

## METHODEN IN DER BAUDENKMALPFLEGE: THERMOLUMINESZENZDATIERUNGEN AM BACKSTEIN

UDK 902.657

Priljeno/Received: 1997.11.14.

Prihvaćeno/Accepted: 1997.12.15.

Christian Goedicke  
Rathgen-Forschungslabor  
Staatliche Museen zu Berlin  
Preußischer Kulturbesitz

*Als Datierungsmethode hat die Thermolumineszenz in den letzten zwanzig Jahren mehr und mehr Bedeutung erlangt, so daß es hier genügen kann, nur die wesentlichen Züge der physikalischen Grundlagen zu nennen.*

*Grundlage für die TL-Datierung ist einerseits die Eigenschaft von Tonmineralen, die beim radioaktiven Zerfall freiwerdende Energie speichern zu können, andererseits die Präsenz und der spontane Zerfall radioaktiver Elemente im Ton.*

*Key words: Thermolumineszenzdatierung, Dendrochronologie, Radiocarbonatierung, Baudatierung, Backstein, Ton*

### Zur Bedeutung chronologischer Zuordnungen in der Denkmalpflege

Denkmalpflegerische Entscheidungen folgen meist einem komplizierten Regelwerk von Kriterien, die u. a. erklären, wann und unter welchen Umständen ein Bauwerk als Denkmal einzustufen ist und in welcher Weise damit umzugehen ist. Alle solche richtungsweisenden Kataloge setze stillschweigend die korrekte zeitliche Zuschreibung des in Frage stehenden Objekts voraus. Die Frage der Chronologie wird damit zur absoluten Basis jeden denkmalpflegerischen Handelns.

Dementsprechend haftet Aussagen, die auf zeitlich ungesichertem Material basieren, leicht der Makel eines schweren methodischen Fehlers an, der in historischen Disziplinen unbedingt zu vermeiden ist. Arbeiten mit Material ungesicherter Zuschreibung führt in harmlosen Fällen zu fehlerhaften Zuschreibungen einzelner Objekte. Häufen sich falsche Zuschreibungen, entstehen fehlerhafte ikonographische Vorstellungen von Kulturepochen, während fiktive, also frei erdachte Kulturen den Extremfall darstellen.

Die Kunstgeschichte ist reich an Beispielen für alle drei Fälle.

Die Tradierung von Bauformen über Jahrhunderte einerseits sowie die Notwendigkeit der sicheren Zuordnung andererseits haben die Bauforschung nach unabhängigen Methoden suchen lassen, die eine sichere Zuschreibung von Objekten auch dann gestatten, wenn dokumentarische Belege fehlen oder ein gesicherter Kontext nicht mehr vorhanden ist. Die seit etwa 30 Jahren zur Verfügung stehenden archäometrischen Methoden werden dazu als Hilfsmittel herangezogen.

Als Konsequenz dieses Bestrebens sind heute innerhalb der Kunstwissenschaften Aktivitäten kaum übersehbar, die man im Bereich der musealen Sammlungen mit dem Begriff Sammlungsreinigung, im Bereich Denkmalpflege als Inventarisierung bezeichnen kann. Typische Beispiele hierfür sind etwa die Bemühungen der Landesämter für Denkmalpflege zur Erfassung historischer Bausubstanz oder, im musealen Bereich, breite Untersuchungsreihen zu Fragen der Authentizität, wie etwa das Rembrandt-Research-Project. Naturwissenschaftliche Datierungsverfahren stehen im Mittelpunkt beider Aktivitäten.

## Naturwissenschaftliche Datierungsverfahren in der Architekturgeschichte

Alle naturwissenschaftlichen Datierungsverfahren sind an zwei Voraussetzungen gebunden:

1. Im oder am Gegenstand muß eine chemisch/physikalische Reaktion ablaufen, deren Geschwindigkeit von äußeren Parametern (z.B. Umgebungstemperatur) unabhängig ist.

2. Die Reaktion muß zu einem Zeitpunkt einsetzen, der mit der Herstellung des Gegenstandes in Zusammenhang zu bringen ist.

Von allen in der Natur ablaufenden Reaktionen wird die erste Bedingung nur vom radioaktiven Zerfall erfüllt. Auf ihn gründen sich Datierungsverfahren wie die Radiocarbonmethode, alle Zerfallsreihendatierungen, die Elektronenspinresonanz sowie die Lumineszenzmethoden.

Auf genau entgegengesetzten Prinzipien basiert die Dendrochronologie. Der natürlich ablaufende Vorgang, hier die Bildung von Jahresringen im Holz, ist stark von Umgebungsbedingungen abhängig, und es ist das Ende dieses Vorgangs, der die Herstellung des Gegenstandes, hier das Gebäude, markiert.

Um die Bedeutung der Thermolumineszenz in der Baudatierung zu verdeutlichen, soll hier die Wirkungsweise zweier anderer Datierungsverfahren, die ebenfalls in der Baudatierung angewendet werden, kurz geschildert werden.

### 1. Dendrochronologie

Das Ziel der Methode ist, durch Auszählen der Jahresringe zum Fälldatum des Baumes zu gelangen, wodurch der Zusammenhang mit dem historischen Ereignis hergestellt wird. Zwei Voraussetzungen sind dabei unerlässlich: a) das Splintholz mit dem äußersten Jahresring, der kurz vor dem Fällen entstanden ist, muß vorhanden sein,

b) es muß eine ausreichende Anzahl von Jahresringen abzählbar sein, um eine sichere Übereinstimmung mit einer Jahrringchronologie herstellen zu können. Ist eine statistisch relevante Übereinstimmung mit einer Jahrringchronologie nicht herstellbar, so ist auch eine Datierung nicht möglich.

Häufig wird im Fall von Bauholz die Situation angetroffen, daß als Folge einer Bearbeitung das Splintholz ganz oder teilweise fehlt. Die fehlenden Splintholz-Jahresringe werden dann unter Beachtung des Alters des Baumes und seiner geographischen Lage etc. ergänzt. Der damit in die Datierung einfließende Fehler gibt sich bei der Nennung des Alters mit einem "um ... (Jahreszahl) ... d" zu erkennen. Ist auch der letzte Jahresring des Kernholzes nicht mehr erkennbar oder ist aus anderen Umständen ableitbar, daß eine weitergehende Bearbeitung erfolgte, so könnte bei ausreichender Anzahl von Jahresring wohl eine Einbindung

in eine Chronologie gelingen. Das Ergebnis gibt dann aber lediglich Auskunft über einen Teil der Wachstumsperiode des Baumes, eine historische Aussage ist daraus häufig nicht mehr ableitbar.

Weitere triviale Gründe verhindern allerdings die praktische Anwendung der Dendrochronologie. An erster Stelle sind dabei in der Architekturgeschichte die Stadtbrände zu nennen, die Anlaß für neue Holzkonstruktionen lieferten und so den Rückschluß auf das ursprüngliche Baudatum verhindern. Weiterhin steht nicht für jeden regionalen Bereich eine Jahrringchronologie zur Verfügung, diese Beschränkung gilt besonders dann, wenn andere als Eichenhölzer zur Datierung anstehen.

Zweifelloso handelt es sich bei der Dendrochronologie um die effektivste Datierungsmethode überhaupt. Sie ist technisch unkompliziert und führt zu jahrgenauen Angaben, sofern Splintholz vorhanden ist, andererseits zu einem nur wenige Jahre umfassenden Fehler, wenn kein Splintholz vorgefunden wird.

### 2. Radiocarbonatierung

Holz und Mörtel sind die Materialien, die in der Bauforschung für eine Datierung nach der Radiocarbonmethode (C-14) in Frage kommen. Beide sind stets reichlich vorhanden, dennoch hat die C-14 Methode als Datierungshilfe in dieser Fachrichtung nicht dieselbe Bedeutung erlangt, die sie in der Archäologie mittlerweile gewonnen hat.

Zwei Gründe sind vor allem dafür maßgebend:

Die Kalibrierkurve, mit deren Hilfe C-14 Konzentrationen in Kalenderjahre umgesetzt werden, weist in mehr als einem Jahrhundert Unstetigkeiten auf, die zu Mehrdeutigkeiten, zumindest jedoch zu einem breiten Fehler führen. Eine große Fehlerbreite ergibt sich auch dann, wenn die Steigung der Kalibrierkurve gering ist. So ist zum Beispiel in dem für die Backsteinchronologie so interessanten 13. Jh. wegen des flachen Anstiegs der Kalibrierkurve stets mit einem Fehler von ca. 100 Jahren zu rechnen, was die Methode angesichts anderer Datierungsmöglichkeiten unattraktiv macht. Hinzu kommt, daß häufig Zeitbereiche zu datieren sind, die am Rande der Möglichkeiten der C-14 Methode liegen. Die im Routinebetrieb erreichbare Datierungsgrenze befindet sich am Beginn der Neuzeit. Generell kann festgestellt werden, daß die Größe des Fehlers selten mit den Forderungen der Bauhistoriker zu vereinbaren ist.

Größere Aufmerksamkeit verdienen Datierungen, die an Mörtel vorgenommen werden. Der hohe Kohlendioxidgehalt im Mörtel kommt dabei den Erfordernissen der Methode sehr entgegen. Die bisher erzielten Resultate lassen jedoch nicht die Aussage zu, daß das Material zur Datierung ideal geeignet ist. Aus den sich in jüngster Zeit häufenden Publikationen zu diesem Thema lassen sich drei Effekte erkennen, die eine Mörtel datierung nachhaltig verfälschen können:

a) Austauschreaktionen unter der Wirkung sauren Regenwassers führen zur Bildung von Calcit mit rezentem C-12/C-14-Verhältnis in oberflächennahen Bereichen. Die C-14 Datierung führt auf ein zu junges Alter.

b) In tieferen Mauerschichten wird die Geschwindigkeit der Abbindereaktion des Mörtels, d.h. die Bildung von Calcit aus Calciumhydroxid, von der Diffusion des Luft-Kohlendioxids durch die offenen Kapillaren bestimmt. Ein erheblicher Zeitbedarf ist hierfür zu veranschlagen, und es wurde bereits in großen Mauerwerkstiefen (>1.5 m) mittelalterlicher Gebäude Calciumhydroxid neben Calcit vorgefunden; ein Beweis, daß die Abbindereaktion noch nicht abgeschlossen war. Da sich die Bildung von Calcit über hunderte von Jahren erstrecken kann, steht in solchen Fällen das meßbare C-12/C-14-Verhältnis mit dem historischen Ereignis in keinem zeitlichen Zusammenhang, eine Unterbestimmung des historischen Datums durch das C-14 Alter ist das Ergebnis.

c) Kontamination des Mörtels mit geologischem Calcit liefert dagegen ein zu hohes Alter. Mit diesem Fall ist stets dann zu rechnen, wenn der zur Mörtelherstellung eingesetzte Sand nicht frei von Kalkstein oder organischen Verunreinigungen ist. Die Entfernung geologischen Kalksteins ist nur in seltenen Fällen möglich.

### 3. Thermolumineszenzdatierung (TL)

Aufgrund des physikalischen Hintergrundes und der Zahl der durchzuführenden Messungen gilt die Thermolumineszenzdatierung (TL) als eine der aufwendigeren innerhalb der praktisch angewendeten Datierungsmethoden. Es handelt sich um eine Lumineszenzerscheinung von Mineralen, die stark von deren Genese und regionaler Herkunft abhängig ist. Wie keine andere der genannten Datierungsmethoden hängt deshalb die TL von Materialeigenschaften ab. Auch bei genauer Kenntnis der physikalischen Daten des zu datierenden Materials läßt sich z.B. nicht voraussagen, ob eine Datierung erfolgreich sein wird. Trotz allen experimentellen Aufwandes ist dennoch eine recht häufige Anwendung der TL auch in der Bauforschung festzustellen, deren Grund vor allem darin zu suchen ist, daß diese Methode am wichtigsten Material, am Backstein, direkt ansetzt und, wie weiter unter genauer ausgeführt wird, dessen letztes Brenndatum datiert. Der breite Datierungsbereich von ca. 100 bis 500.000 Jahren kommt den Notwendigkeiten der Kunstwissenschaften besonders entgegen. Auf systematische Fehlerquellen, wie unter Dendrochronologie und Radiocarbonmethode beschrieben, sei vorab bereits hier hingewiesen; sie bestehen vornehmlich in der Wiederverwendung von Baumaterial und in Sekundärbränden von Gebäuden.

Als Datierungsmethode hat die Thermolumineszenz in den letzten zwanzig Jahren mehr und mehr Bedeutung erlangt, so daß es hier genügen kann, nur die wesentlichen Züge der physikalischen Grundlagen zu nennen. Auf die ausführliche Literatur, zusammengefaßt u.a. von Aitken (1985), sei verwiesen.

Grundlage für die TL-Datierung ist einerseits die Eigenschaft von Tonmineralen, die beim radioaktiven Zerfall freierwerdende Energie speichern zu können, andererseits die Präsenz und der spontane Zerfall radioaktiver Elemente im Ton. Als speicherfähige Minerale kommen dabei Quarz und Feldspat in Frage, während die Zerfallsenergie von den ebenfalls im Ton vorhandenen Spuren an radioaktiven Elementen U-238, Th-232 und K-40 geliefert wird. Die gespeicherte radioaktive Energie läßt sich beim Erhitzen der Tonminerale in Form von Lichtsignalen des sichtbaren Wellenlängenbereichs freisetzen. Diese Signale sind der Regel allerdings so schwach, daß ein hochempfindliches Meßinstrument, ein sogenannter Photomultiplier, zu ihrer Beobachtung notwendig ist. Wichtig ist vor allem, daß das Freisetzen der gespeicherten Energie mit konstanter Geschwindigkeit und die Energiespeicherung mit konstanter Ausbeute erfolgt. Nur so ist eine lineare Beziehung zwischen dem emittierten Licht und der Zeit, während der die Minerale einer Energieeinwirkung ausgesetzt waren, der sogenannten Expositionszeit, gegeben und eine Datierung möglich. Die TL hängt nicht von Eich- oder Kalibriergeraden ab, sie ist eine absolute Datierungsmethode. Die physikalische Größe "Zeit" wird durch den Begriff "Dosisleistung" (Dosis pro Zeiteinheit) in die allgemeine Altersgleichung (s. Gl. 1 unten) eingeführt, ist jedoch ursächlich durch die Konstanten der Zerfallsreihen der radioaktiven Elemente gegeben.

Ungebrannter Ton hat in der geologischen Zeitspanne seiner Entstehung natürlich eine sehr große Menge an Energie gespeichert. Diese wird jedoch während des Herstellungsprozesses, dem Brennen des Ziegels, freigesetzt. Der Brand anläßlich der Herstellung eines Tongegenstandes definiert so den Startpunkt entsprechend der oben genannten zweiten Bedingung für Datierungen, denn nach dem Abkühlen beginnt der Prozess der Energieakkumulation von neuem.

Damit ist der Vorgang einer TL-Datierung vorgezeichnet: Entnimmt man nach einer gewissen Zeit einem gebrannten Backstein eine Probe und mißt Thermolumineszenz, so wird es mit Hilfe einer radioaktiven Quelle gelingen, die akkumulierte Strahlungsdosis (i.e. die gespeicherte Zerfallsenergie) zu bestimmen. Man bedient sich dabei dem aus der physikalisch-chemischen Analytik bekannten Verfahren der Standard-Addition. Die Gesamtmenge von 25-40 gleichen Einzelproben wird dazu in drei etwa gleichgroße Mengen unterteilt. Davon werden die Proben einer Teilmenge mit drei verschiedenen großen Dosen einer Beta-Quelle (Sr-90) bestrahlt und nach kontrollierten Abklingbedingungen ausgeheizt. Die Lumineszenzausbeute als Funktion der Bestrahlungsdauer führt zu der N+Beta Wachstumsgeraden (s. Fig. 1). Der Achsenabschnitt, den diese Gerade mit der Abszisse bildet, gestattet die Berechnung der Dosis, die die Probe während des Zeitintervalls zwischen Herstellung und Messung angesammelt hat. Dabei

muß die radioaktive Quelle in der Form geeicht sein, daß die in der Probe akkumulierte Dosis als Funktion der Bestrahlungsdauer angegeben werden kann. In analoger Weise wird mit der zweiten Teilmenge verfahren, die allerdings mit verschiedenen Dosen einer Alpha-Quelle (Am-241) bestrahlt wird. Das Steigungsverhältnis zwischen der N+Alpha-Wachstumsgeraden und der N+Beta-Wachstumsgeraden ist zur Berechnung des a-Wertes (s. Gl. 2 unten) notwendig. Die dritte Teilmenge schließlich dient der Kontrolle des physikalischen Vorgangs der Energiespeicherung bei der Simulation im Labor. Werden nach dem Ausheizen der natürlichen TL und anschließender Bestrahlung im Labor dieselben physikalischen Zustände des Halbleiters durchlaufen, so wird die resultierende Beta-Wachstumsgerade parallel zur N+Beta-Wachstumsgeraden verlaufen. Aus kinetischen Gründen kann diese Gerade jedoch einen positiven Achsenabschnitt auf der Abszisse aufweisen, der dem negativen Achsenabschnitt der N+Beta-Wachstumsgeraden hinzuzuaddieren ist (s. Fig. 1).

Bestimmt man darüberhinaus die Dosis, die die Minerale pro Jahr ansammeln, die sogenannte Dosisleistung, so läßt sich das Alter eines gebrannten Tongegenstandes nach folgender Gleichung errechnen:

$$\text{Alter} = \frac{\text{akkum. Dosis}}{\text{Dosisleistung}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Aufgabe bei der Thermolumineszenzdatierung besteht also darin, einerseits die gesamte gespeicherte Energie zu bestimmen, andererseits die Dosisleistung zu messen, die aus der Konzentration der Spurenelemente zu ermitteln ist. Verkompliziert wird der Meßvorgang aber dadurch, daß es in der Natur drei Arten radioaktiver Strahlung gibt, Alpha-, Beta- und Gamma-Strahlung, die nicht nur in ihrer Reichweite, sondern auch in ihrer TL-erzeugenden Wirkung unterschiedlich sind. In einer erweiterten Altersgleichung wird dem wie folgt Rechnung getragen:

$$\text{Alter} = \frac{\text{akkum. Dosis}}{a \cdot D_{\alpha} + D_{\beta} * D_{\gamma}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Die hierin enthaltenen Größen werden wie folgt ermittelt:

a-Wert, ein Empfindlichkeitsfaktor: aus dem Verhältnis einer Beta-Dosis zu einer Alpha-Dosis, die ein gleich großes TL-Signal erzeugt,

D<sub>α</sub> Alpha-Dosisleistung: aus der Konzentration von U-238 und Th-232 oder aus der Szintillationszählung der Alpha-Teilchen im Ton,

D<sub>β</sub> Beta-Dosisleistung: aus der Konzentration von U-238 und Th-232 bzw. der Alpha-Zählung sowie aus der Konzentration von K-40 in der Matrix,

D<sub>γ</sub> Gamma-Dosisleistung: dosimetrisch vor Ort innerhalb von Monaten oder mittels Szintillationszählung innerhalb von Stunden.

Zu beachten ist ferner, daß alle drei Dosisleistungen hinsichtlich des Wassergehaltes des Materials zu korrigieren sind, da Wasser radioaktive Strahlung stark streut. Die Meßmethoden werden in der Literatur (Aitken, 1985) detailliert besprochen.

Der Gesamtfehler der Datierung setzt sich aus den Fehlern der einzelnen zu messenden Größen zusammen, wobei zwischen systematischen und zufälligen Fehlern unterschieden wird. Im allgemeinen folgt man der Fehlerrechnung von Aitken und Alldred (1972).

### Arbeitstechniken/Probenmengen in der TL

Für das Auslesen, i.e. die Bestimmung der gespeicherten Zerfallsenergie auf thermischem Wege sind verschiedene Techniken entwickelt worden, die sich in den verwendeten Kornfraktionen und somit in ihren Anforderungen an das Probenmaterial unterscheiden. Die Schwächung radioaktiver Strahlung bei der Durchdringung dichter Materie bildet dabei den physikalischen Hintergrund. Im folgenden wird der Zusammenhang zwischen Arbeitstechnik und Datierungsfehler näher geschildert.

#### a. Probenahme

Unabhängig von der auszuwählenden Meßtechnik lassen es zwei Gründe angeraten erscheinen, Backsteinproben grundsätzlich aus tieferen Mauerwerksschichten zu entnehmen, um den Datierungsfehler zu reduzieren. Aus der zitierten Fehlerrechnung (Aitken und Alldred, 1972) läßt sich leicht ableiten, daß Schwankungen des Wassergehaltes in der Probe aufgrund von Bewitterung den größten Anteil am Gesamtfehler ausmachen (Goedicke et al., 1985). Diese Feuchteschwankungen werden hinter der ersten Steinlage nicht mehr, zumindest jedoch in stark abgeschwächter Form wahrgenommen. Weiterhin kann in tieferen Schichten mit einem homogeneren radioaktiven Feld gerechnet werden, was sich bei der Messung der Umgebungsdosis positiv auswirkt.

Eine Probenahme hinter der ersten Steinlage bedeutet stets einem drastischen Eingriff, der im Fall eines ungestörten Mauerwerksverbandes häufig nicht vertretbar ist. Auch dann, wenn es gelingt, den Läufer der ersten Steinlage unzerstört zu entfernen, um dahinter den notwendigen, kaum faustgroßen Brocken zu entfernen, ist dennoch eine Störung des Befundes im Bereich der Mörtelfugen unvermeidbar.

Es wurde aus diesem Grunde bereits früher versucht, Probenmaterial durch Bohren mit einem Steinbohrer zu erhalten. Diese für das Gebäude relativ zerstörungssarme Methode birgt allerdings die Gefahr, daß die Probe durch Mörtel kontaminiert wird und ein Teil der TL durch Bohrwärme verlorenght. Der Vorteil der idealen Geometrie, die

ein Bohrloch für die Dosimeter zur Messung der Dosis im Mauerwerk bietet, wirkt sich dagegen gering aus. Die Unmöglichkeit, an Bohrmaterial die in situ Feuchte oder die maximale Wasseraufnahmefähigkeit zu messen, läßt die Probenahme mit Hammer und Meißel als Methode der Wahl erscheinen.

### b. Feinkornmethode

Betrachtet man radioaktive Strahlung geringer bis mäßiger Reichweite, wie sie in einem Mauerwerk tatsächlich angetroffen wird, so bewirkt deren Schwächung in dichter Materie, daß in tieferen Schichten eine geringere Dosis meßbar ist als in äußeren Schichten. In der Feinkorn-Technik wird diese Problematik von vorn herein umgangen, indem eine Korngröße verwendet wird, die so gering ist, daß das Problem Tiefenschwächung nicht relevant wird. Dies ist der Fall in einer Kornfraktion zwischen 2-11 µm; Rechnungen unter Zuhilfenahme von Schwächungsfaktoren lassen erkennen, daß Teilchen dieser Größe die volle Alpha-, Beta- und Gamma-Dosis tragen.

Die Verwendung einer solchen Korngröße bedeutet in experimenteller Hinsicht einen erhöhten Meßaufwand, da auch die Anteile der Dosisleistung zu bestimmen sind, die durch Alpha-Strahlung hervorgerufen werden. Nach Gl. 2 sind dies: die Alpha-Dosisleistung und der  $\alpha$ -Wert. Zur Messung der akkumulierten Dosis wird in der Regel ein Satz von 30-40 Einzelproben verwendet, um den zu bestimmenden Wert statistisch gut abzusichern. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Einzelproben so zu präparieren, daß sie untereinander ununterscheidbar sind. Dieses Ziel ist mit Feinkorn-Proben erreichbar, da aufgrund der geringen Korngröße Probleme bei der Wärmeübertragung im Verlauf des Ausheizens der gespeicherten Energie nicht auftreten. Der höhere Aufwand bei der Messung der Dosisleistung wird durch die erzielbare Homogenität ausgeglichen.

Die Anforderungen, die bei Anwendung der Feinkornmethode an das Probenvolumen zu stellen sind, können als moderat bezeichnet werden. Während im archäologischen Bereich ein Scherben von der Fläche 5x5 cm ausreichend ist, bedarf es vom Backstein einer Probe um 100 g. Der vergrößerte Probenbedarf erklärt sich in der Hauptsache aus der Kornverteilung im Backstein. Die Probenvorbereitung im Labor besteht in der Entfernung von anhaftendem Mörtel und sonstigen alten Oberflächen mit einer Diamantäge, Zerkleinerung und Sieben. Die gewünschte Korngröße von 2-11 µm wird durch Sedimentieren einer Fraktion <50 µm in Aceton nach einer Vorschrift zur Isolierung von Tonmineralen Gewonnen (Zimmerman, 1967). Der zeitliche Aufwand für die Probenvorbereitung beträgt ca. 1/3 der gesamten Datierung.

Ein Gesamtfehler zwischen 5 und 10% (bezogen auf das absolute Alter in Jahren) ist erreichbar, sofern sich eine TL-Signalhöhe von mindestens 100 Impulsen/sec messen läßt. Geringere Signalhöhen lassen

den Fehler der akkumulierten Dosis stark anwachsen, was zur Vergrößerung des Datierungsfehlers führt.

### b. Quarz-Grobkornmethode

Soll umgekehrt zum geschilderten Verfahren der Anteil der Strahlung geringer Reichweite (vornehmlich Alpha-Strahlung) ausgeschlossen werden, was meßtechnisch zu bevorzugen wäre, so ist von einer größeren Kornfraktion auszugehen, wobei vor allem der als Magerung im Backstein vorhandene Quarz heranzuziehen ist. Die Eindringtiefe von Alpha-Teilchen in Quarz übersteigt aufgrund der Tiefenschwächung kaum mehr als 20 µm. Ätzt man nun eine Rinde dieser Stärke von der Quarzoberfläche mittels Flußsäure ab, so ist damit die Alpha-Dosis und ein geringer Anteil der Beta-Dosis beseitigt, Messung und Rechnung werden dadurch vereinfacht (Fleming, 1970).

Auf einen potentiellen Fehler soll jedoch hier hingewiesen werden. Die Ätzreaktion verläuft nicht gleichmäßig; aufgrund von kristallinen Vorzugsrichtungen im Mineral Quarz variiert die Stärke der abgeätzten Rinde rund um ein Korn beträchtlich und kann somit Fehler bei der Berechnung der verbliebenen Dosis verursachen.

Als experimentell nachteilig wirkt sich allerdings die erschwerte Wärmeübertragung im größeren Korn aus, die eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Einzelproben untereinander zur Folge hat. Diese ist durch Normierung zu verbessern, nicht zu beseitigen. Aus der größeren Streubreite der Einzelmeßwerte folgt zwangsläufig ein größerer Fehler für die akkumulierte Dosis, daraus allerdings wegen des Wegfalls zweier Meßgrößen nicht automatisch ein höherer Datierungsfehler.

Die Isolierung von Quarzkörnern aus einer Tonmatrix verlangt generell ein größeres Probenvolumen als die Feinkornmethode, insbesondere gilt das im Bereich der Backsteine. Der nutzbare Quarz-Grobkornanteil variiert regional sehr stark, in norddeutschen Backsteinen wurden Anteile zwischen 5-10%, im südlichen Brandenburg weniger als 0,5% festgestellt. Soll eine befriedigende Ausbeute an Grobkorn erhalten werden, muß von einer Masse von 200-300 g Rohmaterial ausgegangen werden.

Nach der oben geschilderten Probenvorbereitung durch Zerkleinerung schließt sich hier als zusätzlicher Schritt ein Ätzvorgang an. Dabei werden aus einer Siebfraction zwischen 50 µm und 2 mm mit 38% iger Flußsäure Quarzkörner isoliert, die anschließend erneut fraktioniert werden. Andere Minerale werden im Verlauf des Ätzvorganges aufgelöst. Zur Datierung werden Korngrößen zwischen 100-150 µm verwendet.

Für den Datierungsfehler der Quarz-Grobkornmethode werden in der Literatur Werte zwischen 5-10% genannt, nach eigenen Erfahrungen liegt der Datierungsfehler jedoch eher oberhalb von 10%, hervorgerufen insbesondere durch Probleme der Signalcharakteristik und durch Wärmeleitprobleme. Der höhere Aufwand bei der Probenvorbereitung wirkt sich also nicht positiv auf das Endergebnis aus.

### c. Differenzdatierungsmethode

Die Anforderungen der Bauhistoriker an die zeitliche Auflösung der TL-Methode werden in der Regel von vorhandenen Dokumenten zum Baugeschehen bestimmt. Häufig ergibt sich daraus die Notwendigkeit, nur um wenige Jahrzehnte auseinanderliegende Baudaten zu unterscheiden, was praktisch bedeutet, daß der oben genannte minimale Datierungsfehler weiter unterschritten werden müßte, soll die TL-Datierung aus der Sicht der Bauhistoriker erfolgreich sein. Um diesem Ziel näherzukommen, wurde die Differenzdatierungsmethode entwickelt. Die Tiefenschwächung der Beta-Strahlung in Quarz bildet die Grundidee dieser Methode.

Beta-Strahlung als vergleichsweise weiche Strahlung vermag größere Quarzkörner nicht gänzlich zu durchdringen, folglich wird nur ein Bruchteil der mit der Strahlung verbundenen Dosis im Korn deponiert. Der Betrag der deponierten Dosis hängt von der Korngröße ab (Mejdahl, 1979). Es liegt daher nahe, die akkumulierte Dosis für eine Vielzahl von Korngrößen zu bestimmen und als Funktion der Korngröße aufzutragen. Bei geeigneter Auftragung ergibt sich das Alter aus der Steigung der erhaltenen Geraden (s. Abb. 3). Voraussetzung hierfür sind u.a. korngößenabhängige Schwächungsfaktoren, mit denen die Dosisleistungen in Gl. 2 zu reduzieren sind, sowie ein erweiterter Eichbereich der radioaktiven Quelle (Goedicke, 1985).

Erfolgreich erprobt wurde dieses Verfahren, indem die im Quarz akkumulierte Dosis mit Hilfe des sogenannten *pre-dose* Effekts bestimmt wurde. Dieser nur am Quarz zu beobachtende Effekt kommt dadurch zustande, daß Quarz seine Empfindlichkeit gegenüber radioaktiver Strahlung nach jeder Dosierung und anschließendem Ausheizen erhöht. Die Benutzung dieses Effekts hat Vorteile gegenüber dem konventionellen Verfahren der Dosisbestimmung, indem nur das Mineral Quarz angesprochen und die Erscheinung des strahlungslosen Energieverlustes (*fading*) umgangen wird (Goedicke und Holst, 1993).

Grundbedingung für eine erfolgreiche Anwendung der Methode ist, daß auch Quarzkörner <500 µm zur Verfügung stehen müssen, um mindestens eine Korngrößendekade zu überdecken. Dieses ist nun aber gerade der kritische Punkt des Verfahrens, da selten Magerung in einem so weiten Kornbereich angetroffen wird. Die Regel ist, daß kaum größere Quarzteilchen als 600 µm in Backsteinen vorhanden sind. Es wird aus diesem Grunde verständlich, daß die Differenzdatierungsmethode die materialaufwendigste der drei TL-Techniken darstellt; mindestens 300 g Rohmaterial müssen zur Verfügung stehen und aufgearbeitet werden, um wenigstens einige Messungen an Korngrößen <600 µm durchführen zu können. Die Art der Probenvorbereitung gleicht derjenigen der Quarz-Grobkornmethode.

Der hohe Arbeitsaufwand zahlt sich in diesem Fall aus. Gemäß einer empirischen Fehlerrechnung

sind Datierungsfehler um 5% und darunter erzielbar, bemerkenswert aber ist vor allem die geringe Standardabweichung zwischen individuellen Datierungsversuchen.

### 4. Optisch Stimulierte Lumineszenz (OSL)

Für Material, bei dem die Löschung der geologischen Dosis nicht thermisch, sondern durch Ausbleichen im Sonnenlicht erfolgte, wird seit einigen Jahren die optisch stimulierte Lumineszenz empfohlen. Analog zum Löschprozess wird dabei zum Auslesen der akkumulierten Dosis Licht verwendet. Zwei Varianten sind zu unterscheiden: Besteht das zu datierende Material aus Feldspäten, so wird infrarotes Licht verwendet, handelt es sich um Quarz oder um ein Gemisch von Quarz plus Feldspat, so wird Licht aus dem grünen Bereich des Spektrums verwendet. Unterschiede zur TL-Datierung bestehen lediglich hinsichtlich der Auslesemethode für die akkumulierte Dosis, hinsichtlich aller anderen Parameter gilt unverändert Gl. 2 (Aitken, 1992).

Im Gegensatz zur TL ist aus OSL-Signalen keine Information über die Stabilität der Energiespeicherung zu entnehmen; u.a. aus diesem Grunde muß der thermischen Vorbehandlung, die alle Proben nach der Bestrahlung mit einer Dosis unterzogen werden müssen, besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden. Dieser Schritt kennzeichnet einen wesentlichen Unterschied zur Verfahrensweise in der TL-Datierung.

Wegen der leichter zu verarbeitenden Signalform (eine OSL-Kurve gleicht einer abfallenden Exponentialkurve, s. Abb. 4) erscheint es vorteilhaft, wenn die OSL auch auf archäologische, also gebrannte Materialien angewendet werden könnte. Nur wenige Versuche aus diesem Bereich sind bislang publiziert (Bøtter-Jensen und Duller, 1992; Mejdahl und Bøtter-Jensen, 1994). Aufgrund der polymineralischen Zusammensetzung kommt dabei vor allem grünes Licht zur Anwendung. Die Erfahrungen, die an Backsteinmaterial bislang gewonnen wurden, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Vorauszuschicken ist, daß die OSL-Kurven nach der von Aitken und Xie (1992) vorgeschlagenen Methode ausgewertet wurden, um dem Grundsatz "kein Signal ohne Dosis" zu genügen. Die mit grünem Licht erhaltenen OSL-Signale von Feinkorn- Proben mittelalterlicher Backsteine erwiesen sich für dieses Auswertverfahren als wesentlich zu gering. Als ebenfalls ungeeignet erwies sich 2000 Jahre altes archäologisches Scherbenmaterial, während sich an 5500 Jahre alten ägyptischen Scherben eine akkumulierte Dosis ermitteln ließ, die mit dem TL-Ergebnis übereinstimmte. Ursache des Versagens ist einerseits das gegenüber der TL-wesentlich ungünstigere Signal/Untergrund-Verhältnis, andererseits verläuft die unumgänglich notwendige Normierung auch sedimentierter, also im Prinzip untereinander ununterscheidbarer Proben mit OSL-Methoden nur mangelhaft und hinterläßt sehr stark

streuende Meßwerte. Die Folge sind extreme Fehler für die akkumulierten Dosen.

Günstiger sind die Signal/Untergrund-Verhältnisse für isolierte Quarz-Grobkorn-Proben. Hierbei gelingt es, bei geeigneten Vorheizbedingungen vorher verabreichte Dosen, die einem Alter von 600 Jahren entsprechen würden, mit einem Fehler von ca. 10% wiederzufinden. Jedoch gilt auch hier, daß der Fehler für die akkumulierten Dosen größer ist als derjenige, der beim thermischen Auslesen entstehen würde.

Der Substanzbedarf sowie der Aufwand bei der Probenvorbereitung bleiben zunächst unverändert. Da auch der Zeitbedarf nicht geringer ist, ist ein Vorteil der OSL-Methode bei der Datierung junger gebrannter Materialien noch nicht erkennbar. Die Bemühungen werden fortgesetzt.

### Arbeitsaufwand

Als zweifellos folgenreichste Neuerung auf dem Gebiet der Lumineszenz können die automatischen Auslesegeräte (TL-Reader) gelten, die seit etwa fünf

Jahren kommerziell angeboten werden. Durch sie wird der Zeitbedarf zur Messung der akkumulierten Dosis drastisch gesenkt, die Geschwindigkeit der Dosisbestimmung hat sich mindestens verdreifacht. Einige Verfahrensschritte, wie z. B. Normierungen sind erst mit Hilfe Automaten sinnvoll durchführbar. Besonders positiv wirken sich die instrumentellen Neuerungen auf die Differenzdatierungsmethode aus. War hierfür im Handbetrieb ein Monat zum Erzielen eines Datums erforderlich, so hat sich jetzt der Zeitbedarf auf etwa 20 h Handarbeit und 50 h Maschinenzeit reduziert. Dringend wünschenswert erscheint nur noch eine den Backstein-Datierungsproblemen angepasste Software.

Nicht mehr zu reduzieren ist die Handarbeit im Bereich der Probenvorbereitung. Wie bereits angedeutet, umfaßt dieser Bereich 30% des Gesamtaufwandes. Die restlichen 30% des Zeitbedarfs betreffen Messungen der Dosisleistung: Alpha-Zählung, Kaliumanalyse und Ortsdosismessung. Der gegenwärtige Stand der Meßtechnik erlaubt es, TL-Datierungen in der Bauforschung als echte Alternative zur Dendrochronologie oder C-14 Datierung anzusehen.

### LITERATUR

- |                    |  |
|--------------------|--|
| Aitken 1985        | M. J. Aitken, <i>Thermoluminescence Dating</i> . London  |
| Aitken 1992        | M. J. Aitken, <i>Optical Dating</i> . <i>Quaternary Science Reviews</i> 11, 127-131.   |
| Aitken 1972        | M. J. Aitken und J. C. Alldred, <i>The Assessment of Error Limits in Thermoluminescence Dating</i> . <i>Archaeometry</i> 14, 257-265.  |
| Aitken 1992        | M. J. Aitken und J. Xie, <i>Optical Dating Using Infrared Diodes: Young Samples</i> . <i>Quaternary Science Reviews</i> 11, 147-152.   |
| Bøtter-Jensen 1992 | L. Bøtter-Jensen und Duller, G. A. T. <i>A New System for Measuring Optically Stimulated Luminescence From Quartz Samples</i> . <i>Nucl. Tracks</i> 20, 549-553.   |
| Fleming 1970       | S. J. Fleming, <i>Thermoluminescent Dating: Refinement of the Quartz Inclusion Method</i> . <i>Archaeometry</i> 15, 13-30.   |
| Goedicke 1985      | C. Goedicke, <i>TL-Dating: A Novel Form of Differential Dating</i> . <i>Nuclear Tracks</i> 10, 811-816.  |
| Goedicke 1993      | C. Goedicke und J. C. Holst, <i>Thermolumineszenzdatierungen an Lübecker Backsteinbauten: Probleme und Entwicklungen</i> . In: R. Hammel (Hrsg.): <i>Häuser und Höfe in Lübeck 1; Wege zur Erforschung städtischer Häuser und Höfe</i> . Neumünster. |
| Goedicke 1985      | C. Goedicke, M. Kubelik und K. Slusallek, <i>Thermolumineszenzdatierungen in der Architekturgeschichte: Dargestellt an Hand von Villen im Veneto</i> . <i>Berliner Beiträge zur Archäometrie</i> 6, 1.185.   |
| Mejdahl 1979       | V. Mejdahl, <i>Thermoluminescence Dating: Beta-Dose Attenuation in Quartz Grains</i> . <i>Archaeometry</i> 21, 61-73.  |
| Mejdahl 1994       | V. Mejdahl und L. Bøtter-Jensen, <i>Luminescence Dating of Archaeological Materials Using Single Aliquot Techniques</i> . <i>Quaternary Geochronology</i> . Im Druck.  |
| Zimmerman 1967     | D. W. Zimmerman, <i>Thermoluminescence from Fine Grains from Pottery</i> . <i>Archaeometry</i> 10, 26-28.  |

### SAŽETAK

#### METODE U ZAŠTITI ARHITEKTONSKIH SPOMENIKA: TERMOLUMINISCENTNO DATIRANJE NA OPEKI

Posljednjih dvadeset godina termoluminiscencija dobiva sve važniju ulogu kao metoda datiranja arheoloških spomenika i ostataka. U članku se navode bitne crte njezinih fizikalnih osnova koje se s jedne strane temelje na svojstvu glinenih minerala da prime i sačuvaju energiju što se oslobađa kod radioaktivnog raspadanja,

a s druge na prisutnosti i spontanom raspadanju radioaktivnih elemenata u glini. Slijedi opis osnovnog postupka datiranja pomoću TL čija je zadaća odrediti cjelokupnu sačuvanu energiju te izmjeriti dozni učinak koji se može utvrditi iz koncentracije elemenata u tragovima.

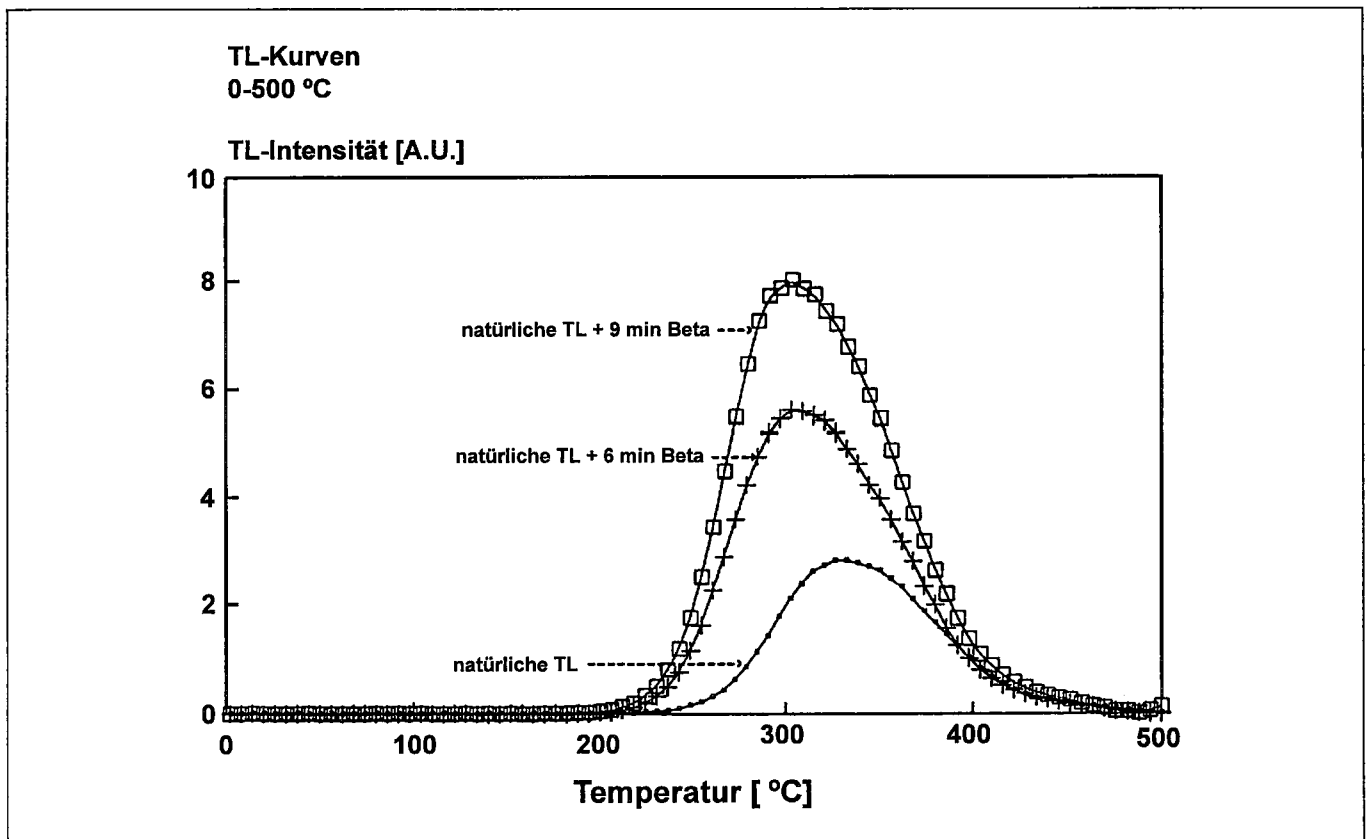


Abb. 1: Typische Thermolumineszenzkurven von Keramik. Aus der Schar der für eine Datierung notwendigen Kurven sind hier nur eine natürliche TL-Kurve und zwei weitere TL-Kurven gezeigt, die sich nach Bestrahlung der natürlich belassenen Probe mit einer Beta-Dosis ergeben.

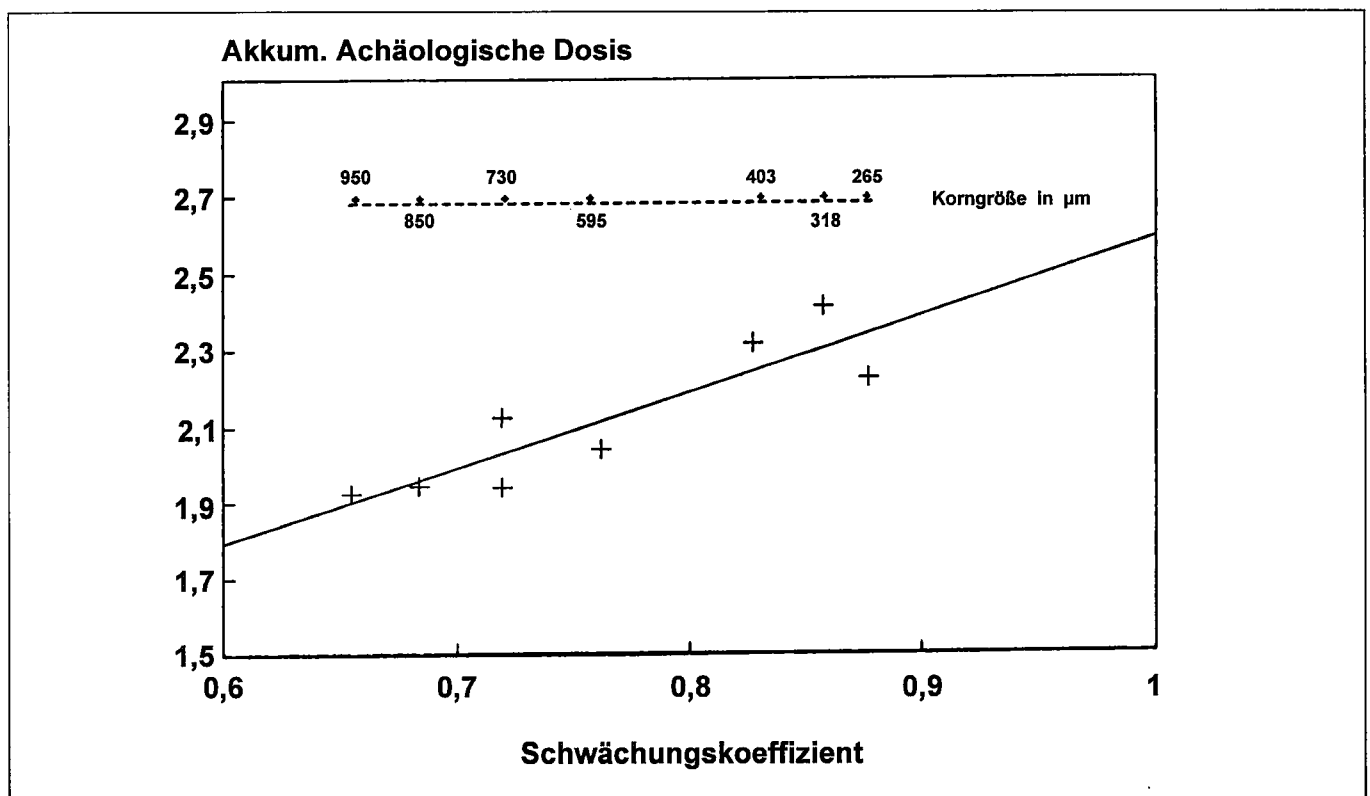


Abb. 2: Beispiel für das Auswertverfahren konventioneller TL-Datierungen: Die beiden Wachstumsgeraden "N+Beta" und "Beta" führen auf die Achsenabschnitte Q und I, die zusammengenommen die seit dem letzten Brand akkumulierte Dosis repräsentieren. Das Steigungsverhältnis zwischen der "N+Beta" und "N+Alpha"-Wachstumsgeraden gestattet die Berechnung des Empfindlichkeits-faktors a (s. S. 9).



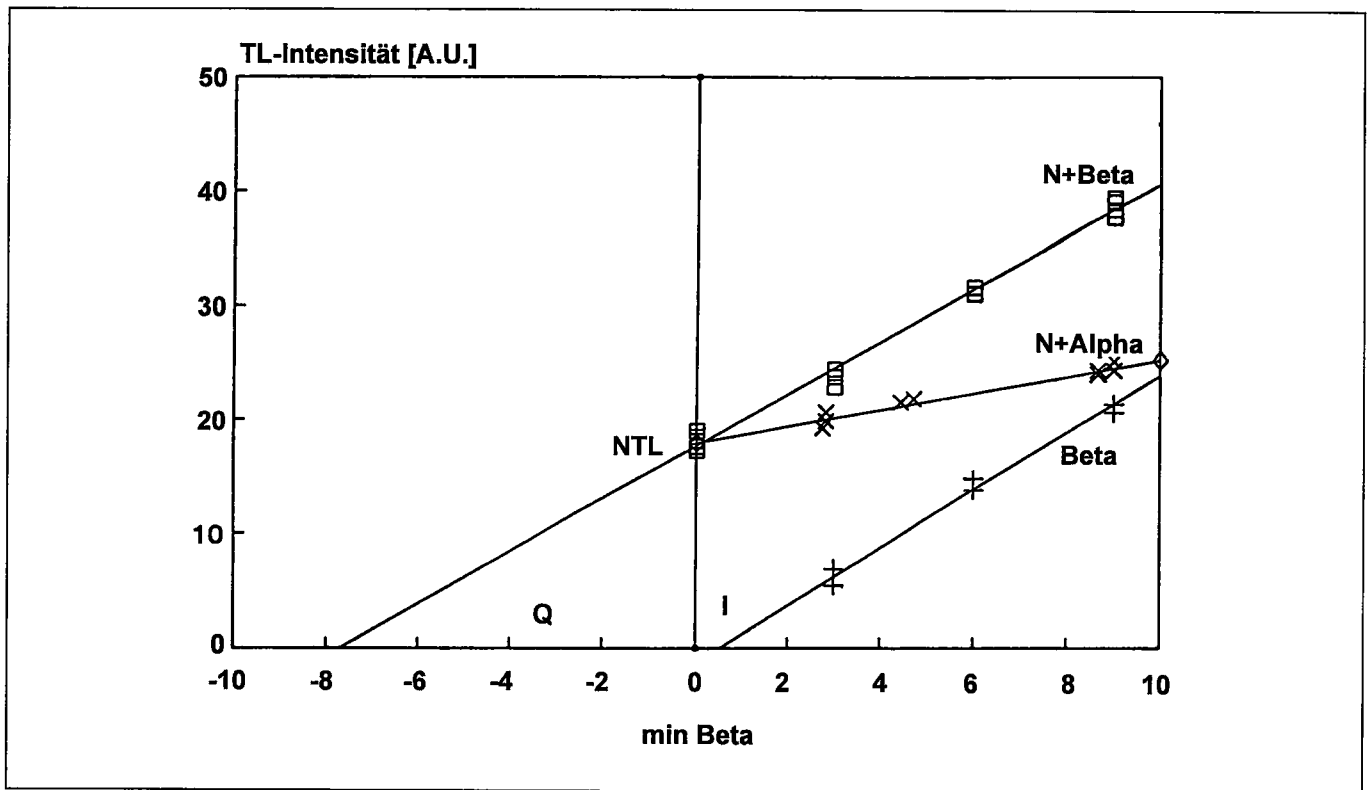


Abb. 3: Beispiel für die Altersbestimmung nach der Differenzdatierungsmethode. Aus der Auftragung der akkumulierten Dosis über einen kerngrößenabhängigen Schwächungskoeffizienten gelangt man direkt zum Alter.

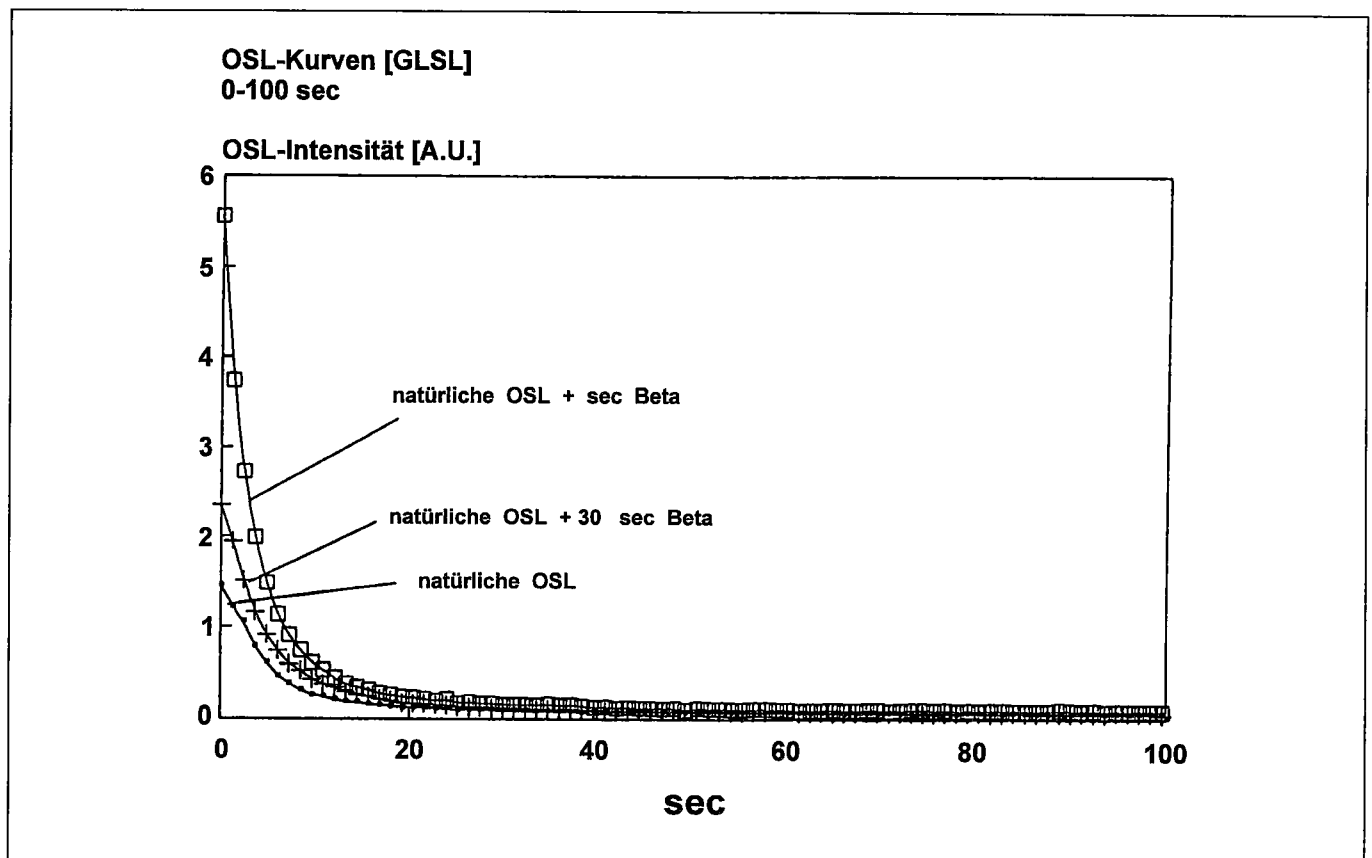


Abb. 4: OSL-Kurven von Quarz (Korngröße 160-200  $\mu\text{m}$ ), der aus einem mittelalterlichen Backstein isoliert wurde. In Anlehnung an das Thermolumineszenzverfahren (s. Abb. 2) werden auch in der OSL-Technik "N+Beta"-Wachstumsgeraden erzeugt, zwei entsprechende OSL+Beta Kurven sind abgebildet. Zum Auslesen des Signals wurde grünes Licht (GLSL) verwendet.

