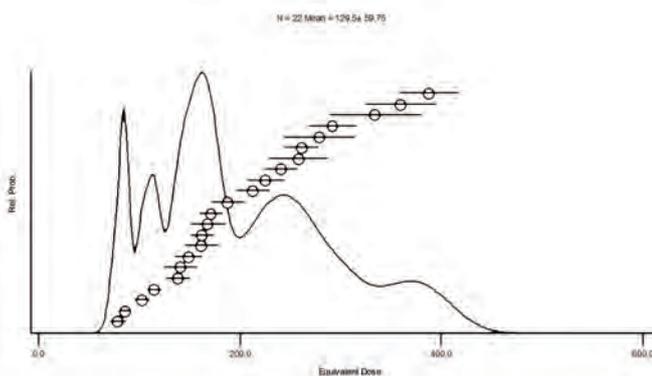


Abb. 32: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 6.1, Langhaus, Westwand.

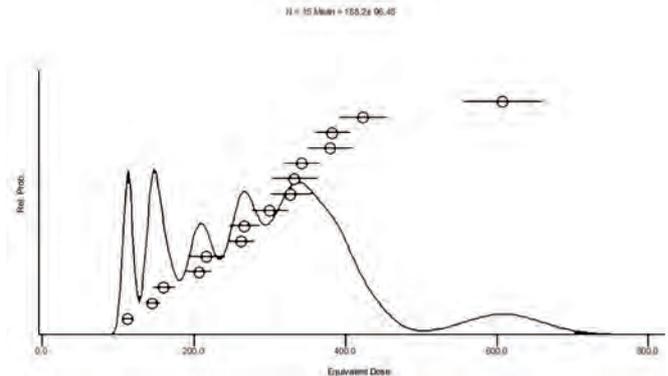


Abb. 33: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 7.1, Krypta, Ostwand.

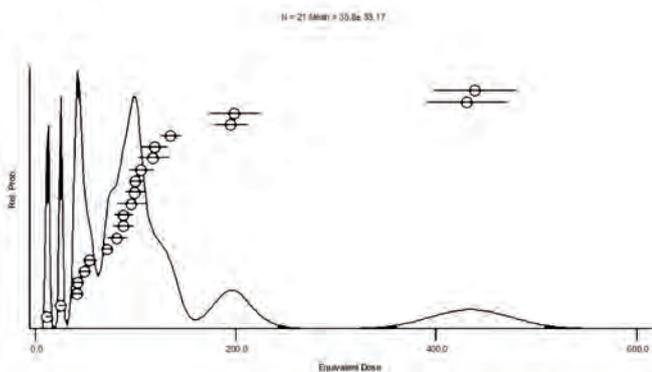


Abb. 34: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 8.1, Krypta, Liobagelass.

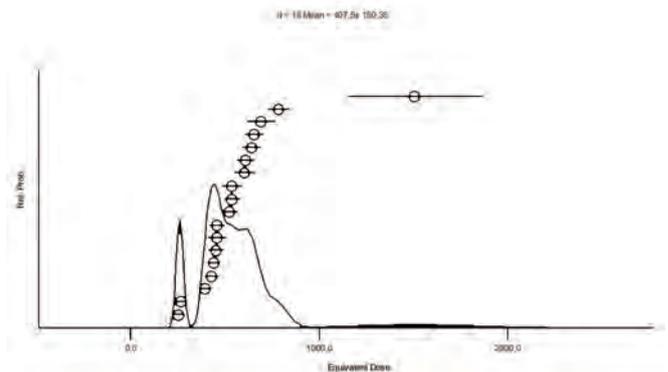


Abb. 35: Verteilung der Äquivalenzdosiswerte von Probe 11.1, Chorquadrant, Süd- wand.

### Probe 6.1

Aus Probe 6.1 ließen sich 7 aus 22 Aliquots mit dem Integraltest<sup>80</sup> auswerten, die übrigen mussten wegen

mangelnder Sensitivitätskorrektur verworfen werden. Bei den übrigen Proben lassen sich die Ergebnisse in drei Bereiche aufteilen:

- 1 Teilprobe mit relativ niedrigen, über den Integraltest konstanten Äquivalenzdosiswerten von etwa 85 Sekunden Bestrahlungszeit oder 6,3 Gy. Nur diese Teilprobe wäre für eine Datierung verwendbar.
- 5 Aliquots mit Werten zwischen 140 und 370 Sekunden Bestrahlungszeit mit höheren Werten im späteren Teil der Ausleuchtkurve. Diese Proben zeigen Zeichen für eine unvollständige Bleichung.
- 1 Teilprobe mit Werten um die 350 Sekunden Bestrahlungszeit und höheren Äquivalenzdosiswerten im frühen Teil der Ausleuchtkurve.

Nach dem Bleichtest zeigten die 3 gemessenen Aliquots eine unvollständige Bleichung und Äquivalenzdosiswerte zwischen 20 und 35 Sekunden Bestrahlungszeit. Die verwendeten Quarze scheinen schwer bleichbare Anteile zu enthalten und für eine OSL-Datierung ungeeignet zu sein. Eine Datierung der Teilprobe mit einer Äquivalenzdosis von 85 Sekunden oder 6,3 Gy ergab ein Alter von  $1000 \pm 1700$  Jahren. Dieses Alter deckt sich zwar mit der Datierung des Baus und ist aber nicht vertrauenswürdig, da es sich nur auf eine einzige Teilprobe stützt.

### Probe 7.1

Alle Aliquots, die eine gute Sensitivitätskorrektur und eindeutige Dosisfunktionen aufwiesen (11 von 13), zeigten hohe Äquivalenzdosiswerte  $> 300$  Sekunden Bestrahlungszeit. Der Integraltest<sup>81</sup> ergab für zwei Teilproben konstante Werte um 510 bzw. 700 Sekunden Bestrahlungszeit, hierbei handelt es sich möglicherweise um das geologische Alter der Quarze. Die übrigen Werte lagen etwas darunter und ließen auf eine teilweise Bleichung schließen. Drei Proben zeigten Werte, die zum Anfang der Ausleuchtkurve hin anstiegen. Im Bleichtest ergaben sich Werte zwischen 15 und 57 Sekunden Bestrahlungszeit, was auf eine unvollständige Bleichung hinweist.

### Probe 8.1

Probe 8.1 ergab aus allen Proben aus St. Peter die besten Ergebnisse. An 18 aus 22 Aliquots wurde der Integraltest<sup>82</sup> durchgeführt. Dabei ergaben sich 5 Teilproben mit konstanten Werten zwischen 45 und 117 Sekunden Bestrahlungszeit. Die übrigen Werte lagen etwas höher und zeigten überwiegend Anzeichen für partielle Bleichung. 3 Proben ergaben beim Integraltest im frühen Teil der Ausleuchtkurve höhere Äquivalenzdosiswerte als im späten. Eine Probe ergab sehr niedrige Werte um 15 Sekunden Bestrahlungszeit musste aber verworfen werden, da die Werte im Integraltest nicht konstant waren. Für die durchschnittlich Äquivalenzdosis der 5 verwendbaren Aliquots von  $78,5 \pm 30$  Sekunden ergab sich ein Alter von  $2000 \pm 3200$  Jahren und für den niedrigsten Wert von  $43,5 \pm 27$  ein Alter von  $1100 \pm 2500$  Jahren. Beim Bleichtest zeigten alle 3 Aliquots nach 30 Minuten Belichtung eine Äquivalenzdosis von etwa 0 und Anzeichen für vollständige Bleichung.

### Probe 11.1

Bei Probe 11.1 ergaben sich ausschließlich Werte  $> 200$  Sekunden Bestrahlungszeit oder 15 Gy. Von 22 gemessenen Aliquots mussten 14 verworfen werden, weil entweder der Recycling Ratio um mehr als 15 % von 1 abwich oder keine eindeutige Dosisfunktion erstellt werden konnte. Bei den übrigen zeigte der Integraltest<sup>83</sup> einer Teilprobe eine unvollständige Bleichung an. Zwei Aliquots zeigten für den späteren Teil des Lumineszenzsignals niedrigere Dosiswerte als für den frühen Teil und drei Teilproben ergaben konstante Werte die auf vollständige Bleichung schließen lassen. Die konstanten Werte lagen mit durchschnittlich 37 Gy jedoch so hoch, dass das berechnete Alter von etwa  $14.500 \pm 4200$  Jahren nicht für eine Datierung verwertbar war. An drei Aliquots wurde ein Bleichtest durchgeführt. Die nachbelichteten Proben ergaben leicht ansteigende bzw. konstante Werte um 13 Sekunden Bestrahlungszeit entsprechend 1 Gy. Aus diesem Restsignal ließe sich ein Alter von 313 Jahren errechnen.

81 Integraltest s. Anhang I, Tabelle 13 S. 62.

82 Integraltest s. Anhang I, Tabelle 14 S. 63.

83 Integraltest s. Anhang I, Tabelle 17 S. 64.

## 7.3 Fulda, St. Andreaskirche auf dem Neuenberg

Fulda war seit karolingischer Zeit eine der bedeutendsten Abteien des damaligen Reiches mit einer berühmten Klosterschule, deren materielle und künstlerische Möglichkeiten sich nicht nur in den vielen hier illuminierten Prachtcodices, sondern auch in der Bautätigkeit sowie in der Ausstattung der Kirchen zeigten.

In spätottonischer Zeit erfolgte durch ABT RICHARD VON FULDA UND AMORBACH (1018–1039) die Gründung des Beediktiischen Nebenklosters St. Andreas, des *monasterium novum*, auf einer westlich der Abteikirche gelegenen Anhöhe. In den frühen zwanziger Jahren des 11. Jahrhunderts dürfte mit den Bauarbeiten an der Kirche begonnen worden sein. Die Weihe der St. Andreas-Kirche erfolgte im September 1023 durch den Erzbischof ARIBO VON MAINZ. Eine frühe Erwähnung des Klosters findet man in der um die Mitte des 11. Jahrhunderts entstandenen *Vita BARDONIS MAIOR*, einer Lebensgeschichte des heiligen BARDO, des ersten Propstes von St. Andreas und späteren Erzbischofs von Mainz. Darin wird unter anderem die Gründung und Auswahl des Klosterstandortes zur Erweiterung des Ensembles der karolingischen Fuldaer Nebenkloster um die dem Salvator geweihte Ratgar-Basilika in Form eines Kreuzes beschrieben.

Trotz der barocken, das heutige Bild bestimmenden Umgestaltung der St. Andreas-Kirche in den Jahren 1764–1768 ist der Grundriss der ottonischen Anlage erkennbar und die alte Bausubstanz im aufgehenden Mauerwerk noch in beträchtlichem Umfang vorhanden. Erhalten haben sich vor allem die Ostpartie mit Krypta und Apsis und die Ostwände der Querhäuser bis zur ehemaligen Raumhöhe. Der große Kirchenbau mit einer Gesamtlänge von ca. 50 m, einer Querhausbreite von ca. 23,5 und einer Höhe von ca. 12 m war ursprünglich flach gedeckt. Er besteht aus einem einschiffigen gestreckten Langhaus mit ausladendem östlichen Querhaus, an das im Osten die halbkreisförmige Apsis anschließt. Der Bau kann im Inneren auch heute noch ganz gut die Ausmaße und steilen Raumdimensionen der ottonischen Gründung vermitteln (Abb. 36). Die Architektur des Saalbaus wird im Wesentlichen durch die beiden nahezu gleichgroßen T-förmig aneinandergeschobenen Rechtecke von Lang- und Querhaus dominiert und wirkt aufgrund deren ausgewogener Proportionen schlicht, wodurch die Monumentalität der Gesamtanlage hervorgehoben wird. Der Chor und ein Teil des sich anschließenden Querhauses sind aufgrund der darunter liegenden, die halbkreisförmige Apsis ausfüllenden Krypta um fünf Stufen erhöht. Zwischen dem nördlichen und südlichen Treppenlauf der Chortreppe findet sich die

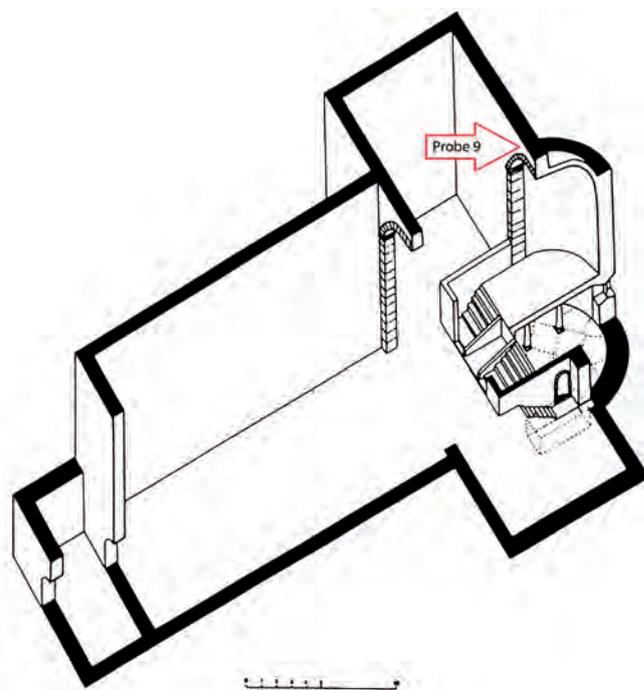


Abb. 36: Fulda Neuenberg, St. Andreas, Rekonstruktion des Gründungsbaues. Isometrische Darstellung. [STASCH 1985]

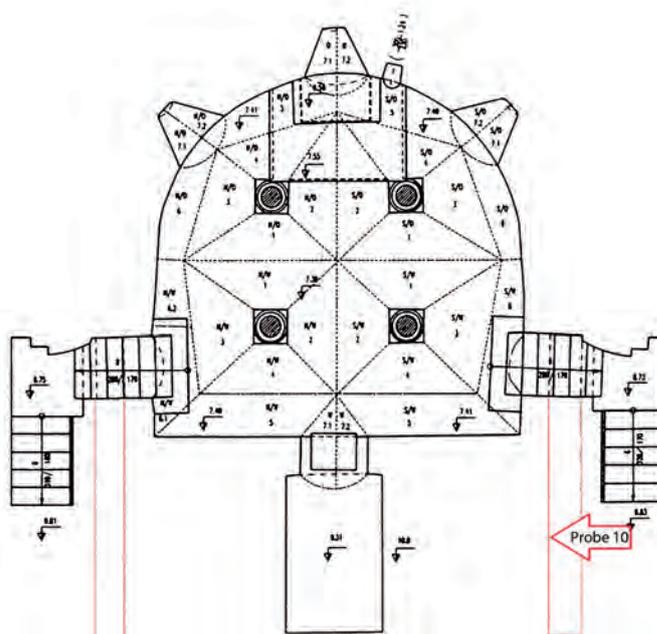


Abb. 37: Fulda-Neuenberg, St. Andreas, Grundriss der Krypta mit Darstellung der Treppenzüge. Die rot umrandeten Bereiche zeigen den seit 1985 zugänglichen Zwischenraum zwischen den bauzeitlichen und den vorgemauerten Chorschranken.

[HAROSKA; KENNER 1998, S. 220]

*confessio-ähnliche Grablege des ABTES RICHARD (†1039), die durch eine Öffnung mit der Krypta verbunden ist.*<sup>84</sup>

*„Die bis in eine Tiefe von ca. 1,5 m unter dem Erdreich liegende Vierstützenkrypta ist noch in ihrem ursprünglichen Zustand erhalten und wird dem Gründungsbau zugerechnet (Abb. 37). Sie ist über gewinkelte seitliche Treppenabgänge vom jeweils nördlichen und südlichen Querhaus aus durch Rundbogenöffnungen in den Resten der ehemaligen, ebenfalls bauzeitlichen Chorschrankenwänden zu erreichen. Der kleine Raum besitzt mit einer Länge von ca. 6,30 m einer Breite von ca. 6,50 m und einer Scheitelhöhe von knapp 3 Metern ausgewogene Proportionen. Von den fast in den Ecken zur Westwand hin gelegenen Zugängen aus gehen die Nord- und die Südwand nahezu unmerklich in einen Halbkreis über, der den östlichen Abschluss bildet. In diesem Bereich finden sich drei große Fensternischen mit kleinen rundbogigen Fensteröffnungen[...]*

*Das Gewölbe wird von vier Säulen auf attischen Basen, monolithischen Schäften und flachen Korbkapitellen im Zentrum der Krypta getragen. Es wird als eine komplizierte Konstruktion einander durchdringender Tonnengewölbe mit unterschiedlichen Richtungen<sup>85</sup> oder eine Kombination aus Tonnen- und gurtlosen Kreuzgratgewölben<sup>86</sup> beschrieben.*<sup>87</sup>

### 7.3.1 Zuordnung Querhaus, Ostwand, oberhalb der Gewölbe

Auf den Ostwänden des Querhauses hat sich oberhalb der barocken Holzgewölbe die ottonische Wandgestaltung erhalten (datiert über die Gründungsunterlagen auf 1023). Der Putz schließt an eine ins späte 10. Jahrhundert datierte Mauerlatte an.<sup>88</sup> Der zweischichtige Verputz entspricht in Beschaffenheit und Bearbeitung dem ottonischen Verputz an der Außenseite der bauzeitlichen Chorschranken (im Zugang zur Krypta). Der flächig aufgetragene, helle, braungraue Unterputz mit Sandzuschlägen bis ca. 1 mm und kleinen Kalkgallen bis 2 mm Durchmesser hat eine geglättete Oberfläche mit Sinterhaut. Der Feinputz ist etwa 5–10 mm dick, etwas bindemittelreicher und dadurch heller als der Unterputz. Als Zuschläge sind feine Sandkörner <1 mm zu sehen. Auch dieser Putz enthält Kalkgallen bis etwa 2 mm Durchmesser. Die Putzoberfläche ist sorgfältig geglättet, fast poliert. Nach den Beobachtungen von C. KENNER (Amtsrestauratorin, Denkmalamt Hessen) war der Putz als Sichtputz angelegt und nicht getüncht. Den oberen Raumabschluss bildete ein breites Ornamentband in blau, rot und gelb. Von dem Ornamentband sind an der Ostwand des Querschiffes relativ große Bereiche erhalten.

#### Probenentnahme 9, Ostwand im Gewölbezwickel nördlich vom Chorbogen

Beprobte wurde die Oberfläche des Unterputzes. Dafür wurde unterhalb des Ornamentbandes der Feinputz auf einer Fläche von etwa 12 x 12 cm entfernt. Die Oberfläche des Unterputzes wurde mit einer kleinen, gebogenen Metallraspel abgenommen. Die abgeraspelten Sandkörner wurden auf einer Alufolie gesammelt, da an der schlecht zugänglichen Stelle im verputzten Holzgewölbe kein Platz für den Staubsauger war. Die Probe wurde in drei Schichten abgenommen um zusätzliches Material zur Verfügung zu haben. Die Dosisleistung wurde mit dem tragbaren Gamaspektrometer über einen Zeitraum von etwa 10 Min. gemessen.

### 7.3.2 Zuordnung Chorschranken

Die Malereien der Krypta sind aus stilistischen und historischen Zusammenhängen in den Zeitraum zwischen 1023 und 1040 datiert. In dieser frühen Zeit sind zwei Ausmalungsphasen belegt. Die erste wird mit der Kirchenweihe 1023 in Verbindung gebracht, sie besteht aus einer monochromen Schlämme mit figürlich gestalteten Fensterlaibungen. Die zweite, im Gegensatz zur Erstfassung vollständig polychrome, figürliche Ausmalung liegt auf einer weiteren Schlämme. Sie bezieht die Malereien in den Fensterlaibungen mit ein und ist vor 1040, also nur kurze Zeit später, erfolgt.

84 KENNER 2005.

85 STASCH 1988, S. 30-31.

86 KÖCHLING-DIETRICH 1996, S. 44.

87 HAROSKA; KENNER 1998.

88 MILLER; STEIN 2005.

Die beiden Treppen zur Krypta werden heute von den Resten steinsichtiger Chorschranken aus dem frühen 17. Jahrhundert gesäumt. Neben den Durchgängen zur Krypta weisen sie je ein kleines rundbogiges Fenster auf, das aber die Wände der Krypta nicht durchbricht. Hinter den steinsichtigen Chorschranken findet sich ein ca. 40 cm breiter Zwischenraum, der bei der Umgestaltung des Chores 1985 freigelegt wurde. In dem Zwischenraum haben sich die bauzeitlichen Chorschranken samt Verputz und Resten von figürlicher Malerei aus dem 13. Jahrhundert erhalten.<sup>89</sup> Der Verputz folgt einer heute nicht mehr vorhandenen, bauzeitlichen Treppenanlage. Über die Fassungsabfolge lassen sich innere Chorschranke und Putz der Erbauungszeit um 1023 zuordnen. Die auf dem Feinputz liegende Schlämme wurde demnach um 1035 aber vor 1039 aufgetragen. Die inneren Chorschranken wurden um 1259 in den oberen Bereichen neu aufgemauert. Die Malereien des 13. Jahrhunderts entstanden wahrscheinlich im Zuge einer größeren Sanierungsmaßnahme mit Dacherneuerung Mitte des 13. Jahrhunderts.

Putz und Putzaufbau frühmittelalterlichen Chorschranken entsprechen dem Putzaufbau des oberen Wandabschlusses (s. Abschnitt 7.3.1 S. 55).

### Probenentnahme 10, südliche, bauzeitliche Chorschranke

Beprobte wurde die Oberfläche des Unterputzes. Dafür wurde unterhalb der Malereien etwa in Höhe der vierten Treppenstufe auf einer Fläche von etwa 12 x 12 cm der Feinputz abgenommen. Die Oberfläche des Unterputzes ließ sich eindeutig freilegen. Die oberste Kornlage wurde abgeraspelt, in einer Alufolie gesammelt und lichtdicht verpackt. Die Dosisleistung wurde mit einem tragbaren Gammaskpektrometer (Canberra InSpectorTM 1000) über einen Zeitraum von etwa 10 Min. gemessen.

### 7.3.3 Messung und Auswertung der Proben aus St. Andreas

Die beiden Putzproben aus St. Andreas wurden im Dunkellabor aufbereitet. Von Probe 9.1, der obersten Schicht der Probe 9, ging das Probenmaterial beim Ätzen mit HF vollständig in Lösung, sodass eine Messung nicht durchgeführt werden konnte. Alternativ wurde Material aus der zweiten Schicht, Probe 9.2, verwendet. Die Messungen wurden mit dem Risø TL/OSL Reader, mit den Einstellungen für die Messung von 100–200 µm großen Quarzen ausgewertet. Nach Testmessungen an jeweils zwei Aliquots konnten für beide Proben niedrige Äquivalenzdosiswerte erwartet werden.

Tabelle 10: Ergebnisse der Proben aus St. Andreas.. Bei Anzahl Aliquot ist die erste Ziffer die Anzahl der für eine Datierung verwendbaren Teilproben, die zweite die Zahl der gemessenen Aliquots.

Probe	Entnahme	Anzahl Aliquots	Bestrahlung	Streuung	MW gewichtetes Histogramm	Wassergehalt	Berechnetes Alter	Bestrahlungszeiten Bemerkungen
			Dosis					
9.2	Ostwand, oberhalb Gewölbe	17/18	Sekunden	15–42	25,9 ± 6,9	0,0035 %	477 ± 283	0, 20, 60,100, 140, 180
			Gray	1,11–3,11	1,91 ± 0,51			
10.1	Krypta, südliche Chorschranke	16/22	Sekunden	10–50	24,87 ± 5,72	0,002 %	324 ± 239	0, 20, 60,100, 140, 180
			Gray	0,74–3,7	1,84 ± 0,42			

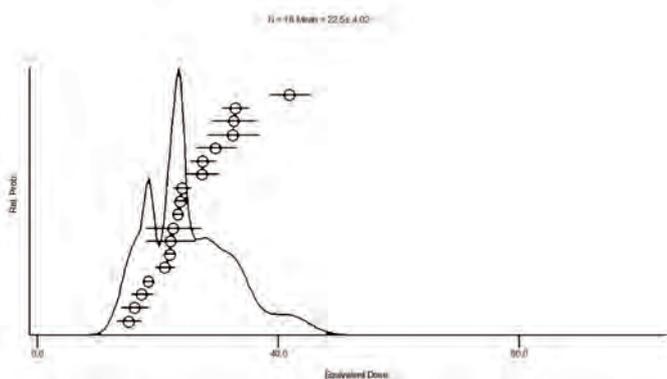


Abb. 38: Dosiskurve 9.2, Ostwand, Oberhalb Gewölbe

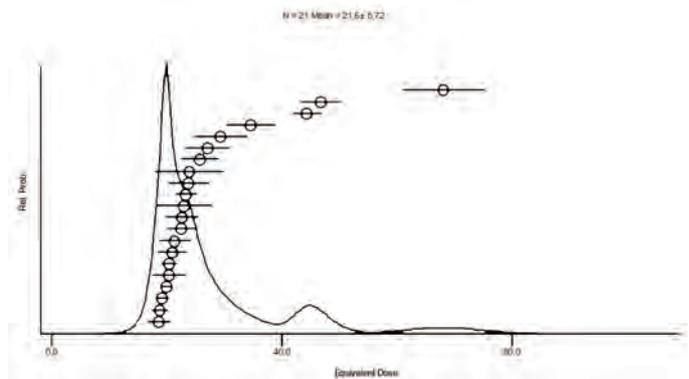


Abb. 39: Dosiskurve 10.1, Krypta, südliche Chorschranke

### Probe 9.2

Die Messungen an Probe 9 ergaben ausschließlich niedrige Äquivalenzdosiswerte zwischen 15 und 42 Sekunden Bestrahlungszeit. Mit einer Ausnahme war bei allen Proben die Sensitivitätskorrektur erfolgreich und eine eindeutige Dosisfunktion zuzuordnen. An den übrigen 17 Aliquots wurde der Integraltest<sup>90</sup> durchgeführt. Dabei blieben bei allen Aliquots die Äquivalenzdosiswerte im Verlauf der Ausleuchtcurve konstant. Beim Bleichtest zeigte Probe 9.2 Äquivalenzdosiswerte nahe 0 und eine vollständige Bleichung.

Für die durchschnittliche Äquivalenzdosis von  $25,9 \pm 6,9$  Sekunden Bestrahlungszeit, entsprechend  $1,91 \pm 0,51$  Gy wurde ein Alter von  $480 \pm 280$  Jahren berechnet. Demnach wäre der Feinputz zwischen 1251 und 1817 aufgetragen worden. Diese Datierung kommt zu einem Alter, das um mindestens 220 Jahre unter dem tatsächlichen liegt.

### Probe 10.1

Die Ergebnisse der Probe zween sind mit denen der Probe neun vergleichbar. Von 22 gemessenen Aliquots wurden zwei wegen zu großer Abweichungen bei der recycling ratio verworfen. Von den übrigen zeigten 16 Proben Äquivalenzdosiswerte zwischen 21 und 32 Sekunden Bestrahlungszeit und konstante Werte<sup>91</sup>. Drei Proben wurden verworfen, da ihre Werte mit 35 bis 82 Sekunden Bestrahlungszeit auf partielle Bleichung schließen ließen.

Für die durchschnittliche Äquivalenzdosis von  $25,9 \pm 6,9$  Sekunden Bestrahlungszeit, entsprechend  $1,84 \pm 0,42$  Gy wurde ein Alter von  $320 \pm 240$  Jahren berechnet. Damit wäre der Feinputz zwischen 1490 und 1925 aufgetragen worden. Die OSL-Methode ergibt ein um mindestens 420 Jahre zu geringes Alter.

---

90 Integraltest s. Anhang I, Tabelle 15 S. 63.

91 Integraltest s. Anhang I, Tabelle 16 S. 64.

## 7.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus den Datierungsversuchen an Bauwerken

Von den drei beprobten Bauwerken konnte nur an den Proben aus der St. Andreaskirche eine Datierung mit OSL vorgenommen werden. Die Messergebnisse können, nachdem sie den verschiedenen Verfahren zur Qualitätssicherung unterzogen wurden, als reproduzierbar angesehen werden. Das ermittelte Alter lag allerdings, selbst unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen, deutlich unter dem tatsächlichen Alter des Putzes. Zur Berechnung diente ein Programm, das für die Altersberechnung von Proben aus einem, in Bezug auf die externe Dosisleistung, homogenen Umfeld entwickelt wurde. Inwieweit dieses homogene Umfeld bei der oberflächennahen Lage der Proben gegeben war, konnte im Rahmen der Arbeit nicht ermittelt werden. Die falsche Datierung könnte daher darauf zurückzuführen sein, dass die Voraussetzungen für die Bestimmung bzw. die Berechnung der Dosisleistung hier nicht denen entsprechen, für die die Berechnungsformel modelliert wurde.

Putze scheinen hinsichtlich der Beprobung und der Bleichbarkeit des Probenmaterials für die Datierung besser geeignet zu sein als Sandsteine. Allerdings kann diese Beobachtung nicht verallgemeinert werden, da eine statistische Absicherung der Messergebnisse in der Diplomarbeit nicht erfolgen konnte. Hinzu kommt, dass in St. Andreas durch den vollflächigen Unterputz mit Sinterschicht Idealbedingungen vorliegen, wie sie nur vereinzelt vorzufinden sind. Die Ergebnisse dieser Proben können daher nicht auf alle Putze übertragen werden, sondern sind gutes Indiz dafür, dass eine Lumineszenzdatierung an Grenzflächen möglich ist.

Die Proben aus St. Leonhard und St. Peter waren wegen einer starken Streuung der Äquivalenzdosiswerte und mangelnder Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für eine Datierung nicht zu verwenden.

Bei den nicht datierbaren Proben zeigte sich, dass bei der Datierung von an Grenzflächen entnommenen Quarzproben zwei Faktoren die Messergebnisse beeinflussen:

- Die Eignung des Probenmaterials: Nicht alle Quarze sind gleichermaßen für eine Lumineszenzdatierung geeignet. Einige scheinen sich bei einer natürlichen Belichtung mit Tageslicht nicht vollständig bleichen zu lassen. Es verbleibt ein Restsignal in der Probe, das bei der Datierung von Geologischen Zusammenhängen wegen der großen Zeitintervalle wenig ins Gewicht fällt. Bei der Datierung von jungen Proben, wie sie von mittelalterlichen Bauwerken entnommen werden, übersteigen solche Restsignale schnell das Gesamtalter des Gebäudes. Sensitivitätsänderungen des Quarzes mindern ebenfalls die Genauigkeit der Datierung.
- Die Genauigkeit der Probenentnahme: Die Auswertung der Proben mit dem Integralest ergab, dass die Methode zur Probenentnahme, das Abraspeln der Grenzschicht, besonders an Sandsteinen zu ungenau ist. Nur bei einem Teil der Proben zeigten vereinzelte Aliquots konstante niedrige Äquivalenzdosiswerte. Die Probenentnahme an Putzen war erfolgreicher, sofern eine deutliche Grenzschicht vorhanden war. Hier wäre zunächst die Probenentnahme mit Strappotechnik weiter zu entwickeln. Voraussetzung für eine zuverlässige Methode zur Probenentnahme sind jedoch bessere Kenntnisse über das Eindringverhalten von Licht und damit den Verlauf der Bleichung in mineralischen Baustoffen.

## 8 FAZIT UND AUSBLICK

Die Auswertung der Lumineszenzmessungen zeigt, dass optisch stimulierte Lumineszenz für die Datierung von Bauwerken derzeit nicht als Routineverfahren einsetzbar ist. Einzelne Messungen ergeben zwar reproduzierbare Ergebnisse, insgesamt ist aber eine statistisch abgesicherte Altersbestimmung wegen der großen Streuung der Werte und der mangelnden Reproduzierbarkeit der Messungen derzeit nicht erreichbar. Die Messergebnisse der Proben aus St. Andreas indizieren, dass eine Datierung mineralischer Bausubstanzen mit OSL unter bestimmten Voraussetzungen möglich ist. Die übrigen Messergebnisse zeigen aber deutlich, dass die in der Diplomarbeit entwickelten Verfahren zur Probengewinnung und die Untersuchungen zum Eindringverhalten von Licht nicht ausreichen, um die komplizierte Methode für die Altersdatierung von Gebäuden zu erschließen. Ich möchte darauf im Einzelnen noch einmal eingehen, indem ich die Anforderungen an die einzelnen Schritte und die dabei identifizierten Defizite zusammenfasse und einen Ausblick gebe, was noch getan werden muss, um die Nutzung der OSL abzusichern.

**Probenbeschaffenheit:** Das Lumineszenzverhalten wird bestimmt durch die Bleichbarkeit und den Bleichungsgrad der Mineralien. Die Bleichbarkeit ist, den Ergebnissen des Bleichtests zufolge, abhängig von Probenmaterial sowie von Belichtungsdauer und -intensität.

Der Bleichungsgrad ist eine Funktion der Eindringtiefe des Lichtes in die zu untersuchende Bausubstanz. Die Eindringtiefe ist ebenfalls material-, wenn nicht sogar probenspezifisch. Ausschlaggebend können sein: Korngröße<sup>92</sup>, Korngrößenverteilung, Form der Körner (rund oder polygonal), spezifische Eigenschaften der Quarzkristalle (Färbung und Transparenz) und die stoffliche Zusammensetzung des mineralischen Verbundes. Bezüglich einzelner Mineralkörner ist zu klären, ab welcher Größe und Einbettungsgrad eine homogene Bleichung nicht mehr gegeben ist. Um belastbare Aussagen über Bleichbarkeit und Bleichungsgrad zu erhalten, wäre zunächst eine systematische Untersuchung dieser Parameter unter standardisierten Bedingungen erforderlich. Die sich ergebenden Referenzdaten und eine daraus möglicherweise resultierende Klassifizierung der gängig(st)en Baumaterialien wäre unabdingbar für den praxistauglichen Einsatz der OSL. Forschungen zur Lichtdurchlässigkeit von Sanden wurden von OLLERHEAD durchgeführt, doch beschränken sie sich auf eine Messung des Lichtes, dass durch bestimmte Schichtdicken von nach Korngrößen fraktionierten Sanden dringt. Der Zusammenhang zwischen Bleichung und Eindringtiefe von Licht in Putz und Sandstein wurde bisher nicht erforscht. Ein sehr vereinfachter Ansatz zur Untersuchung der Bleichung in Abhängigkeit von der Tiefe wurde in der vorliegenden Arbeit an Probeputzen und Sandstein unternommen.

**Probengewinnung:** Da die Eindringtiefe im Millimeter- und Submillimeterbereich stattfindet und eine Messung möglichst homogene Bleichungszustände voraussetzt, sind an die Tiefenauflösung bei der Probenentnahme qualitativ hohe Anforderungen zu stellen. Begrenzende Faktoren sind hierbei die Variabilität der Korngrößen, die Unebenheit von Oberflächen und Schichthorizonten sowie die Fläche, die für die Gewinnung ausreichenden Probenmaterials erforderlich ist.

Eine manuelle Beprobung stößt aufgrund der damit verbundenen Ungenauigkeit bald an ihre Grenzen. Es bleibt zu untersuchen, inwieweit es Möglichkeiten zur Weiterentwicklung manueller Methoden gibt, oder ob darüber hinaus sensorisch gesteuerte (Mikro-)Manipulatoren dienlich sein können. Damit könnte der Übergang zur Mikroanalyse an einzelnen zu vermessenden im Verbund lokalisierbaren Mineralkörnern gelingen, wovon eine Steigerung der Messgenauigkeit erwartet werden kann. Einen ähnlichen Ansatz verfolgt GREILICH bei der orts aufgelösten Lumineszenzmessung an den Oberflächen von Bohrkernen.<sup>93</sup>

92 OLLERHEAD 2001.

93 GREILICH 2004.

Unabdingbar für das OSL-Verfahren ist die Erkennung von Grenzflächen, also solchen Flächen, die dem Licht ausgesetzt waren, dann aber optisch dicht versiegelt wurden. Diese Grenzflächen in ausreichender Ausprägtheit und Größe zudem unter für das Auflösungsvermögen des menschlichen Auges ungünstigen Beleuchtungsverhältnissen zu identifizieren und korrekt zu beproben, stellt eine Hürde bei der Probenahme dar.

Weitere Forschungen sind notwendig, um die Dosisleistungsberechnung an die Gradienten eines inhomogenen Gefüges, wie Mauerwerk, anzupassen. Ebenso fehlen Untersuchungen der externen Dosisleistung an Oberflächen und von oberflächennahen Tiefenschichten.

Abschließend ist festzustellen, dass der OSL-Datierung sehr viele Annahmen, wie eine homogene Dosisleistung, eine vollständige Bleichung und ein nur über Schätzungen zu ermittelnder Wassergehalt zu Grunde liegen. Dies führt zu einem zu weiten rechnerischen Fehlergrenzen bei einer ermittelten Datierung und eröffnet zum anderen einen breiten Spielraum bei der Interpretation gemessener Daten.

### **Fazit**

Derzeit besteht in der Lumineszenzdatierung noch ein zu großer Bedarf an Grundlagenforschung, als dass eine sinnvolle Anwendung in der Baudenkmalpflege möglich wäre. Im Lichte der Ergebnisse und der daraus gewonnenen Erkenntnisse möchte ich die vorliegende Arbeit im ingenieurwissenschaftlichen Sinne als eine „Phase 0“-Studie, also eine frühe Machbarkeitsstudie, verstanden wissen, die einen methodischen Beitrag zur Weiterentwicklung wissenschaftlicher Datierung von Gebäuden leisten kann.

## ANHANG I

Liste der Integraltests nach Probennummern. Grün markierte Aliquots stehen für konstante Werte; Rote für Äquivalenzdosiswerte die im späteren Teil der Ausleuchtcurve ansteigen; gelbe für Äquivalenzdosiswerte, die im späteren Teil der Ausleuchtcurve absinken. Für eine Datierung wurden nur grün markierte Aliquots verwendet, die mit niedrigen konstanten Werten auf eine vollständige Bleichung bei der letzten Belichtung (Bau des Gebäudes, Belichtung des Probekörpers) schließen lassen. Teilproben mit konstanten hohen Äquivalenzdosiswerten wurden ausgeschlossen, da sie bei der letzten Belichtung des Materials wahrscheinlich vollständig unbelichtet blieben. An solchen Proben könnte bestenfalls das geologische Alter des Probenmaterials ermittelt werden.

Tabelle 11: Integraltest Probe 2.1

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10	242,06	202,37	133,19		225,20	68,32	232,63	172,65	177,46	126,91	216,26
Int 1-9	238,04	202,88	136,60		221,09	67,21	239,92	172,43	172,97	131,68	211,00
Int 1-8	245,07	200,18	128,36		221,20	66,52	246,08	170,43	175,88	130,4	203,79
Int 1-7	238,57	205,46	124,06		225,44	65,14	238,19	171,36	178,82	136,05	203,62
Int 1-6	238,36	198,58	126,72		219,70	65,09	228,78	160,14	166,88	138,83	196,71
Int 1-5	238,52	190,41	113,09		228,99	62,82	221,30	165,75	175,48	128,48	187,18
Int 1-4	232,85	278,58	117,15		227,86	60,99	214,00	160,75	178,68	127,68	182,66
Int 1-3	235,81	164,60	108,24		222,82	61,31	214,50	156,65	190,47	120,21	180,81

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10	162,82	211,85	191,07	419,01	215,29		166,22	209,29	166,67	294,88	121,00
Int 1-9	152,99	206,23	187,72	428,21	210,73		157,67	203,04	153,09	287,00	117,88
Int 1-8	153,47	203,45	187,60	426,33	199,64		155,98	200,73	154,08	289,12	114,05
Int 1-7	147,92	195,05	181,18	423,73	196,88		152,00	193,87	154,81	290,34	117,63
Int 1-6	142,74	189,93	176,82	417,82	190,33		151,08	186,60	149,38	281,68	118,47
Int 1-5	137,96		179,60	413,73	199,84		140,84	185,40	145,41	277,76	117,80
Int 1-4	132,59	182,42	167,60	419,05	191,89		139,30	181,07	149,62	250,91	122,09
Int 1-3	126,14	168,90	164,01	406,03	175,58		121,67	180,58	144,62	255,22	118,53

Tabelle 12: Integraltest Probe 6.1

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10				88,61		152,26					221,59
Int 1-9				89,68		150,39					213,38
Int 1-8				86,01		145,36					201,97
Int 1-7				83,61		141,91					202,78
Int 1-6				83,31		140,37					189,15
Int 1-5				78,58		139,82					178,51
Int 1-4				78,49		138,60					168,21
Int 1-3				79,01		136,10					158,92

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10	178,19	344,18							221,12	300,99	373,38
Int 1-9	175,90	342,15							226,08	287,20	379,02
Int 1-8	178,90	358,18								294,94	372,39
Int 1-7	176,37	365,31								300,42	325,35
Int 1-6	169,73	386,21								304,30	346,33
Int 1-5	167,05	374,52							186,65	283,87	308,38
Int 1-4	159,72	360,18								282,00	337,12
Int 1-3	167,25	356,25								277,58	310,64

Tabelle 13: Integraltest Probe 7.1

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10		512,93	444,19	360,64	439,09		464,93	283,41	504,19	357,03	414,53
Int 1-9		494,28	438,29	352,47	443,67		451,18	287,71	537,03	341,36	422,14
Int 1-8		483,26	446,98	338,08	430,00			296,60	527,89	337,05	425,10
Int 1-7		466,52	444,61	322,66	412,07			301,17	538,04	331,26	429,49
Int 1-6		442,34	435,43	332,88	395,73			303,51	522,65	321,33	432,43
Int 1-5		458,69	448,11	328,96	387,22			310,52	509,47	312,34	422,05
Int 1-4		432,01	459,19	306,51	389,70			322,41	497,82	320,26	437,78
Int 1-3		427,90	460,11	303,44	365,41			326,54	480,50	317,69	430,17

Aliquot	27	29	31	33
Int 1-10		719,67	406,15	515,99
Int 1-9		694,86	396,85	519,86
Int 1-8		699,45	386,2	526,43
Int 1-7		676,53	381,25	521,82
Int 1-6		677,84	373,4	515,61
Int 1-5		690,44	351,07	509,27
Int 1-4		689,84	339,54	497,30
Int 1-3		712,82	345,02	513,14

Tabelle 14: Integraltest Probe 8.1

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10	210,98	103,13	436,5			46,55	75,99	158,53	111,27	443,74	117,58
Int 1-9	212,95	103,53	430,93			47,33	76,37	159,31	105,76	448,30	117,24
Int 1-8	218,32	100,89	432,11			49,52	78,54	159,86	102,70	449,26	117,48
Int 1-7	209,72	97,84	423,56			49,55	82,01	149,50	99,24	443,34	114,13
Int 1-6	202,89	94,83	408,57			51,43	81,38	146,57	91,73	435,94	114,09
Int 1-5	213,52	92,13	394,23			52,57	75,48	143,41	94,55	426,13	118,75
Int 1-4	205,69	96,40	405,43			51,59	74,50	132,30	89,85	421,90	118,88
Int 1-3	202,92	95,37	417,64			57,30	79,04	130,90	82,28	423,23	118,45

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10		109,72	147,6	117,67		259,7	45,17	195,71	9,65	249,45	136,06
Int 1-9		113,68		113,89		258,74	44,57	191,57	10,25	246,38	134,66
Int 1-8		114,83	146,58	110,72		264,51	44,08	187,42	11,44	241,96	128,69
Int 1-7		116,04	146,87	105,5		270,20	43,52	189,53	14,17	247,55	120,66
Int 1-6		117,56	145,85	99,51		282,79	43,16	187,36	16,25	242,94	117,75
Int 1-5		120,75	134,92	93,30		290,35	42,92	176,85	18,35	235,38	107,27
Int 1-4		117,65	129,55	92,48		291,36	42,37	174,22	22,28	230,34	105,62
Int 1-3		121,51	125,67	91,25		274,54	42,49	161,68	27,17	223,96	100,92

Tabelle 15: Integraltest Probe 9.2 ab Probe 15 wurde der Test wegen des eindeutigen Ergebnisses nur noch für drei der 8 Integrale durchgeführt.

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10	37,87	18,32	34,17	16,26	28,53	22,26		21,47	23,09	25,72	26,00
Int 1-9	37,90	18,01	34,69	16,13	28,10						
Int 1-8	36,73	17,91	35,63	16,29	28,70						
Int 1-7	36,12	18,18	34,66	15,92	28,36						
Int 1-6	36,38	17,59	34,51	15,99	28,49				26,09	25,86	26,40
Int 1-5	36,02	17,55	33,23	15,81	28,32						
Int 1-4	36,55	17,64	32,65	17,14	29,12						
Int 1-3	34,50	18,69	33,08	16,04	30,18	22,88		20,44	26,05	26,46	23,74

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39
Int 1-10	26,38	22,00	24,46	25,98	46,41	25,76	31,26
Int 1-9					45,97		
Int 1-8					45,20		
Int 1-7					45,53		
Int 1-6	26,38	21,69	26,58	25,3	44,08	25,77	31,78
Int 1-5					43,90		
Int 1-4					42,98		
Int 1-3	26,41	21,44	28,50	25,61	43,51	25,20	31,39

Tabelle 16: Integraltest Probe 10.1. Ab Probe 33 wurde der Test wegen des eindeutigen Ergebnisses nur noch für 5 der 8 Integrale durchgeführt.

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10	53,34	23,71	25,08	24,28	26,00	22,37	28,58	33,20		55,89	63,05
Int 1-9	50,66	21,87	24,99	23,92	25,92	22,00	28,17	33,42		54,04	60,80
Int 1-8	48,61	20,13	25,27	23,97	25,69	22,26	27,75	33,26		53,04	58,33
Int 1-7		20,74	25,63	24,01	25,45	22,19	26,94	32,24		51,77	55,67
Int 1-6		21,84	25,21	25,70	24,98	22,63	27,45	31,61		51,05	52,87
Int 1-5		26,02	26,10	24,42	25,14	22,13	27,61	32,33		48,37	51,81
Int 1-4		26,28	26,36	24,01	25,15	21,75	28,00	31,79		46,73	48,44
Int 1-3		24,83	24,82	22,93	25,21	22,42	26,60	34,25		43,81	44,25

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10	27,19	21,13	24,02	35,49	20,41	25,62	28,44	26,02	23,17	25,22	82,1
Int 1-9	25,93	21,43	23,34						23,23		81,83
Int 1-8	25,63	21,33	23,52		20,27	26,05	27,06	25,32	24,26	25,13	78,43
Int 1-7	25,56	21,47	21,75	31,51	20,17	25,89	27,64	25,06	23,94	24,95	74,08
Int 1-6	25,11	21,48	21,60						22,15		72,58
Int 1-5	25,47	21,86	22,18	30,10	19,77	25,24	26,21	25,01	22,43	24,43	70,92
Int 1-4	25,35	22,21	22,81						23,45		68,70
Int 1-3	25,58	23,40	24,46	27,74	20,03	26,56	27,75	24,42	20,93	24,19	67,18

Tabelle 17: Integraltest Probe 11.1. Aliquots 43 - 47 wurden vor der Messung 30 Minuten mit Tageslicht belichtet

Aliquot	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23	25
Int 1-10		1154,55			383,67				668,98	434,23	
Int 1-9		1155,90			397,45				660,79		
Int 1-8		1323,24			397,22				676,24	441,81	
Int 1-7		1386,45							681,33	456,77	
Int 1-6									684,07	453,27	
Int 1-5					427,41				650,39	443,81	
Int 1-4		1455,87			449,91				661,54	435,69	
Int 1-3		1586,23			501,16				685,67	427,74	

Aliquot	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10	462,52						441,48		15,4		12,79
Int 1-9	463,71						435,60		14,46		12,79
Int 1-8	474,22						437,72		15,08		11,96
Int 1-7	495,91						431,84		13,01		12,08
Int 1-6							415,29		14,19		12,36
Int 1-5	487,55						424,31		13,99		11,79
Int 1-4	456,98						398,35		11,40		10,59
Int 1-3							407,35		6,95		10,00

Tabelle 18: Integraltest Probe 12, Probekörper Sandstein.

Probe	12.1				12.2					12.3	
Aliquot	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21	23
Int 1-10	18,62	28,12	99,26	22,71	16,34	17,07	261,72		58,16		
Int 1-9	19,36	28,90	92,58	21,71	18,71	16,29	255,38		56,29		
Int 1-8	20,20	29,51	85,25	20,70	18,66	17,26	245,63		51,62		
Int 1-7	20,91	29,73	83,24	20,53	18,20	17,89	235,50		49,77		
Int 1-6	21,37	30,19	78,82	20,70	18,92	16,25	214,33		44,86		
Int 1-5	20,44	31,57	77,83	19,91	16,93	14,77	202,17		40,57		
Int 1-4	17,08	31,59	66,72	19,99	15,78	13,42	191,56		36,55		
Int 1-3	20,22	37,42	62,87	19,64	18,24	14,23	164,88		33,35		

Probe	12.3			12.5					12.4			
Aliquot	25	27	29	31	33	35	37	39	41	43	45	47
Int 1-10	123,26	81,79	86,42		1283,00	2198,81	1763,61		108,20	178,53	231,39	151,74
Int 1-9	117,95	75,10	88,57		1486,11	1527,42	1742,05		103,71	170,50	226,22	146,31
Int 1-8	112,79		80,17		1623,47	1277,45	1356,29			166,98	236,07	152,10
Int 1-7	102,51		80,87			1464,19	1264,54				230,38	149,16
Int 1-6	103,53		84,54			1314,33	1186,54				217,24	142,41
Int 1-5	94,01		85,91			1528,41	1161,00		105,00	177,56	223,89	147,74
Int 1-4	85,39		84,75		2396,39	1304,20	1173,14		97,30	173,99	218,42	138,62
Int 1-3	80,02		79,15		2961,31	1173,66	1374,69		106,20		228,02	131,91

Tabelle 19: Integraltest zur Auswertung der Ergebnisse des Bleichtests. Die Probennummern sind in der Ersten Zeile angegeben

Probe	2.1			6.3			7.1			8.1	
Ali	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	21
Int 1-10	31,04	27,34		31,67	35,58	31,66	57,34	22,82	27,7	-1,06	6,68
Int 1-9	31,27	26,94		29,31	34,79	30,8	54,19	23,91	25,58	-2,55	6,24
Int 1-8	30,91	25,47		26,44	34,07	29,4	55,2	22,01	22,92	-4,57	7,04
Int 1-7	29,83	23,69		26,42	33,39	28,71	53,35	19,27	23,63	-5,56	5,68
Int 1-6	29,76	23,69		25,05	31,12	28,19	48,82	19,89	22,15	-6,14	5,89
Int 1-5	27,59	23,57		23,96	26,91	25,13	46,5	19,08	20,48	-5,65	7,21
Int 1-4	25,39	23,28		20,68	25,11	23,56	44,79	17,39	17,59	-4,48	7,01
Int 1-3	23,38	22,55		19,63	22,44	18,14	43,46	16,74	14,91	-3,61	5,8

Probe	8.1	9.3		
Aliquot	23	25	27	29
Int 1-10	0,64	1,86	4,35	2,47
Int 1-9	-0,70	1,75	4,12	2,25
Int 1-8	0,86	1,66	3,98	1,98
Int 1-7	1,77	1,58	3,85	1,64
Int 1-6	-0,51	1,34	3,45	1,07
Int 1-5	-0,29	1,05	3,86	0,44
Int 1-4	-0,94	0,90	3,76	1,00
Int 1-3	-2,80	0,97	3,66	1,21

Elementkonzentrationen zur Berechnung der Dosisleistung. Die Konzentrationen wurden aus den mit dem tragbaren Gammaskpektrometer (Canberra InSpectorTM 1000) über etwa zehn Minuten gemessenen Aktivitäten berechnet. Bei der Berechnung wurde die materialabhängige Massenschwächung nicht berücksichtigt.

Die beiden Prüfberichte auf den Seiten 67–70 enthalten die mit einem hochauflösenden Gammaskpektrometer gemessenen Aktivitäten und Elementgehalte der Probe 2 (Prüfbericht 2295.1) und der Probe 11 (Prüfbericht 2295.2).

Tabelle 20: Probe 6

Element	Konzentration	Gesamtunsicherheit
<sup>238</sup> U	0 ppm	0 ppm
<sup>232</sup> Th	14,2 ppm	0,06 ppm
<sup>40</sup> K	4,9 %	0,04 %

Tabelle 21: Probe 7

Element	Konzentration	Gesamtunsicherheit
<sup>238</sup> U	8,0 ppm	0,1 ppm
<sup>232</sup> Th	14,1 ppm	0,04 ppm
<sup>40</sup> K	3,28 %	0,63 %

Tabelle 22: Probe 8

Element	Konzentration	Gesamtunsicherheit
<sup>238</sup> U	0 ppm	0 ppm
<sup>232</sup> Th	8,69 ppm	0,04 ppm
<sup>40</sup> K	1,98 %	0,63 %

Tabelle 23: Probe 9

Element	Konzentration	Gesamtunsicherheit
<sup>238</sup> U	0 ppm	0 ppm
<sup>232</sup> Th	15,2 ppm	0,04 ppm
<sup>40</sup> K	2,6 %	0,03 %

Tabelle 24: Probe 10

Element	Konzentration	Gesamtunsicherheit
<sup>238</sup> U	11,6 ppm	0,1 ppm
<sup>232</sup> Th	9,7 ppm	0,04 ppm
<sup>40</sup> K	1,7 %	0,1 %

Seite	1 von 3
Revision	0
vom	11.05.2011

**Anschrift des Labors:** Verein für Kernverfahrenstechnik und Analytik Rossendorf e. V.  
Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik  
PF 510119, 01314 Dresden  
Bautzner Landstraße 400, 01328 Dresden  
Tel.: 0351 / 260 3489, Fax: 0351 / 260 3190

**Auftraggeber:** Hans Michael Hangleiter GmbH  
Bismarckstraße 13  
64853 Otzberg  
E-Mail: [HM.Hangleiter@t-online.de](mailto:HM.Hangleiter@t-online.de)

**Auftragsnummer:** -

**Auftragsdatum:** 14.04.2011

**Auftragsgegenstand:** Radionuklidbestimmung in Proben für die Altersbestimmung

**Probenzahl:** 1

**Probenahme durch:** Auftraggeber

**Probeneingang:** 19.04.2011

**Prüfzeitraum:** 19.04.2011 – 11.05.2011

**Analysenverfahren:** low-level- $\gamma$ -Spektrometrie

**Bemerkungen:** Die  $\gamma$ -Spektrometrie wurde im Niederniveaumesslabor Felsenkeller, Am Eiswurmlager 10, 01189 Dresden durchgeführt.

**freigegeben:**  
**Name:** Dr. D. Degering  
**Funktion:** Methodenverantwortlicher

**Unterschrift:**

<sup>1)</sup> nicht akkreditiertes Verfahren    <sup>2)</sup> vom Nachauftragnehmer durchgeführt

Die Prüfergebnisse beziehen sich nur auf die Prüfgegenstände.

Ohne Genehmigung des Labors darf der Prüfbericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.

Durch die DGA Deutsche Gesellschaft für Akkreditierung mbH nach  
DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditiertes Prüflaboratorium.  
Die Akkreditierung gilt für die in der Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.  
Die DGA mbH ist Mitglied des Multilateralen Abkommens von EA und der gegenseitigen  
Anerkennungsvereinbarung von ILAC.

**Analysenergebnisse:**

Probe	<sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ra	<sup>228</sup> Th	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs
Bezeichnung	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]
Matrix									

1	a <sub>i</sub>	12,8	< 51	11,6	12,8	13,0	12,7	13,1	283	< 0,39
	1* s	1,5		0,6	1,5	0,5	0,8	0,5	15	
100% SiO2	s/a <sub>i</sub>	12%		5,0%	11%	3,6%	6,4%	4,0%	5,4%	
	g*	2,4	26	0,33	2,3	0,30	0,75	0,30	2,3	0,20

**Legende:** a<sub>i</sub> spezifische Aktivität  
s Gesamtunsicherheit  
s/a<sub>i</sub> relative Gesamtunsicherheit  
g\* Erkennungsgrenze nach DIN 25 482

Für ein Vertrauensniveau von 90% ist der Vertrauensbereich durch a<sub>i</sub> ± 1,645 s gegeben.

Das Bezugsdatum für alle Aktivitätsangaben ist der 04.05.2011.

**Berechnete Elementkonzentrationen:**

Probe	U	Th	K
Bezeichnung	[ppm]	[ppm]	[%]
Matrix			

1	c <sub>i</sub>	1,04	3,21	0,92
	1* s	0,12	0,12	0,05
100% SiO2	s/c <sub>i</sub>	12%	3,6%	5,4%
	g*	0,19	0,073	0,0073

**Legende:** c<sub>i</sub> Konzentration  
s Gesamtunsicherheit  
s/c<sub>i</sub> relative Gesamtunsicherheit  
g\* Erkennungsgrenze nach DIN 25 482

Für ein Vertrauensniveau von 90% ist der Vertrauensbereich durch c<sub>i</sub> ± 1,645 s gegeben.

**Analysenergebnisse:**

Probe	<sup>238</sup> U	<sup>230</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>210</sup> Pb	<sup>232</sup> Th	<sup>228</sup> Ra	<sup>228</sup> Th	<sup>40</sup> K	<sup>137</sup> Cs
Bezeichnung	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]	[Bq/kg]
Matrix									

1	a <sub>i</sub>	14,4	< 92	13,4	14,4	14,9	15,0	14,9	583	< 0,50
	1* s	2,4		0,7	2,9	0,8	1,1	0,8	15	
100% SiO2	s/a <sub>i</sub>	17%		5,0%	20%	5,1%	7,3%	5,3%	2,5%	
	g*	4,4	46	0,40	5,6	0,42	1,1	0,42	3,3	0,25

**Legende:** a<sub>i</sub> spezifische Aktivität  
s Gesamtunsicherheit  
s/a<sub>i</sub> relative Gesamtunsicherheit  
g\* Erkennungsgrenze nach DIN 25 482

Für ein Vertrauensniveau von 90% ist der Vertrauensbereich durch a<sub>i</sub> ± 1,645 s gegeben.

Das Bezugsdatum für alle Aktivitätsangaben ist der 27.06.2011.

**Berechnete Elementkonzentrationen:**

Probe	U	Th	K
Bezeichnung	[ppm]	[ppm]	[%]
Matrix			

1	c <sub>i</sub>	1,16	3,67	1,89
	1* s	0,19	0,19	0,05
100% SiO2	s/c <sub>i</sub>	17%	5,1%	2,5%
	g*	0,35	0,10	0,011

**Legende:** c<sub>i</sub> Konzentration  
s Gesamtunsicherheit  
s/c<sub>i</sub> relative Gesamtunsicherheit  
g\* Erkennungsgrenze nach DIN 25 482

Für ein Vertrauensniveau von 90% ist der Vertrauensbereich durch c<sub>i</sub> ± 1,645 s gegeben.

 <b>VKTA Dresden</b> <small>KERNVERFAHRENSTECHNIK UND ANALYTIK</small> Labor für Umwelt- und Radionuklidanalytik	<b>Prüfbericht</b>	Seite	3 von 3
		Revision	0
	<b>2295.2</b>	vom	29.06.2011

## Anmerkungen:

Bei der Auswertung wurde entsprechend den Angaben des Auftraggebers in allen Fällen eine Matrix aus SiO<sub>2</sub> berücksichtigt.

Die spezifischen Aktivitäten der folgenden Tochternuklide wurden für die Angabe der spezifischen Aktivität des langlebigen Mutternuklids benutzt: <sup>234</sup>Th für <sup>238</sup>U, <sup>214</sup>Pb und <sup>214</sup>Bi (<sup>222</sup>Rn-Folgenuklide) für <sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ac für <sup>228</sup>Ra, <sup>212</sup>Pb und <sup>208</sup>Tl für <sup>228</sup>Th.

Die angegebene spezifische Aktivität für <sup>232</sup>Th ist das gewichtete Mittel der Werte für <sup>228</sup>Ra und <sup>228</sup>Th und wurde unter der Annahme berechnet, dass sich die <sup>232</sup>Th-Zerfallsreihe im säkularen Gleichgewicht befindet.

Die Elementkonzentration von U wurde aus der spezifischen Aktivität des Tochternuklids <sup>234</sup>Th unter der Annahme berechnet, dass ein radioaktives Gleichgewicht zwischen <sup>238</sup>U und diesem Nuklid vorliegt.

Die Elementkonzentration von Th wurde aus der spezifischen Aktivität von <sup>232</sup>Th berechnet.

---- Ende des Prüfberichtes ----

- Aliquot**, lat. aliquot „einige, ein paar“, auch Teilprobe: Eine Teilportion einer Probe, wenn nicht die gesamte Probe untersucht werden kann oder soll. In der Lumineszenzdatierung werden möglichst viele Aliquots gemessen und die Ergebnisse statistisch ausgewertet.
- Äquivalenzdosis**, auch Paläodosi: Strahlendosis die notwendig ist um das gemessene natürliche Lumineszenzsignal zu induzieren.
- Ausleuchtkurve** : Lumineszenzsignal im Verlauf der Stimulationszeit.
- Bleichen**: Löschen des akkumulierten Strahlenschadens durch Licht.
- Counts per second**: Zählereignisse des Photomultipliers, Maß für die Intensität des Lumineszenzsignals
- Dosisleistung** oder Dosisrate: An einem Standort pro Masse absorbierte ionisierende Strahlungsintensität. gemessen in Gray pro 1000 Jahre (Gy/ka)
- Dosis-Wachstumskurve**, auch Dosisfunktion oder Wachstumskurve: Lumineszenzsignal in Abhängigkeit von der induzierten Dosis
- Elektronenfälle** auch Falle oder Hafttherm: Anschaulicher Begriff zur Beschreibung von metastabilen Zuständen in denen ionisierte Elektronen über längere Zeiträume hinweg verweilen können. Fehler im Kristallgitter mit Elektronenmangel (positiver Ladung) z.B Sauerstofffehlstelle im Quarz. Befindet sich energetisch unterhalb des Leitungsbandes in der verbotenen Zone. Je größer der Abstand zwischen Leitungsband und Falle desto tiefer (stabiler) ist die Falle. Angeregte Elektronen können an diesen Fallen haften bleiben und lange Zeiträume überdauern. Durch Licht oder Wärme kann den gefangenen Elektronen soviel Energie zugefügt werden, dass sie die Falle verlassen können.
- Gray (GY)**: für Energie pro Masse (J/kg)
- Lochfalle**: Fehler im Kristallgitter mit Elektronenüberschuss (negativer Ladung) z.B Fremdatom  $Al^{3+}$  anstatt  $Si^{4+}$  im Quarzkristall. Befindet sich energetisch oberhalb des Valenzbands in der verbotenen Zone.
- Lumineszenzzentrum**, auch radiatives Zentrum: besetzte Lochfalle, durch gebundenes Loch aktiviert.
- Mikrodosimetriefeld**: Verteilung der Mineralien mit hohen Gehalten an radioaktiven Elementen im Material von Probe und Probenumgebung
- Radioaktives Ungleichgewicht**: Im radioaktiven Gleichgewicht sind die Aktivitäten aller Nuklide einer Zerfallsreihe gleich hoch.
- Sensitivität**: Intensität der Lumineszenz pro absorbierter Dosis. Gemessen in counts/Gray.
- Strahlenschaden**: Anschaulicher Begriff zur Beschreibung der durch ionisierende Strahlung in einem Mineral hervorgerufenen Veränderungen. Ionisierende Strahlung tritt beim Durchdringen von Material mit der Materie in Wechselwirkung. Jede Wechselwirkung ist mit einer Energieübertragung von der Strahlung auf die Materie verbunden und hat Ionisation oder Anregung der Moleküle zur Folge. Die dadurch hervorgerufene Veränderung kann temporär oder dauerhaft sein. In der Lumineszenzdatierung beschreibt der Begriff „Strahlenschaden“ die Speicherung von angeregten Elektronen in metastabilen Zuständen (Fallen). Strahlenschäden können „ausheilen“ wenn die Elektronen durch Energiezufuhr wieder freigesetzt werden und in ihren Ausgangszustand zurückfallen.

- AITKEN, M. J.: *Thermoluminescence Dating*, London 1985
- AITKEN, M.J.: *An Introduction to Optical Dating*, Oxford, New York, Tokyo 1998
- AITKEN, M. J.; TILE, M. S.; REID, J.: *Thermoluminescent dating of ancient ceramics*, in: *Nature*, Vol. 202, 1964, pp. 1032–1033
- AITKEN, M. J.; ZIMMERMAN, D. W.; FLEMING, S. J.: *Thermoluminescent dating of ancient pottery*, in: *Nature*, Vol. 219, 1968, pp. 442–444
- AITKEN, M. J; BOWMAN, S. G. E.: *Thermoluminescence dating: assessment of alpha particle contribution*, in: *Archaeometry*, Vol. 17, 1975, pp. 132–138
- BAILIFF, I. K.; HOLLAND, N.: *Dating bricks of the last two millennia from Newcastle upon Tyne – a preliminary study*, in: *Radiation Measurements*, Vol. 32, 2000, pp. 615–619
- BARNETT, S. M.: *Luminescence dating of pottery from later prehistoric Britain*, in: *Archaeometry*, Vol. 42, 2000, pp. 431–457
- BØTTER-JENSEN, L.; ANDERSEN, C. E.; DULLER, G. A. T.; MURRAY, A. S.: *Developments in radiation, stimulation and observation facilities in luminescence measurements*, in: *Radiation Measurements*, Vol. 32, 2003, pp. 523–528
- DANIELS, F., BOYD, C. A. AND SAUNDERS, D. F.: *Thermoluminescence as a research tool*, in: *Science*, Vol. 117, 1953, pp. 343–349
- DEHIO, G.: *Handbuch der deutschen Kunstdenkmäler*, Hessen, 2. Aufl. bearbeitet von Magnus Backes, 1982
- DOLATA, J.; GOEDICKE, C.: *Datierung von opus caementicium aus dem Bühnentheater Mainz mittels optisch stimulierter Lumineszenz*, in: U. Schüssler; E. Pernicka (Hrsg.), *Archäometrie und Denkmalpflege, Kurzberichte 2004*, Mannheim 2004, S. 107–109
- DULLER, G. A. T.: *Luminescence dating of sediments using single aliquots: New procedures*, in: *Quaternary Science Reviews*, Vol. 13, pp. 149–156
- FOLZ, E.; BODU, P.; BONTE, P.; JORON, J. L.; MERCIER, N.; REYSS, J. L.: *OSL dating of fluvial quartz from Le Closeau, a Late Paleolithic site near Paris – comparison with <sup>14</sup>C chronology*, Paris 2001
- GODFREY-SMITH, D. I.; SHALEV, S.: *Determination of usage and absolute chronology of a pit feature at the Ashkelon Marina, Israel*, in: *Geochronometria*, Vol. 21, 2002, pp. 163–166
- GOEDICKE, C.: *Dating historical calcite mortar by blue OSL: results from known age samples*, in: *Radiation Measurements*, Vol. 37, 2003, pp. 409–415
- GREILICH, K. S.: *Über die Datierung von Gesteinsoberflächen mittels optisch stimulierter Lumineszenz*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg 2004
- GREILICH, S.; GLASMACHER, U. A.; WAGNER, G. A.: *Optical dating of granitic stone surfaces*, in: *Archaeometry*, Vol. 47, 2005, pp. 645–665
- GREILICH, S.; HARNEY, H.-L.; WODA, C.; WAGNER, G. A.: *AgesGalore – a software program for evaluating spatially resolved luminescence data*, in: *Radiation Measurements*, Vol. 41, 2006, pp. 726–735
- GRÖGLER, N., HOUTERMANS, F. G., AND STAUFFER, H.: *Über die Datierung von Keramik und Ziegel durch Thermolumineszenz*, in: *Helvetica Physica Acta*, Nr. 33, 1960, S. 595–596

- GRÖGLER, N.; HOUTERMANS, F. G.; STAUFFER, H.: *Radiation damage as a research tool for geology and prehistory*, in: 5a Rass Internazion Elettr Nucl Sezione Nucleare, Rome 1958, pp. 5–15
- HABERMANN, J.: *Untersuchungen zur Lumineszenzdatierung von Gesteinsoberflächen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg 2000
- HAKAMATA, T. ET AL.: *Photomultiplier tubes, Basics and Applications*, Hamamatsu Photonics K.K., 3. Aufl. 2006
- HANGLEITER, H. M.: *Frankfurt am Main, St Leonhard, Romanische Türme und Innenräume, Dokumentation zur restauratorischen Befunduntersuchung*, Stand 2010
- HANGLEITER, H. M.: *Fulda, St Peter, Liobakirche auf dem Petersberg, Dokumentation zur restauratorischen Befunduntersuchung*, 2007
- HAROSKA, U.; KENNER, C.: *Die Wandmalereien in der Krypta der St. Andreaskirche zu Fulda Neuenberg*, in: Wandmalerei des frühen Mittelalters, ICOMOS, Hefte des Deutschen Nationalkomitee, Nr. 23, München 1998, S. 219–236
- HAUSTEIN, M.; ROEWER, G.; KRBETSCHKE, M. R.; PERNICKA, E.: *Dating archaeometallurgical slags using thermoluminescence*, in: Archaeometry, Vol. 44, 2003, pp. 519–530
- HONG, D. G.; YI, S. B.; GALLOWAY, R. B.; TSUBOI, T.; HASHIMOTO, T.: *Optical dating of archaeological samples using a single aliquot of quartz stimulated by blue light*, in: Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Vol. 247, 2001, pp. 179–184
- HOUTERMANS, F. G., JÄGER, E., SCHÖN, M.; STAUFFER, H.: *Messungen der Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der thermischen und der Strahlungsgeschichte von natürlichen Mineralen und Gesteinen*, in: Annalen der Physik, Nr. 20, 1957, S. 283–292
- HUNTLEY, D. J.; GODFREY-SMITH, D. I.; THEWALT, M. L. W.: *Optical dating of sediments*, in: Nature, Vol. 313, 1985, pp. 105–107
- HÜTT, G.; JAEK, I.; TCHONKA, J.: *Optical dating – K-feldspars optical-response stimulation spectra*, in: Quaternary Science Reviews, Vol. 7, 1988, pp. 381–385
- HÜTT, G.; JAEK, J.: *Infrared stimulated photoluminescence dating of sediments*, in: Ancient TL, Vol. 7, 1989, S. 48–51
- ICHIKAWA, Y.; NAGATOMO, T.: *Thermoluminescence dating of burnt sandstones from Senpukuji Cave*, in: PACT, Revue du groupe européen d'études pour les techniques physiques, chimiques et mathématiques appliqués à l'archéologie, Nr. 2, 1978, S. 165–174
- JACOBS, Z.; DULLER, G. A. T.; WINTLE, A. G.: *Optical dating of dune sand from Blombos Cave, South Africa: I – multiple grain data*, in: Journal of Human Evolution, Vol. 44, 2003, S. 599–612
- JACOBS, Z.; DULLER, G. A. T.; WINTLE, A. G.: *Optical dating of dune sand from Blombos Cave, South Africa: II – single grain data*, in: Journal of Human Evolution, Vol. 44, 2003, S. 613–625
- JANSEN, M.: *Archäologische Untersuchungen an der Arnheider Kapelle*, in: Der Odenwald, J. 54, H. 4, 2007
- KADEREIT, A.; GREILICH, S.; WODA, C.; WAGNER, G. A.: *Kaltes Licht aus alten Steinen – Lumineszenzdatierung in der Archäologie*, in: WAGNER, G. A. (Hrsg.): *Einführung in die Archäometrie*, Heidelberg, Berlin 2007
- KENNEDY, G. C.; KNOPFF, L.: *Dating by thermoluminescence*, in: Archaeology, Vol. 13, 1960, S. 147–148
- KENNER, C.: *Die frühmittelalterlichen Wandmalereien der Krypta von St. Andreas in Fulda-Neuenberg*, in: Denkmalpflege & Kulturgeschichte, Nr. 4-2005, Wiesbaden 2005, S. 2–7

- KÖCHLING DIETRICH, R.: *Die Andreaskirche in Fulda – Neuenberg*, in: Archiv für Mittelrheinische Kirchengeschichte, Nr. 48, 1996
- LANG, A.; HÖNSCHEID, S.: *Age and source of colluvial sediments at Vaihingen-Enz, Germany*, in: Catena, Nr. 38, 1999, pp. 89–107
- LANG, A.; WAGNER, G. A.: *Infrared stimulated luminescence dating of archaeosediments*, in: Archaeometry, Vol. 38, 1996, pp. 129–141
- MILLER, S.; STEIN, O.: *Zeichnerische Dokumentation und Bauforschung an der Dachkonstruktion der St. Andreas Kirche in Fulda-Neuenberg*, Masterarbeit, Lehrstuhl für Bauforschung, Bamberg 2005
- MURRAY, A. S.; WINTLE, A. G.: *Luminescence dating of quartz using an improved single- aliquot regenerative- dose protocol*, Radiation Measurements, Vol. 32, pp. 57–73
- NICOLETTI, R.; OBERLADSTÄTTER, M.; KÖNIG, F.: *Messtechnik und Instrumentierung in der Nuklearmedizin: Eine Einführung*, 2 erw. Aufl. Wien 2007
- OLLERHEAD, J.: *Light transmittance through dry, sieved sand: some test results*, in: Ancient TL, Vol. 19, 2001, pp. 13–17
- OLLEY, J.; CAITCHEON, G., MURRAY, A. S. : *The distribution of apparent dose as determined by optically stimulated luminescence in small aliquots of fluvial quartz: implications for dating young sediments*, in: Quaternary Geochronology, 1998, Vol. 17, pp. 1033–1040
- OSWALD, F.: *Protokoll über die Öffnung der Nische an der Westwand der Krypta 1970*, Archiv des Landesamtes für Denkmalpflege Hessen, Wiesbaden 1970
- PRESCOTT, J. R., HUTTON, J. T.: *Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term time variations*, in: Radiation Measurements, Vol. 23, 1994, pp. 497–500
- PREUSSER F.; DEGERING, D.; FUCHS, M.; HILGERS, A.; KADEREIT, A.; KLASSEN, N.; KRBETSCHKE, M.; RICHTER, D.; SPENCER, J. Q. G.: *Luminescence dating: basics, methods and applications*, in: Quaternary Science Journal, 2008, Vol. 57, pp. 95–149
- PREUSSER, F.; CHITHAMBO, M. L., GÖTTE, T.; MARTINI, M.; RAMSEYER, K.; SENDEZERA, E. J.; SUSINO, G. J.; WINTLE, A.G.: *Quartz as a natural luminescence dosimeter*, in: Earth Science Reviews, 2009
- QUICKERT, N. A.; GODFRE-SMITH, D. I.; CASEY, J. L.: *Optical and thermoluminescence dating of Middle Stone Age and Kintampo bearing sediments at Birimi, a multi-component archaeological site in Ghana*, in: Quaternary Science Reviews, Vol. 22, 2003, pp. 1291-1297
- RICHTER, D.; MERCIER, N.; VALLADAS, H.; JAUBERT, J.; BRUGAL, J.-P.; KERVAZO, B.; REYSS, J. L.; JORON, J. L.; WAGNER, G. A.; TEXIER, P.-J.: *Thermoluminescence dating of heated flint from the Mousterian Site of Bérigoule, Murs, Vaucluse, France*, in: Journal of Archaeological Sciences, Vol. 34, 2007, S. 532–539
- ROQUE, C.; GUIBERT, P.; VARTANIAN, E.; BECHTEL, F.; TREUIL, R.; DARQUE, P.; KOUKOULI-CHRYSSANTHAKI, H.; MALAMIDOU, D.: *The chronology of the Neolithic sequence at Dikili Tash, Macedonia, Greece. TL dating of domestic ovens*, in: Archaeometry, Vol. 44, 2002, pp. 613–633
- ROSNER, U.: *Die ottonische Krypta*, Köln 1991
- SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie. Grundlagen, Methoden und Praxis*, Stuttgart, 1995
- STASCH, G. K.: *Die Andreaskirche zu Fulda Neuenberg*, Fulda 1988
- WINTLE, A. G.: *Thermo-Luminescence dating – A review of recent application to non-pottery materials*, in: Archaeometry, Vol. 22, 1980, pp. 113–122

WINTLE, A. G.; HUNTLEY, D. J.: *Thermoluminescence dating of a deep-sea sediment core*, in: *Nature*, Vol. 279, 1979, S. 710–712

WINTLE, A. G.; HUNTLEY, D. J.: *Thermoluminescence dating of ocean sediments*, in: *Canadian Journal of Earth sciences*, Vol. 17, 1980, S. 348–360

WOLFF, C.; JUNG, R.: *Die Baudenkmäler von Frankfurt am Main, Band 1, Kirchenbauten*, Frankfurt am Main 1896

YOSHIDA, H.; ROBERTS, R. G.; OLLEY, J. M.: *Progress towards single-grain optical dating of fossil mud-wasp nests and associated rock art in northern Australia*, in: *Quaternary Science Reviews*, Vol. 22, 2003, S. 1273–1278

ZINK, A.; PORTO, E.: *Luminescence dating of the Tanagra terracottas of the Louvre collections*, in: *Geochronometria*, Vol. 24, 2005, S. 21-26

Mein herzlicher Dank gilt Herrn Professor Weiß, Präsident des Landesamtes für Denkmalpflege Hessen, sowie Frau Dipl. Restauratorin Christine Kenner, Leiterin des Dezernates Restaurierung am Landesamt für Denkmalpflege Hessen, für die engagierte Unterstützung, die Finanzierung der Arbeit und für die Möglichkeit die Lumineszenzdatierung an Hessischen Baudenkmalern zu erproben. Frau Kenner danke ich besonders dafür dass sie mir die nächtlichen Probenentnahmen an diversen, schon bei Tageslicht, schwer zugänglichen Stellen ermöglicht hat. An dieser Stelle sei auch all denen gedankt, die Nachts aus ihren Betten geklingelt wurden um mich einzulassen oder um vermeindliche nächtliche Eindringlinge im Dachstuhl von St Peter zu stellen.

Ich danke Professor Ernst Pernicka, Leiter des Curt Engelhorn Zentrums für Archäometrie in Heidelberg, für die Gelegenheit diese interdisziplinäre Arbeit im Klaus Tschira Labor des CEZA durchzuführen. Ganz besonders danke ich Susanne Lindauer, die mich soweit in die Materie eingearbeitet hat, dass ich diese Arbeit durchführen konnte. Vielen Dank Susanne, dass du auch bei miesen Messergebnissen stets Ideen und Optionen zum Weiterforschen für mich hattest.

Ich danke Herrn Professor Erwin Emmerling, Lehrstuhl für Restaurierung, Technische Universität München, dass er mich durch mein Studium begleitet und dieser, zugegebenermaßen für mich etwas untypischen, Diplomarbeit zugestimmt hat.

Allen die mich bei dieser Arbeit im kleinen und im großen unterstützt haben möchte ich ganz herzlich danken: Heinz und Erika für Eure Babysitter Einsätze, Tillmann und Eva für Eure Gastfreundschaft, Joey, Lena, Alfred und Hans für Durchsicht, Korrektur und Eure vielseitigen Anregungen, Rufus dafür, dass du mich hast arbeiten lassen, nie krank warst und die beste Motivation bist die man sich für eine solche Arbeit wünschen kann.

Meine Eltern danke ich für die vielfältige Unterstützung und Förderung während meiner Ausbildung.

Danke Herr Hangleiter<sup>„„</sup>

Danke Tobi

Abbildung Umschlag: St. Leonhard, Aufriss Ostseite. [Wolff, Jung 1896] (siehe S. 46)