

Radiolumineszenzspektroskopie und -dosimetrie an Feldspäten und synthetischen Luminophoren für die geochronometrische Anwendung

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr.rer.nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. (FH) Gunter Erfurt

geboren am 27. April 1973 in Karl-Marx-Stadt

Gutachter:

Prof.Dr.rer.nat.habil. Werner Stolz (Freiberg)

Prof.Dr.rer.nat.habil. Gunter Krautheim (Zwickau)

PD Dr.rer.nat.habil. Jens-Uwe Götze (Freiberg)

PD Dr.rer.nat.habil. Konrad Prokert (Dresden)

Tag der Verleihung: 17. Oktober 2003

„Das ist es, was die Menschen tun: sie nehmen an, dass Dinge stimmen, weil irgendeine Autorität es ihnen gesagt hat und weil andere auch sagen, dass es stimmt.

Ob es aber wirklich stimmt, ob die Dinge sind, wie wir glauben, das wissen die meisten Menschen überhaupt nicht.“

aus dem Roman „Passionsfrucht“ von Karel G. van Loon

Danke!

Danke Nach dem nun alle Anstrengungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur noch in der Erinnerung meinen Geist plagen, möchte ich allen herzlich danken, die am Entstehen und am Erfolg dieser Dissertation Anteil haben.

Der ehemalige Institutsdirektor des Instituts für Angewandte Physik an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Herr Professor Dr. habil. Werner Stolz, sowie der damalige Dekan des Fachbereichs Physikalische Technik/Informatik an meiner „Heimat“-Fachhochschule Zwickau, Herr Professor Dr. habil. Gunter Krauthelm, haben seinerzeit 1998 bzw. 1999 in den zuständigen Gremien der Technischen Universität Bergakademie Freiberg bzw. der Fachhochschule Zwickau den für Absolventen von Fachhochschulen eher schwierigen Zugang zur kooperativen Promotion überhaupt erst ermöglicht. Herr Professor Stolz war trotz seiner Versetzung in den Ruhestand im Jahr 2000 bereit, die Betreuung der Arbeit zu übernehmen. Gleichfalls danke ich Herrn Professor Krauthelm für seine Bereitschaft zur Betreuung der Arbeit von Seiten der Fachhochschule Zwickau und darüber hinaus für seine physikalischen und methodischen Hinweise und kritischen Fragestellungen im Zusammenhang mit der Arbeit.

Ohne die Einwerbung von Drittmitteln über das BMBF-Projekt „Radiolumineszenz in der Archäochronometrie und Geoarchäologie“ durch Herrn Dr. Matthias R. Krbetschek von der Forschungsstelle Geochronologie Quartär der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig am Institut für Angewandte Physik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg wäre aus finanzieller Sicht diese Dissertation unmöglich gewesen. Ihm gebührt auch mein herzlicher Dank für die zahllosen richtungsweisenden Ratschläge und für den uneingeschränkten Zugriff auf seine vielfältigen Erfahrungen im Bereich der Lumineszenzdatierung und -messtechnik.

Den Herren Professor Dr. habil. Ortwin Brede und Jürgen Jäschke von der „Interdisziplinären Arbeitsgruppe zeitaufgelöste Spektroskopie“ an der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig danke ich für die Möglichkeit und die Unterstützung von Messungen am Elektronenbeschleuniger der Arbeitsgruppe.

Der Arbeitsgruppe um Herrn Professor Dr. habil. Ulrich Radtke vom Geographischen Institut der Universität zu Köln gilt mein Dank für die Bereitstellung zahlreicher vergleichsdatierter Proben und insbesondere die gute Zusammenarbeit mit Frau Alexandra Hilgers und Herrn Dr. Frank Preusser.

Herr Professor Dr. Ferando Fermi vom Dipartimento di Fisica der Università Degli Studi Parma, Italien hat den Erfolg dieser Arbeit mit der Bereitstellung Blei-dotierter Kaliumchloridkristalle sehr unterstützt.

In der Schlussphase des Promotionsverfahrens mit Rigorosum und Verteidigung der Arbeit hat mich der Direktor des Instituts für Angewandte Physik, Herr Professor Dr. habil. Sepp Unterricker, sehr unterstützt. Das gilt auch für den Bereichsleiter Forschung und Entwicklung der Deutsche Solar AG, Herrn Dr. Armin Müller, der mir in meiner neuen Tätigkeit entsprechend den Rücken frei gehalten hat. Vielen Dank dafür!

Herrn Dr. Rainer Pintaske von der STEP Sensortechnik Pockau GmbH danke ich für die unproblematische Durchführung von γ -Bestrahlungen.

Herr Professor Dr. habil. Dieter Wolf vom Institut für Mineralogie an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg hat mit Hinweisen auf ältere russische Literatur die Aufklärung bestimmter physikalischer Fragestellungen sehr begünstigt.

Den Mitarbeitern des Instituts für Angewandte Physik sowie der Forschungsstelle Geochronologie Quartär der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg danke ich für die gute Arbeitsatmosphäre und für die Möglichkeit, über den wissenschaftlichen Tellerrand zu schauen. Insbesondere möchte ich die beiden Laborantinnen des Lumineszenzlabors, Frau Heidrun Naumann und Frau Ingrid Stein, erwähnen, die die filigrane Technik der Probenaufbereitung für die Lumineszenzdatierung meisterlich beherrschen und mir dadurch im Laufe dieser Promotion eine Menge Arbeit erspart haben. Herrn Dr. Detlev Degering danke ich für die vielen anregenden Gespräche zu den physikalischen Konzepten dieser Arbeit. Nichts funktioniert in der Experimentalphysik ohne gute Feinmechaniker, weswegen ich meine Anerkennung für die präzise Arbeit unseres Werkstattmeisters, Herrn Dietmar Emmrich und seiner Mitarbeiterin Frau Heidrun Püschel ausdrücken möchte. Die Organisation vieler Verwaltungsprobleme wurden mir durch die Sekretärin des Instituts für Angewandte Physik, Frau Pia Wolf, sowie durch Frau Renate Bauer und Frau Evelin Schöppe-Schütze von der Verwaltung der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig abgenommen.

Meinen Eltern und meiner Familie danke ich herzlich für ihre Unterstützung während meiner gesamten Studienzeit und speziell meinem Vater, Herrn Professor Dr. habil. Friedmar Erfurt, für die vielen Korrekturhinweise für diese Arbeit.

Die liebste Unterstützung habe ich gerade in der Schlussphase dieser Arbeit von meiner Anja und unserem kleinen Sohn Erik erhalten, die mich ganz und gar „unwissenschaftlich“ im rechten Moment von defekten Elektronen und anderen physikalischen „Nebensächlichkeiten“ befreit haben.

Danke!

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden grundsätzliche festkörperspektroskopische und dosimetrische Erkenntnisse zur Infrarot-Lumineszenz in Kalifeldspatmineralen vorgestellt. Diese Lumineszenz kann optisch und thermisch angeregt werden, wird aber primär während der Wechselwirkung der Minerale mit ionisierender Strahlung erzeugt (Infrarot-Radiofluoreszenz (IR-RF)). Dabei sind zwei Emissionen bei 865 nm bzw. 910 nm messbar. Aus Erkenntnissen über die IR-Lumineszenz an Blei-dotierten Kaliumchloridkristallen (KCl:Pb) ist bekannt, dass monovalente Pb^+ -Ionen beide Emissionen hervorrufen. Pb^+ entsteht während der Bestrahlung der Proben von KCl:Pb und Kalifeldspatproben mit ionisierender Bestrahlung durch Elektroneneinfang aus Pb^{2+} . Durch die UV-Anregung der IR-Lumineszenz der Pb^+ -Ionen (Infrarot-Photolumineszenz (IR-PL)) kann die Gegenläufigkeit der Zu- bzw. Abnahme der Konzentrationen an Pb^+ -Ionen bzw. über die Messung der IR-RF der Pb^{2+} -Ionen nachgewiesen werden. Dieser Prozess ist durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen <570 nm umkehrbar, was die optische „Bleichbarkeit“ der IR-RF erklärt. All diese Eigenschaften begünstigen eine Nutzung dieses Lumineszenzphänomens für die Fixierung des letzten Belichtungszeitpunktes quartärer klastischer Sedimente. Die Präzision einer solchen Datierungsmethode wird stark von der Präzision der Kalibrierung der Laborquellen zur Regenerierung der natürlich absorbierten Energiedosen bestimmt. Daher wurde als wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit die Eignung des synthetischen Thermolumineszenz-Dosimeters $Al_2O_3:C$ als Sondendosimeter gemäß der Bragg-Gray-Hohlraumtheorie bewiesen und ein entsprechendes Kalibrierungsverfahren mit sehr geringen Fehlern entwickelt. Die Resultate dieser Arbeit führten zur Entwicklung eines robusten und physikalisch begründeten geochronometrischen Lumineszenzdosimetrierfahrens zur Datierung quartärer Sedimente im Altersbereich zwischen 15000 Jahren und ca. 250000 Jahren.

Inhaltsverzeichnis

1	Zielstellung und Einführung	1
1.1	Zielstellung der Arbeit	1
1.2	Allgemeines zur Lumineszenz	3
1.3	Lumineszenzanregung durch ionisierende Strahlung	4
1.3.1	Radiolumineszenzdosimetrie	5
1.3.2	Forschungsstand zur Radiolumineszenz	10
2	Radiolumineszenzmesstechnik	17
2.1	Stand der Technik	17
2.2	CCD-Spektrometersystem	18
2.3	Automatisiertes Lumineszenzlesegerät	20
2.3.1	Systemkonzeption und Bauelemente	20
2.3.2	Messtechnische Hinweise	25
3	Quellenkalibrierung und Dosimetrie	27
3.1	Prinzipien der Beta- und Elektronendosimetrie	27
3.2	Kalibrierungen mit synthetischen Dosimetermaterialien	30
3.2.1	Physikalischer Hintergrund	30
3.2.2	Dosimetrische Methoden in der Lumineszenzdatierung	30
3.2.3	Untersuchung der Radiofluoreszenz synthetischer Dosimetermaterialien	33
3.3	Ermittlung der Dosisleistung der β -Laborquellen mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$	40
3.3.1	Materialeigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (TLD500)	40
3.3.2	Kalibrierungsprotokoll und dosimetrische Einflussparameter	43
3.3.3	Ergebnisse der Kalibrierung	48
3.4	Diskussion	49

4	Radiolumineszenz an Kalifeldspäten	51
4.1	Defektstrukturelle Untersuchungen zur IR-Lumineszenz von Kalifeldspäten	51
4.1.1	Forschungsstand	51
4.1.2	Spektrale Untersuchung der IR-Radiofluoreszenz >900 nm	52
4.1.3	Zeitaufgelöste Elektronenbeschleuniger-Messungen der Radio-phosphoreszenz an Kalifeldspäten	54
4.1.4	Modellsubstanz Kaliumchlorid KCl:Pb zur spektralen und dosi-metrischen Beschreibung der IR-RF in Kalifeldspäten	60
4.1.5	Optisches Anregungsverhalten der Kalifeldspäte	65
4.2	Dosimetrische Untersuchungen zur Radiofluoreszenz an Kalifeldspäten	69
4.2.1	Dosisabhängigkeit der Infrarot-Radiofluoreszenz	70
4.2.2	Änderung der Lumineszenzempfindlichkeit bei Mehrfachbestrah-lungen	79
4.2.3	Thermische Stabilität der Radiofluoreszenz	80
4.2.4	Signaldynamik der IR-RF und Erfassungsgrenzen	84
4.3	Diskussion	86
5	Anpassung der IR-RF-Datierungsmethode und Anwendungsbeispiele	89
5.1	Datierungsmethodik der IR-Radiofluoreszenz	89
5.1.1	Datierungsprotokoll „IRSAR“	89
5.2	Datierungsbeispiele und Vergleiche mit unabhängiger Alterskontrolle	92
5.2.1	Finow F1 und F4	92
5.2.2	Mainz-Gonsenheim MG1 und MG2	93
5.2.3	Gossau GOS4	93
5.2.4	Hurlach HURL1	94
5.2.5	Übersicht aller IR-RF-Alter sowie der Vergleichsdatierungen	94
5.3	Übersicht aller Datierungsergebnisse	95
5.3.1	Vergleich Bleichungs-/natürliches Signal vs. Paläodosis	97
5.4	Diskussion	98
6	Zusammenfassung	101

Literaturverzeichnis	103
Abbildungsverzeichnis	122
Tabellenverzeichnis	123
A Anhang I	125
A.1 Lumineszenzdefekte in Feldspäten	125
A.2 Ergebnisse der Spurenanalytik mittels ICP-MS	126
B Anhang II	127
B.1 Probenbeschreibungen	127
B.1.1 Festgesteine (Mineralogische Sammlung der TU Bergakademie Freiberg)	127
B.1.2 IR-RF-Datierungsproben aus Kapitel 5	129

1

Zielstellung und Einführung

1.1 Zielstellung der Arbeit

Seit Daniels u. a. (1953) in ihrem Pionierwerk die Eignung der Thermolumineszenzeigenschaften bestimmter Minerale für die Altersbestimmung von Keramikartefakten gezeigt haben, werden Lumineszenzdatierungsmethoden an Quarzen und Feldspäten zur zeitlichen Fixierung von Ereignissen in der Archäologie, der Quartärgeologie, Geographie, Paläoklimatologie und verwandten Bereichen erfolgreich angewendet. In den letzten Jahren ist sehr viel Dynamik in die Wissenschaft der Lumineszenzdatierung sowie ihre Anwendungen gekommen, da im Zuge verbesserter Messtechnik die Einsicht in die sehr komplexen Zusammenhänge der Lumineszenzphysik und der strahlungsdosimetrischen Eigenschaften der Minerale zugenommen hat. Diese Entwicklung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Verbesserung der Präzision und Richtigkeit der verwendeten Methoden der Lumineszenzdatierung (Clarke u. a., 1999). So wird heute für die Datierung quartärer Sedimente in den meisten Fällen die diskrete optische Lumineszenzanregung der dosimetrisch geeigneten Defektzustände in Quarz und Feldspat genutzt (siehe Aitken, 1998). Mittlerweile können mit speziellen Laser-Messsystemen Datierungen sowie spektroskopische Messungen an einzelnen Mineralkörnchen durchgeführt werden (McCoy u. a., 2000).

Die Lumineszenzdatierung hat im Zusammenhang mit der Aufklärung des quartären Paläoklimas der Erde große Bedeutung erlangt. Das Quartär als jüngster und gegenwärtiger Abschnitt der Erdgeschichte umfasst die letzten 1,8 Millionen Jahre. Vor dem Hintergrund der derzeitigen anthropologisch beeinflussten globalen Erwärmung ist die Prognose der künftigen Klimaentwicklung anhand der quartären Kalt- und Warmzeitzyklen notwendig. Mit Lumineszenzmethoden lassen sich Sedimentationszeitpunkte als Folge von Kalt- und Warmzeitzyklen bis max. 130000 Jahre bestimmen. Holozäne sowie spätpleistozäne Bildungen können auch mit der Radio-Kohlenstoffmethode datiert werden. Hierbei ist jedoch die Existenz organischer Begleitfunde in den Sedimenten notwendig. Stratigraphische Probleme („Altholzeffekt“) sowie das Fehlen einer Alterskorrektur für den

Bereich älter 20000 Jahre führen jedoch zu Datierungsproblemen.

Die vorliegende Dissertation baut auf der Arbeit von Trautmann (1999) auf, in der ein Verfahren zur Altersbestimmung von quartären Sedimentbildungen vorgestellt wurde, welches entscheidende Vorteile gegenüber herkömmlichen Lumineszenzdatierungsmethoden hat. Grundlage dieses Verfahrens ist eine nur in bestimmten Kalifeldspäten auftretende infrarote Radiofluoreszenzemission bei ca. 865 nm, die während der Wechselwirkung der Minerale mit ionisierender Strahlung angeregt wird. Der entscheidende Aspekt liegt bei der Anwendbarkeit für die Datierung von Sedimentbildungen älter als 130000 Jahre. Für diesen Altersbereich existiert derzeit keine andere vielseitig anwendbare, zuverlässige Datierungsmethode. Zum Abschluss der Arbeiten durch Trautmann (2000) konnten einige wesentliche Fragestellungen noch nicht ausreichend aufgeklärt werden, so z.B. die thermische Stabilität der Lumineszenzsignale und damit die obere Altersbestimmungsgrenze der Methode.

Innerhalb eines zwischen 1999 und 2003 durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Projektes „Radiolumineszenz in der Archäochronometrie und Geoarchäologie“ soll diese neuentwickelte Infrarot-Radiofluoreszenz-Methode (IR-RF) an Kalifeldspat zu einem zuverlässigen Datierungswerkzeug weiter entwickelt werden. Die Quartärforschung hat ein Interesse an zuverlässigen Datierungsmethoden zur Fixierung von Sedimentbildungen in diesem Altersbereich, da die zeitlichen Abfolgen vieler Kalt- und Warmzeitzyklen von Sedimentbildungen älter als 130000 Jahre völlig unklar sind. Neben der reinen quartärgeologischen Wissensfindung, reflektieren diese Fragestellungen in archäologische und paläoklimatologische Bereiche. In diese Zeitspanne fällt die Ansiedelung des Menschen in Mitteleuropa, und viele prähistorische Artefakte, die als Begleitfunde in entsprechenden Sedimentschichtungen auftreten, können bisher nicht sicher datiert werden. In der Diskussion um das Paläoklima wird die IR-RF-Datierungsmethode voraussichtlich eine enorme Bedeutung erlangen, um über die Datierung von Sedimentbildungen Aussagen zum Paläoklima machen zu können.

An erster Stelle steht die Entwicklung eines völlig neuartigen Radiolumineszenz-Lesegerätes, das möglichst vollautomatisch und mit großem Probendurchsatz eine messtechnische Entlastung schafft. Dieses Gerät soll vielseitig einsetzbar sein und Grundlagenuntersuchungen an verschiedenen Luminophoren zulassen.

Ein solcher Neubau geht einher mit genauen dosimetrischen Untersuchungen zur Kalibrierung der verwendeten Elektronen- bzw. Beta-Strahlungsquellen. Der Quellenkalibrierung und mikrodosimetrischen Fragestellungen werden zumindest bei Anwendern der Lumineszenzdatierungsmethoden weltweit nicht immer die nötige Beachtung geschenkt. Darüber hinaus ist eine Radiofluoreszenz-Quellenkalibrierung mit Quarz oder Feldspat unmöglich bzw. schwierig und nicht mit der notwendigen Präzision durchführbar (Trautmann, 1999). Deswegen soll eine Methode erarbeitet werden, die es zulässt, ein geeignetes synthetisches Material (z.B. TL- bzw. OSL-Dosimeter aus der Personendosimetrie) zur Kalibrierung der Energiedosisleistung heran zu ziehen. Verschiedene Materialien sind zu untersuchen, um ein Dosimeter mit den günstigsten Eigenschaften zu finden. Das beinhaltet Fragen der Strahlungswechselwirkung mit dem Dosimeter wie auch Zusammenhänge zwischen Energiedosisabsorption und Lumineszenzausbeute. Fragen der Energieabhängigkeit der Lumineszenzausbeute und des Dosisaufbaus werden diskutiert.

Feldspäte sind strukturell sehr komplexe Kristalle. Die Möglichkeiten der Zuordnung

von Defekten zu bestimmten Lumineszenzerscheinungen sind sehr begrenzt. Mit der bisher erfolgten Modellierung der Ladungsträgerkinetik konnten viele Effekte erklärt werden. Neben Möglichkeiten der Defektcharakterisierung der IR-RF sollen ungeklärte physikalische Fragestellungen aufgezeigt bzw. beantwortet werden sowie mit den Modellvorstellungen verglichen und diese ggf. angepasst werden. Dazu gehören Probleme der thermischen Stabilität der IR-RF-Signale und bisher nicht interpretierbare Signalanstiege im Temperaturbereich der Raumtemperatur bis 150°C, sogenannte „Sensitivitätsänderungen“ bei Mehrfachbestrahlung, Untersuchungen zur thermischen und optischen IR-Lumineszenzanregung sowie Fragen der Gleichgewichtsbedingungen zwischen den verschiedenen Ladungsträgerübergängen in Feldspäten während der Bestrahlung. Für eine sichere Datierungsmethodik sind Ober- und Untergrenzen des bestimm- baren Altersbereiches zu ermitteln.

Vergleichsdatierte Sedimentproben sollen die Anwendbarkeit der IR-Radiofluoreszenz Datierungsmethode als Altersbestimmungsverfahren beweisen.

1.2 Allgemeines zur Lumineszenz

Die Lumineszenz (lat. \sim „kaltes Licht“) ist ein Phänomen, für das die Menschheit schon seit geraumer Zeit Interesse zeigt. Antike Überlieferungen um 340 v.u.Z. von *Theophrast*, einem Schüler von *Plato* und *Aristoteles*, Berichte von *Galileo Galilei* und *Robert Boyle* aus den Jahren 1612 bzw. 1663 lassen das frühzeitige Interesse an dieser Erscheinung erahnen. Der mittelalterliche Alchimist *Henning Brandt* synthetisierte 1669 auf der Suche nach dem „Stein der Weisen“ bläulich leuchtenden Phosphor, dessen langanhaltende Lumineszenz schliesslich den Begriff *Phosphoreszenz* prägte. Die Lumineszenz des Minerals Kalziumfluorit (CaF_2), welche nur während der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht beobachtet wird, führte zur Einführung des Synonyms *Fluoreszenz* für kurzlebige Lumineszenzerscheinungen (Steffen, 2000).

Diese Phänomenologie kann heute durch die Beschreibungsmöglichkeiten der Quantentheorie ersetzt werden. Lumineszenz bildet hierbei den Überbegriff für alle Leuchterscheinungen von Materie, die bei Temperaturen weit unterhalb des Auftretens thermischer Emissionen (Planck'sche Strahlung) beobachtet werden. Verantwortlich für diese Erscheinung sind strahlende Relaxationen von Ladungsträgern in Atomen, Ionen und Molekülen von angeregten Quantenzuständen. Fluoreszenz ist hierbei ein Lumineszenzprozess, bei dem während der Relaxation keine Änderung der Spinquantenzahl auftritt ($\Delta S = 0$). Dem entsprechend ändert sich die Spinquantenzahl bei Phosphoreszenzprozessen. Fluoreszenz und Phosphoreszenz unterscheiden sich also nur durch die elektronische Natur der Ausgangszustände der für die Emissionen verantwortlichen Atome, Ionen oder Moleküle (Singulett- oder Triplettanregungszustand). Zusätzlich auftretende Spin-Bahn-Kopplungen bei schweren Elementen komplizieren diese strikte Auswahlregel. Zwischen Anregung und strahlender Relaxation liegen mindestens 10^{-9} s, was wiederum eine Abgrenzung insbesondere der Fluoreszenz von Streuerscheinungen und dem Čerenkov-Effekt ($\tau = 10^{-14}$ s) zulässt (Riehl, 1971). Die quantenmechanische Deutung der Lumineszenzentstehung in realen Kristallstrukturen benötigt ganz exakt

die genaue Kenntnis aller Bestandteile des Kristalls sowie deren lumineszenzphysikalische Auswirkungen. Das kann bei der Lumineszenzspektroskopie an natürlichen Mineralen nur selten vorausgesetzt werden. Zum Beispiel ist der Einfluss des Umgebungsgitters auf die Lumineszenzeigenschaften von Ionen mit s^2 -Konfiguration (z.B. Tl^+ , Pb^{2+}) drastisch und leider wenig verstanden (Blasse und Grabmeier, 1994). Einen Überblick über bekannte lumineszenzerzeugende Defekte geben für natürliche Dosimeter Marfunin (1979a); Speit und Lehmann (1982); Krbetschek u. a. (1997) und Pagel u. a. (1999) sowie für synthetische Luminophore Vij (1993) und Kitai (1993).

Defektzustände in Festkörpern können intrinsische und extrinsische Ursachen haben. Das Defektinventar eines Halbleiters oder synthetischen Luminophors kann durch eine gezielte Dotierung beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu lässt die Defektcharakterisierung bei natürlichen Mineralen nur schwer verallgemeinerbare Schlussfolgerungen zu. Ursachen hierfür sind, wie im Fall der Feldspatgruppe in Smith und Brown (1987) gezeigt, die meist stark verschiedenen chemischen Bedingungen sowie physikalischen Zustandsgrößen wie Druck und Temperatur während der Mineralgenese.

1.3 Lumineszenzanregung in kristallinen Festkörpern durch Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung

Lumineszenzerscheinungen werden bezüglich der Ursache ihrer Primärenergieanregungen begrifflich bestimmt. Physikalische Zuordnungen anderer als in dieser Arbeit untersuchten Lumineszenzarten werden in der Literatur angegeben (z.B. Weißmantel und Hamann, 1995). Weiterhin sei für festkörpertheoretische und lumineszenzspektroskopische Grundlagen bzw. mineralogische Aspekte der Lumineszenz auf Riehl (1971); Marfunin (1979b); Kitai (1993); Schmidt (1994); Blasse und Grabmeier (1994); Chen und McKeever (1997) und Steffen (2000) verwiesen.

Setzt man dielektrische und halbleitende Festkörper ionisierender Strahlung aus, können verschiedene Strahlenschäden hervorgerufen werden. Eine wichtige Art stellen Elektron-Loch-Umverteilungen an Kristalldefekten dar, welche besonders gut in synthetischen Kristallen mit gezielter Dotierung charakterisierbar sind. Zum Beispiel findet unter der Einwirkung von ionisierender Strahlung bei $Al_2O_3:Cr$ (Rubin) eine teilweise Konversion des Cr^{3+} zu Cr^{2+} und Cr^{4+} durch Loch- bzw. Elektroneneinfang statt (Dupny, 1975). Elektronen, die nicht mehr an Gitterbausteine bzw. Defekte gebunden sind und dadurch freie Beweglichkeit im Kristallverband erlangt haben, werden bestrebt sein, in die Ausgangszustände (Grundzustände) zu rekombinieren. Erlaubte Ladungsträgerübergänge sind paritätisch festgelegt. Rekombinationen können mit der Emission von Lumineszenzlicht verbunden sein bzw. strahlungslos¹ erfolgen (Blasse und Grabmeier, 1994).

¹Bei der Rekombination von Elektronen des Leitungsbandes mit Defektelektronen muss nicht nur der Energie- sondern auch der Impulserhaltungssatz erfüllt sein. Da Lichtquanten relativ zu ihrer Energie nur einen sehr kleinen Impuls haben, wird der Impulsübertrag über das Gitter und damit strahlungslos erfolgen. Der Anteil strahlungsloser Übergänge ist bei Festkörpern deswegen stets höher als der strahlender Relaxationen.

Wenn Ladungsträger eines geeigneten Materials als Folge von Wechselwirkungsmechanismen mit ionisierender Strahlung (α, β, γ , Röntgen, Protonen, schwere Ionen u.a.) in angeregte Energiezustände gelangen und anschliessend unter der Emission von Photonen in ihre Grundzustände relaxieren, wird die Gesamtheit dieser Ereignisse als *Radiolumineszenz* bezeichnet. Die quantenmechanischen Eigenschaften der angeregten Zustände selbst, sowie die räumliche Anordnung ihrer Potentiale beeinflussen dabei die Möglichkeiten der Lichtemission als *Radiofluoreszenz* bzw. (unter Umständen sekundär angeregten) *Radiophosphoreszenz*².

Tatsächlich war es Becquerel (1899), der die ersten systematischen Untersuchungen zur Radiolumineszenz von Uranyl-salzen durchführte. Auch Rutherford (1911) verwendete zur Detektion der gestreuten α -Partikel in seinem berühmten Experiment radiofluoreszierendes ZnS. Mit diesem Material wurde auch die Bezeichnung *Szintillator* als Synonym für Materialien eingeführt, die spontane photonische Rekombinationen von Ladungsträgern während der Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung zeigen. Die Radiofluoreszenz von Szintillatoren findet seit Jahrzehnten ihre breite Anwendung in der Kernstrahlungsmesstechnik, wobei durch gezielte Zuchtbedingungen der Szintillatorkristalle, z.B. bei dem weit verbreiteten Natriumjodid NaI, erreicht wird, dass jedes erzeugte Elektron-Loch-Paar ein Lumineszenzergebnis hervorruft (Dupny, 1975).

1.3.1 Radiolumineszenzdosimetrie

Für dosimetrische Fragestellungen ist es häufig sinnvoll, Ladungsträgerübergänge bzw. die Ladungsträgerkinetik in den entsprechenden Medien nicht mehr über alle elektronische Zustände und möglichen Übergänge der zumeist komplexen Energiezustände einzelner Defekte darzustellen. Vielmehr beschreibt das Energiebändermodell von Randall und Wilkins (1945) die für die Dosimetrie notwendigen delokalisierten Übergänge (in bzw. aus dem Leitungsband, siehe Abb. 1, S. 6) und die instabilen bzw. metastabilen lokalen Übergänge (Tunnelübergänge, „Quenching“ etc., siehe Abb. 2, S. 9). Kinetische Modelle der Lumineszenzdosimetrie beschreiben das Gesamtverhalten des Systems mit den Kopplungseffekten aller wichtigen Ladungsträgerübergänge (Chen und McKeever, 1997).

Obwohl bei kristallinen Halbleitern prinzipiell möglich, eignen sich aufgrund der breiten Energiebandlücke ($E_G > 2,5$ eV) für die Lumineszenzdosimetrie nur dielektrische Kristalle. Wie bei Szintillatoren erzeugt die Anregung durch ionisierende Strahlung eine Ladungsträgerumverteilung an Kristalldefekten. Um eine akkumulierte Energiedosis in einem Material nachweisen zu können, müssen die während der Energieabsorption umverteilten Ladungsträger in der Lage sein, in einem metastabilen Energiezustand zu verweilen. Dies gilt sowohl für die lumineszenzerzeugenden Rekombinationszentren (*Aktivatoren*) als auch für die als *Elektronenhafterme* bezeichneten Defektzustände in der Nähe des Leitungsbandes.

Abb. 1 (S. 6) zeigt ein einfaches Randall-Wilkins-Energiebändermodell nach McKeever (1985). In der Nähe des Leitungsbandes (E_c) befindet sich ein Elektronenhafterm und in der Nähe des Valenzbandes (E_v) ein Aktivatorterm (Rekombinationszentrum). Am absoluten Temperaturnullpunkt ($T = 0$ K) sind alle Zustände unterhalb des Fermi-Niveaus E_F (liegt in Abhängigkeit der Fermi-Dirac-Verteilung $f(E) = 1/e^{(E-E_F)/kT} + 1$

²z.B. Thermolumineszenz und optisch stimulierte Lumineszenz

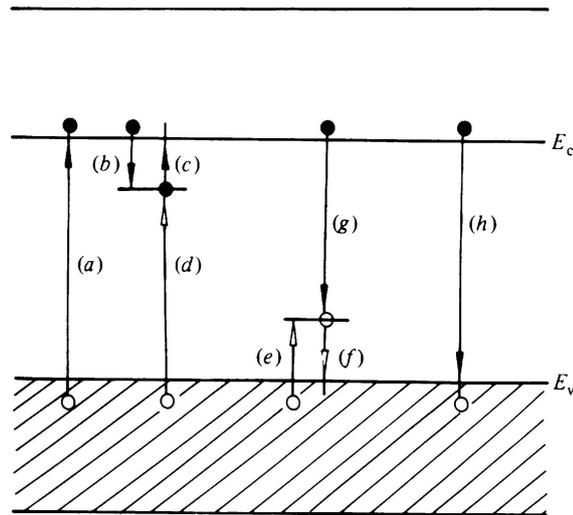


Abb. 1: Einfaches Energiebändermodell mit 2 Termen zur Beschreibung der Ladungsträgerübergänge an kristallinen Halbleitern und Isolatoren unter Einbeziehung des Valenz- und Leitungsbandes (nach McKeever (1985))

zwischen E_c und E_v) besetzt und darüber unbesetzt. Der Übergang (a) stellt den Weg eines Elektrons, z.B. angeregt durch externe Energiezufuhr vom Valenzband in das Leitungsband dar. Das Elektron (\bullet) ist damit im gesamten Kristallverband frei beweglich³, und im Valenzband bleibt ein Defektelektron (\circ) zurück. Folglich erzeugt eine solche Ionisation freie Elektron-Loch-Paare, die an den für die Dosimetrie wesentlichen lokalisierten Defektzentren metastabil gebunden werden können. Für Elektronen ist dieser Übergang in (b) und für Defektelektronen in (e) veranschaulicht. Die „gefangenen“ Ladungsträger können durch Energieabsorption aus den Potentialen ihrer Bindungen befreit werden und wieder freie Beweglichkeit im Kristall erlangen (Elektronen-Übergang (c) und Defektelektronen-Übergang (f)). Eine weitere Möglichkeit ist die Rekombination mit einem Ladungsträger entgegen gesetzten Vorzeichens, was *direkt* statt finden kann (h) bzw. *indirekt* an einem bereits gebundenen Ladungsträger (g). Sind die Übergänge (b,d,g) mit der Emission von Photonen verbunden, resultiert daraus ein Lumineszenzereignis. Während der direkte Übergang (h) stets photonisch erfolgt, geschieht die Energiedissipation bei indirekten Übergängen vorrangig über das Kristallgitter. Aus den räumlichen Anordnungen der Energieniveaus der beteiligten Grund- bzw. angeregten Zustände kann man diese Prozesse anschaulich in sogenannten zweidimensionalen *Ladungsträgertransfer*-Konfigurationsdiagrammen erklären (McKeever, 1985; Blasse und Grabmeier, 1994). Die räumliche Anordnung von Energieniveaus wird stark durch das Defektinventar beeinflusst, da jedes artfremde Atom an seinem Einbauort zu einer lokalen Störung des periodischen Gitterpotentials führt. Ausgehend von Abb. 1 beschreiben McKeever und Chen (1997) die Übergänge von Elektronen in das bzw. aus dem Leitungsband

³Aufenthaltszeit τ im Leitungsband proportional zur Dichte freier Ladungsträger und umgekehrt proportional zur temperaturabhängigen Rekombinationsrate

$$\begin{aligned}
(1.1) \quad \frac{dn_c}{dt} = & \int_{E_{Dn}}^{E_c} p_n(E) N(E) f(E) dE \\
& - n_c v_n \int_{E_{Dn}}^{E_c} \sigma_n(E) N(E) \{1 - f(E)\} dE \\
& - n_c v_n \int_{E_{Dp}}^{E_F} \sigma_{mn}(E) N(E) \{1 - f(E)\} dE
\end{aligned}$$

sowie analog von Defektelektronen aus dem Valenzband

$$\begin{aligned}
(1.2) \quad \frac{dn_v}{dt} = & \int_{E_v}^{E_{Dp}} p_p(E) N(E) f(E) dE \\
& - n_c v_p \int_{E_v}^{E_{Dp}} \sigma_p(E) N(E) \{1 - f(E)\} dE \\
& - n_c v_p \int_{E_{Dn}}^{E_F} \sigma_{np}(E) N(E) \{1 - f(E)\} dE
\end{aligned}$$

in Haftterme bzw. Rekombinationszentren ohne Einbeziehung von lokalen Übergängen. Dabei bedeuten die Integralgrenzen E_c bzw. E_v die Energie des Leitungsbandes bzw. die Energie des Valenzbandes sowie E_F die Fermi-Energie des Kristalls. E_{Dn} und E_{Dp} sind *Demarkationsenergien*, bei denen die Wahrscheinlichkeiten für den angeregten Übergang eines eingefangenen Ladungsträgers in das entsprechende delokalisierte Band (E_c , E_v) und auf der anderen Seite die angeregte Rekombination eines Ladungsträgers mit einer entgegen gesetzten Ladung gleich groß sind. Diese Annahme ist notwendig zur Unterscheidung von Haftstellen und Rekombinationszentren. $N(E)$ ist die Dichte der Energiezustandsfunktionen und $f(E)$ die sogenannte energieabhängige Besetzungsfunktion der in einem kristallinen Festkörper vorhandenen Ladungsträgerdefekte. Weiterhin sind n_c und n_v die Konzentrationen der entsprechenden freien Ladungsträger in den dazu gehörigen delokalisierten Bändern, v_n und v_p die thermischen Geschwindigkeiten der Elektronen bzw. Defektelektronen, p_p die Wahrscheinlichkeit für die „Befreiung“ eines Elektrons aus einem Haftterm (mit unmittelbarem Übergang in das Leitungsband) und σ_{np} sowie σ_p die Wirkungsquerschnitte des Einfangens von Ladungsträgern in Haftstellen bzw. Rekombinationszentren (σ_{mn} , σ_{np}).

Für die Darstellung konkreter Lumineszenzeffekte ist es häufig von Vorteil, die Gleichungssysteme 1.1 und 1.2 so zu vereinfachen, dass nur die Grundzustände der lokalisierten Energiezustände dargestellt werden. Man verwendet i.d.R. jeweils ein Energieniveau für Elektronenhafterme mit der Energie E_t (wobei $E_c > E_t > E_{Dn}$) und für Rekombinationszentren der Energie E (wobei $E_{Dp} > E > E_v$). Das Rekombinationszentrum

kann faktisch für photonische und phononische Übergänge zuständig sein, was meist mit zwei Termen dargestellt und in den abgeleiteten Differentialgleichungen separat behandelt wird. Damit vereinfachen sich die Terme aus Gln. 1.1 und 1.2 zu

$$(1.3) \quad \int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) f(E) dE \rightsquigarrow n$$

$$(1.4) \quad \int_{E_{Dn}}^{E_c} N(E) \{1 - f(E)\} dE \rightsquigarrow N - n$$

$$(1.5) \quad \int_{E_{Dp}}^{E_F} N(E) \{1 - f(E)\} dE \rightsquigarrow m$$

wobei n damit die Konzentration der Hafttermelektroden, $N - n$ die Konzentration unbesetzter Haftterme sowie m die Konzentration „verfügbarer“ Defektelektroden für Rekombinationen in den Aktivatortermen darstellt. Weiterhin ergeben sich die Übergangswahrscheinlichkeiten A_n und A_{mn} von Elektroden in Haftterme bzw. Rekombinationszentren als

$$(1.6) \quad \begin{aligned} A_n &= \nu_n \sigma_n (\text{Übergang } E_c \rightsquigarrow E_t) \\ A_{mn} &= \nu_n \sigma_{mn} (\text{Übergang } E_c \rightsquigarrow E). \end{aligned}$$

In der Abb. 2 sind mögliche Elektrodenübergänge gezeigt, die nicht über das Leitungsband erfolgen. Bei diesen sogenannten *lokalen* bzw. Intra-Band-Übergängen erlangen die entsprechenden Ladungsträger keine freie Beweglichkeit (*Delokalisierung*) im Kristallverband (siehe Abschnitt 1.3.2, S. 10).

Der Übergang (*i*) in Abb. 2 (S. 9) kann z.B. erfolgen, wenn die Energieniveaus A und B im gleichen Atom liegen. Ist dies nicht der Fall, kann ein Tunnelübergang trotzdem stattfinden, falls die verantwortlichen Defekte nahe bei einander liegen (wenige Vielfache der Gitterkonstante) (McKeever, 1985). Eine weitere Möglichkeit ist die Rekombination (*k*), bei der zuvor das Elektron aus dem Zustand C in den angeregten Zustand A (*j*) gelangen muss. Eine experimentelle Bestätigung bzw. Konsequenz dieser lokalen Übergänge ist das Ausbleiben von Leitfähigkeitserscheinungen⁴.

Für die Dosimetrie ist es nun wesentlich, wie lange ein Ladungsträger in einem metastabilen Term in der verbotenen Zone verweilen kann. Dies wird in der Gleichung 1.7 nach Arrhenius (1889) ausgedrückt,

$$(1.7) \quad p = \tau^{-1} = se^{-E_t/kT}$$

⁴TSC bzw. OSC \rightsquigarrow thermisch bzw. optisch angeregte Leitfähigkeit

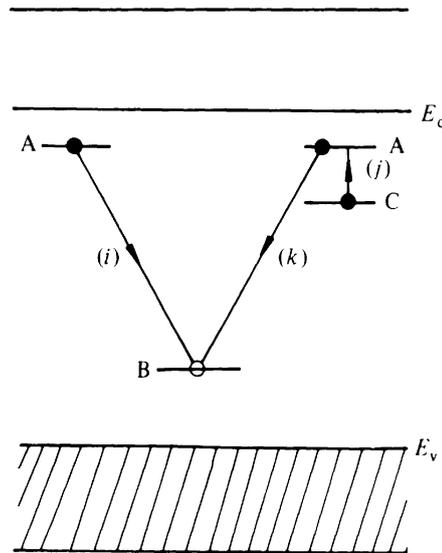


Abb. 2: Einfaches Energiebändermodell mit 3 Termen zur Beschreibung der Intra- oder lokalen Übergänge von Elektronen in kristallinen Halbleitern und Isolatoren (nach McKeever (1985))

wobei p (siehe auch jeweils erste Terme in Gln. 1.1, S. 7 und 1.2, S. 7) als Wahrscheinlichkeit der „Befreiung“ eines Elektrons aus einem Haftterm definiert ist. Die Verweildauer wird mit τ bezeichnet; weiterhin ist E_t die *Aktivierungsenergie* des Haftterms, k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur. Die Größe s entspricht einem sogenannten *Frequenzfaktor*, der als die Anzahl der Wechselwirkungen eines Elektrons mit dem umgebenden Kristallgitter interpretiert wird, multipliziert mit einem Faktor, welcher die Änderung der Entropie beim Übergang eines Elektrons in das Valenzband berücksichtigt (McKeever und Chen, 1997). Die Zustände der mit Elektronen und Defektelektronen besetzten metastabilen Energieniveaus sind nicht nur temperaturabhängig (siehe Gl. 1.7), sondern auch optisch an- bzw. abregbar. Dies ist von wesentlicher Bedeutung für dosimetrische Anwendungen, wie z.B. optisch stimulierte Personenlumineszenzdosimetrie oder auch für die optische „Bleichbarkeit“ quartärer Sedimentkörper als notwendige Grundlage der Lumineszenzdatierung (siehe unten). Für die physikalischen Hintergründe weiterer dosimetrisch bedeutsamer Aspekte wie *Fading*-Effekte u.a. sei auf die Literatur verwiesen (McKeever, 1985). Eine gute Zusammenfassung der Relaxationsprozesse in dielektrischen Medien findet man bei Becker u. a. (1996).

1.3.1.1 Strahlenschutz-Lumineszenzdosimetrie

Unter den dosimetrischen Verfahren der Radiolumineszenz stellt die als *Thermolumineszenz* bezeichnete thermische Anregung der Haftterm-Elektronen die bedeutendste Art dar (siehe Abb. 1 (S. 6) bzw. 2 (S. 9) \rightsquigarrow thermisch angeregter Übergang (c) bzw. (j) und photonische Rekombination (g) bzw. (k)). Seit Jahrzehnten findet dieses Verfahren Anwendung im Strahlenschutz. Derzeit bedeutsame Thermoluminophore sind das aufgrund seiner Gewebeäquivalenz für die Personendosimetrie sehr günstige LiF:Mg,Ti (TLD100) (siehe z.B. Reich, 1990) sowie das seit ca. 10 Jahren als Thermolumineszenzdosimeter verwendete Al₂O₃:C (TLD500) (Akselrod u. a., 1990; Akselrod und Kortov, 1990; Akselrod u. a., 1996). Jüngst wurde auch die optisch stimulierte Lumineszenz (OSL) dieses Materials untersucht (siehe Abb. 1 (S. 6) bzw. 2 (S. 9) \rightsquigarrow optisch angeregter Übergang (c) bzw. (j) und photonische Rekombination (g) bzw. (k)). Damit wurde erstmalig die

breite Anwendung eines OSL-Dosimeters in der Strahlenschutzdosimetrie ermöglicht. Dies stellt eine genauere und darüber hinaus zerstörungsfreie Messmethode („Lebenszeitdosimeter“) im Vergleich zu den TL-Verfahren dar (Akselrod u. a., 1998; Akselrod und McKeever, 1999). Weitere lumineszenzdosimetrisch interessante Materialien sind in Vij (1993) aufgeführt.

1.3.1.2 Lumineszenzdosimetrie als Altersbestimmungsmethode

Eine bedeutende Anwendung der Radiolumineszenzdosimetrie stellt die Datierung von quartärgeologischen Sedimentkörpern und archäologischen Artefakten dar. Dabei nutzt man die lumineszenzdosimetrischen Festkörpereigenschaften der in der Erdkruste weit verbreiteten Minerale Quarz und Feldspat. Herkömmliche Verfahren sind hierbei wieder die Thermolumineszenz (Aitken, 1985) und für die Sedimentdatierung seit ca. 10 Jahren auch in zunehmenden Maße optisch stimulierte Lumineszenz (Huntley u. a., 1985; Hütt u. a., 1988; Aitken, 1998). Bei der Altersbestimmung von Sedimenten wird der Zeitpunkt des letzten Belichtungsereignisses der betreffenden Minerale, z.B. durch äolischen bzw. fluviatilen Sedimenttransport (Ehlers, 1994; Thome, 1998) und bei keramischen Artefakten oder Vulkaniten, Meteoriten und prähistorischen Metallhüttenschlacken (Haustein u. a., 2003) der Zeitpunkt der letzten thermischen Behandlung datiert. Die in den Mineralen akkumulierte natürliche Strahlungsdosis D_e ergibt sich aus der Gesamtdosisleistung $\sum \dot{D}(t)$ der Probenumgebung während der Bestrahlungszeit t (Gl. 1.8). Die Indizes D_α , β , γ , i , k sind die Beiträge an der totalen Dosisleistung $\sum \dot{D}$ aus den α -, β -, γ -, mineralinternen und kosmischen Strahlungsanteilen.

$$\begin{aligned}
 D_e &= \int_0^t \sum \dot{D}(t) dt \\
 (1.8) \quad &= \int_0^t [\dot{D}_\alpha(t) + \dot{D}_\beta(t) + \dot{D}_\gamma(t) + \dot{D}_i(t) + \dot{D}_k(t)] dt
 \end{aligned}$$

Diese auch als *Paläodosis* bzw. *Äquivalenzdosis* bezeichnete Größe entspricht der Menge an Strahlungsenergie, die seit dem Einstellen des elektronischen Gleichgewichtszustandes durch optisches „Bleichen“ bzw. Wärmezufuhr akkumuliert wurde. Für die Altersbestimmung nimmt man an, dass die totale Dosisleistung $\sum \dot{D}$ aller Strahlungsquellen konstant ist. Unter dieser Annahme und aus Gl. 1.8 ergibt sich das Alter der Probe zu

$$(1.9) \quad t = \frac{D_e}{\sum \dot{D}} = \frac{D_e}{(\dot{D}_\alpha + \dot{D}_\beta + \dot{D}_\gamma + \dot{D}_i + \dot{D}_k)}.$$

Innerhalb der Lumineszenzdatierung werden diverse TL- und OSL-Techniken angewendet, die u.a. Wintle (1997) beschreibt.

1.3.2 Forschungsstand zur Radiolumineszenz insbesondere an Feldspäten in Spektroskopie und Dosimetrie

Prinzipiell sind defektspektroskopische Anwendungsmöglichkeiten von Lumineszenzanregungen mittels ionisierender Strahlung an Mineralen seit längerem bekannt. So

weiss man um die Nutzbarkeit der Radiolumineszenz zur Klassifizierung und Bewertung der Güte von Diamanten (Marfunin, 1979a).

Seit Mejdahl (1983) zeigen konnte, dass Feldspäte über günstige dosimetrische Eigenschaften verfügen, werden diese neben Quarz in der Altersbestimmung archäologischer Keramikartefakte sowie für die Datierung von Sedimentationszeitpunkten quartärer Sedimente genutzt. Feldspäte sind die in der Erdkruste am häufigsten vorhandenen Silikatminerale. Insgesamt ergibt diese Mineralgruppe einen Anteil von 50 Masse-% und ist wegen dieser Häufigkeit als natürliches Umgebungsstrahlungsdosimeter für die Datierung von quartären Sedimentationszeitpunkten prädestiniert. Verfahren der Thermolumineszenz (TL) sowie Datierungsmethoden mittels optisch stimulierter Lumineszenz (OSL) an Feldspäten wurden in ihren Grundprinzipien von Mejdahl (1985) sowie Hütt u. a. (1988) vorgestellt.

1.3.2.1 Kristallstruktur und -defekte der Feldspäte

Etwa 60% aller Feldspäte kommen in Magmatiten vor, 30% in Metamorphiten und der Rest findet sich in Sandsteinen und Konglomeraten. Chemisch sind die Feldspäte MT_4O_8 Alumosilikate (Abb. 3) mit SiO_4 bzw. AlO_4 auf den Tetraederplätzen T_1 und T_2 .

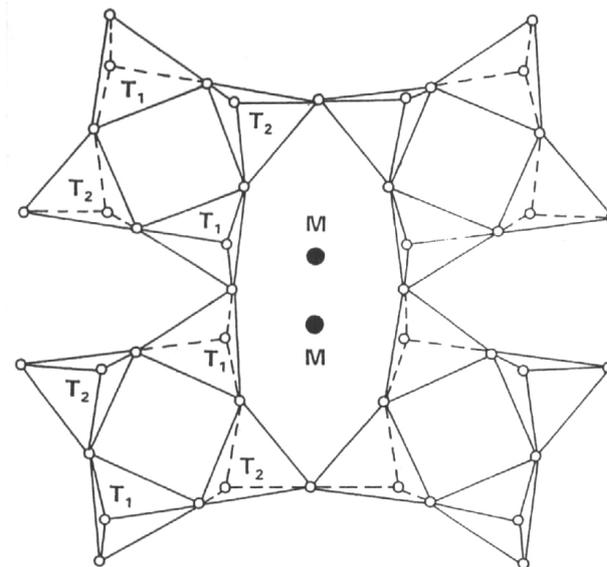


Abb. 3: Struktur von Feldspat mit den Tetraederplätzen T_1 ($[SiO_4]^{4-}$) und T_2 ($[AlO_4]^{5-}$) sowie M als Kationenplatz für K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} zur Ladungskompensation für das durch Al^{3+} substituierte Si^{4+}

K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} -Ionen wirken als Ladungskompensatoren auf den M -Plätzen für das durch Al^{3+} (T_2) ersetzte Si^{4+} (T_1). Dadurch bilden sich Natronfeldspat $NaAlSi_3O_8$, Kalziumfeldspat $CaAl_2Si_2O_8$ und Kalifeldspat $KAlSi_3O_8$ seltener ist Bariumfeldspat $BaAl_2Si_2O_8$. Die besondere Eigenart dieser Mineralgruppe ist die Bildungsfähigkeit isomorpher, hauptsächlich binärer Mischungsreihen innerhalb des ternären Systems K - Na - Ca (Orthoklas (Or)-Albit (Ab)-Anorthit (An), siehe Abb. 4, S. 12). Feldspat kristallisiert temperaturabhängig monoklin oder triklin. Auch können chemisch identische Kalifeldspäte durch unterschiedliche Bedingungen während der Genese verschieden geordnet sein (z.B. Orthoklas triklin und Sanidin monoklin), was auch die Lumineszenzeigenschaften zu beeinflussen vermag.

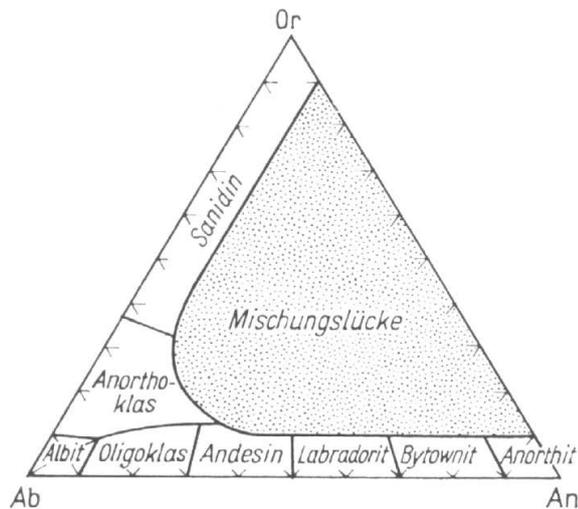


Abb. 4: Ternäres Mischungssystem der Feldspatreihe K-Ca-Na (Orthoklas-Albit-Anorthit) aus Rösler (1991)

Konkrete Zuordnungen von strukturellen Defekten zu bestimmten Lumineszenzemissionen gestalten sich schwierig und werden immer wieder in der Literatur diskutiert. Sicher sind die qualitativen und teilweise quantitativen Auswirkungen von Pb^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} sowie $\text{Al-O}^- \text{Al}$ und $\text{Si-O}^- \text{Si}$ sowie verschiedene seltene Erden (REE). Im Anhang A.1 (S. 125) sind alle bekannten Defekte mit den assoziierten Emissionsbändern und der entsprechenden Untersuchungsmethode aufgelistet, welche auf verschiedenen Plätzen im Kristall angeordnet sein können. Die bekannten Defekte sowie deren assoziierten Lumineszenzemissionen in Feldspäten sind bei Krbetschek u. a. (1997) genau erläutert. Der neueste Wissensstand zu Kathodolumineszenzuntersuchungen als bedeutendstes Verfahren zur Defektcharakterisierung von Mineralen wurde von Pagel u. a. (1999) zusammengefasst.

1.3.2.2 Anregung von Radiofluoreszenzemissionen

Wie aus kinetischen Modellen der TL und OSL u.a. von McKeever (1985) mit Einbeziehung des Leitungsbandes bei Elektronenübergängen (Abb. 1, S. 6) zu erkennen war, konnten Trautmann u. a. (1998) zeigen, dass die während der Bestrahlung mit Konversionselektronen und β -Partikeln aus einer ^{137}Cs -Quelle angeregten Lumineszenzübergänge (Radiofluoreszenz) in Feldspäten dosimetrisch auswertbar sind. Weiterhin wurde das Potential für die Anwendung als Methode der Äquivalenzdosisbestimmung zur Datierung quartärer Sedimente aufgezeigt. Zuvor hatten bereits andere Autoren das radiofluoreszenzdosimetrische Verhalten an synthetischen Thermoluminophoren wie LiF:Mg,Ti , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$, $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ und an natürlichem Quarz beschrieben (Petö und Kelemen, 1995; Petö, 1996; Petö und Kelemen, 1996; Petö u. a., 1997; Marazuev u. a., 1995).

Werden Elektronen aus dem Valenzband durch die Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung kontinuierlich in das Leitungsband angehoben (Übergang *a* in Abb. 1, S. 6), wird sich dort eine quasistationäre Elektronenkonzentration n einstellen (Chen und McKeever, 1997). Elektronen werden dabei mit der Wahrscheinlichkeit A_n vom Leitungsband in Elektronenhaftstellen gelangen (Übergang *b* in Abb. 1, S. 6) und dort me-

tastabil verweilen, ein anderer Teil wird strahlend bzw. strahlungslos in Aktivatorterme mit der Wahrscheinlichkeit A_{mn} übergehen (siehe Übergang g in Abb. 1 (S. 6) sowie Gln. 1.3, 1.4, 1.5 und 1.6 (S. 8)). Die Aktivatorterme werden kontinuierlich mit Defektelektronen gefüllt, was der kristallinen Ladungsneutralität ($n_c + n = m$) geschuldet ist und einen Rekombinationsübergang auf ein Energieniveau innerhalb der Bandlücke überhaupt erst ermöglicht. Zwischen Elektroneneinfangrate in den Haftterm (dn/dt) und Rekombination (dm/dt) stellt sich das Fließgleichgewicht wie in Gl. 1.10 ein,

$$(1.10) \quad \frac{dn_c}{dt} = \frac{dm}{dt} - \frac{dn}{dt}$$

so dass bei zunehmender Füllung der Haftterme die Wahrscheinlichkeit des Elektronenübergangs aufgrund der bereits angesprochenen kristallinen Ladungsneutralität in Richtung Rekombination verschoben wird. Der Lumineszenzfluss einer solchen „Rekombinations-Radiofluoreszenz“ steigt mit zunehmender Energiedosisabsorption an. Ein solches Verhalten bietet die Möglichkeit einer dosimetrischen Auswertung, ist aber abhängig von den elektronischen und thermischen Eigenschaften der für das Fließgleichgewicht verantwortlichen Haftterme und Rekombinationszentren (siehe Gln. 1.1 (S. 7), 1.2 (S. 7) und 1.7 (S. 8)).

1.3.2.3 Anwendungen der Radiofluoreszenz an Feldspäten

In den Arbeiten von Trautmann u. a. (1998); Trautmann (1999) sowie weiteren Veröffentlichungen (Trautmann u. a., 1999a,b, 2000a,b) wurden spektrale Unterschiede der Radiofluoreszenz zwischen Mehrkornproben als auch an Einzelkristallen verschiedener Kalifeldspäte und Plagioklase sowie die Möglichkeit der Trennung bzgl. der Mineralart unter Nutzung der Radiophosphoreszenz im Emissionsbereich um 710 nm aufgezeigt. Durch den höheren Strahlungsfluss der Radiofluoreszenz im Vergleich zu TL und OSL wurden Mineralklassierungen auch anhand weiterer charakteristischer Lumineszenzemissionen innerhalb des ternären Mischungssystems der Feldspatreihe diskutiert.

Eine Besonderheit bei allen Radiofluoreszenzen der Feldspäte stellt die nur in Mikroklin (auch Amazonit) und Orthoklas anregbare Emission bei 865 nm dar. Woksmenzev u. a. (1989) haben beobachtet, dass deren Intensität bei Amazonitkristallen mit der absorbierten Energiedosis während Röntgenbestrahlung abnimmt. Trautmann u. a. (1998) vermuteten von Messungen mit dem in Abschnitt 2.2 (S. 18) beschriebenen Spektrometersystem dieselbe Emission auch in sedimentärem Mikroklin und Orthoklas. Erst durch den Umbau dieser Messeinrichtung wurde eine gezielte Untersuchung dieser Radiofluoreszenz möglich und Trautmann (1999); Trautmann u. a. (1999a) konnten daraus das Infrarot-Radiofluoreszenz-Datierungsverfahren (IR-RF) entwickeln. Im Gegensatz zu der weiter oben beschriebenen Radiofluoreszenz durch strahlende Übergänge angeregter Elektronen in Rekombinationszentren (Übergang g in Abb. 1, S. 6) wird hierbei der strahlende Übergang von Elektronen in einen Haftterm als Ursache für die Lumineszenzemission vermutet. Dieser Haftterm liegt in der Bandlücke ca. 2,0 eV vom Leitungsband entfernt (Übergang b in Abb. 1, S. 6) (Hütt u. a., 1988; Clark und Sanderson, 1994). Die Abhängigkeit des infraroten Fluoreszenzstrahlungsflusses von der applizierten Dosis $\Phi(D)$ bzw. der Bestrahlungszeit $\Phi(t)$ (siehe Abb. 6, S. 14) kann nach Trautmann (1999) mit einer Exponentialfunktion der Form

$$(1.11) \quad \begin{aligned} \Phi(D) &= \Phi(0) - \Delta\Phi^D(1 - e^{-\delta_D D}) \\ \Phi(t) &= \Phi(0) - \Delta\Phi^t(1 - e^{-\delta_t t}) \end{aligned}$$

sehr präzise beschrieben werden. δ_D und δ_t sind hierbei exponentielle Parameter.

Das Emissionsmaximum der IR-RF bei 865 nm (1,43 eV) und das Anregungsmaximum der IR-OSL an Alkalifeldspäten bei 1,44 eV (855 nm) (Übersicht in Krbetschek u. a., 1997) legte die Vermutung nahe, dass beide Prozesse ihre Ursache im gleichen Term besitzen, zumal auch die Halbwertsbreiten des Emissions- und Stimulationspeaks übereinstimmen.

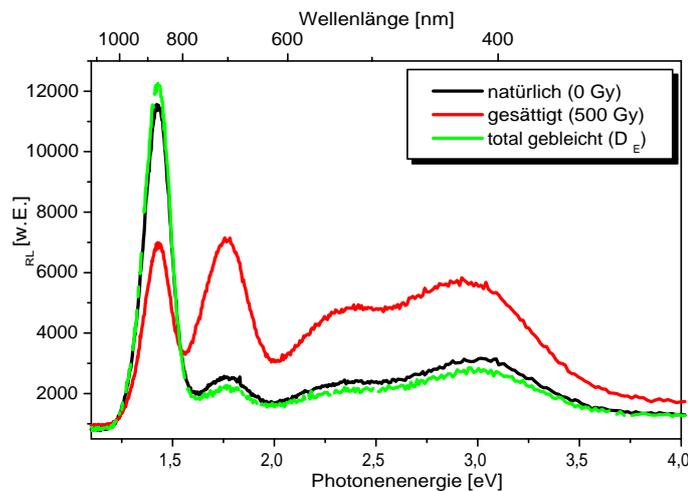


Abb. 5: Typische RF-Spektren einer Kalifeldspatprobe gebleicht, natürlich, gesättigt; deutlich sind die typischen Emissionsbänder bei 1,43 eV; 1,71 eV; 2,3 eV und 3,0 eV zu erkennen

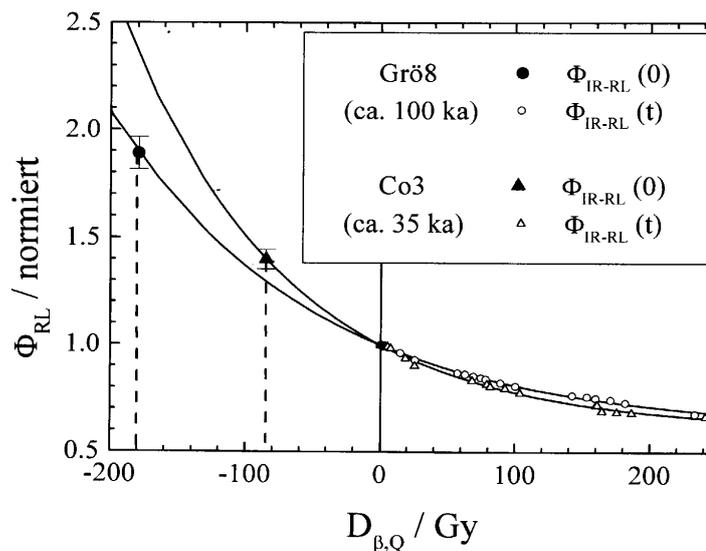


Abb. 6: IR-RF-Dosiskurven zweier Sedimentproben aus Trautmann (1999)

Der dosisabhängige Strahlungsfluss $\Phi(D)$ der IR-RF wird durch optische Anregung mit Licht der Wellenlänge 865 nm jedoch nicht beeinflusst, was sich eigentlich aus der vermuteten defektstrukturellen Gemeinsamkeit der IR-RF und der IR-OSL schliessen liesse. Deswegen wurde durch Trautmann (2000) ein neues gemeinsames Modell für die IR-OSL und die IR-RF an Kalifeldspäten entwickelt, dass die IR-OSL nicht mehr, wie durch Hütt u. a. (1988) angenommen, als thermo-optischen Übergang behandelt (siehe Abb. 7). Vielmehr legt es einen bereits durch Poolton u. a. (1995b) vermuteten lokalen Übergang von einem benachbarten angeregten Zustand (N_2^*) des Grundzustandes (N_2) in den Aktivator (M_4) als Ursache für die IR-OSL zugrunde. Die IR-RF stellt darin den Übergang von Elektronen aus dem Leitungsband (LB) in den Haftterm der IR-OSL (N_2) dar. Elektronen gelangen mit der Wahrscheinlichkeit A_2 unter strahlungsloser Energieabgabe ($LB \rightsquigarrow N_2^*$) vom Leitungsband (LB) zuerst in den angeregten Zustand des Haftterms ($\Delta E = E_2^a - E_2^b$) und relaxieren nach einer Verweilzeit τ_2 photonisch in den Grundzustand ($N_2^* \rightsquigarrow N_2, E_2^b$).

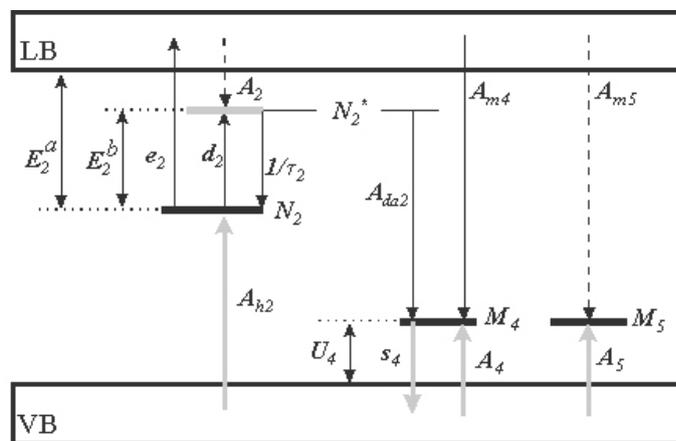


Abb. 7: Kinetisches Modell der IR-RF und IR-OSL an Feldspäten aus Trautmann (2000)

Sowohl für die Hintergründe des Sättigungswertes der IR-RF (kein vollständiges Abklingen der IR-RF, sondern Sättigungswert durch ständiges Auffüllen von N_2 durch Defektelektronen aus dem Valenzband (VB) mit der Wahrscheinlichkeit A_{h2} während der Bestrahlung) als auch für den Dosisverlauf der IR-OSL bei alten Sedimentproben liefert dieses Modell eine Interpretationsgrundlage. Grundlegenden Überlegungen von McKeever und Chen (1997) (siehe Gln. 1.1, S. 7 und 1.2, S. 7) zur Modellierung von TL und OSL folgend, kann das von Trautmann (2000) aufgestellte Modell mit 3 Termen (Haftterm mit angeregtem Zustand, Rekombinationszentrum strahlend, Rekombinationszentrum strahlungslos) in Abb. 7 die dosisabhängige IR-RF sowie IR-OSL in Mikroklin und Orthoklas unter bestimmten Bedingungen beschreiben. Auf der Grundlage dieser Untersuchungen sowie wegen des günstigen Bleichungsverhaltens von Kalifeldspäten entwickelten Krbetschek u. a. (2000) das von Trautmann u. a. (1999a) vorgeschlagene Infrarot-Radiofluoreszenz-Datierungsverfahren weiter, da dessen Potential in der Altersbestimmung von Sedimentbildungen älter als 130000 Jahre liegt. Für diesen Altersbereich existierten bisher keine zuverlässigen Datierungsmethoden der Sedimentationszeitpunkte. Die IR-RF-Methode ist wegen der wahrscheinlich sehr hohen Stabilität der Lumineszenzsignale zukünftig am besten geeignet.

Die Methode wurde durch Trautmann (1999) und Krbetschek u. a. (2000) und wie aus Abb. 6 (S. 6) ersichtlich, wie folgt angewendet:

1. *Messung des natürlichen Signals der IR-RF und Aufnahme einer ausreichenden Anzahl von Messpunkten bis in die Nähe des Sättigungswertes ohne Änderung der Probengeometrie*
2. *Ermittlung der Dosischarakteristik nach Gleichung 1.11 (S. 14) durch Anpassung der Parameter an die Messwerte*
3. *Einstellung des unbestrahlten Ausgangszustandes durch Sonnenlicht oder eine äquivalente Lichtquelle, im Idealfall ebenfalls ohne Änderung der Probenanordnung*
4. *Messung des Nulldosiswertes der IR-RF*
5. *Extrapolation der Dosischarakteristik in den negativen Dosisbereich und Ermittlung der Äquivalenzdosis durch Einsetzen des Sättigungswertes*
6. *Optionale Regenerierung des natürlichen Signals zur Kontrolle mittels „Slide-Technique“ (siehe Krbetschek u. a., 2000)*
7. *Bestimmung des Sedimentalters nach Gleichung 1.9 (S. 10)*

Mehrere Sedimentproben wurden erfolgreich datiert (Vergleiche mit unabhängigen Altern), sowohl spät- wie auch mittelpleistozäne Bildungen im Altersbereich zwischen 15 ka und 185 ka (Trautmann, 1999; Trautmann u. a., 1999a,b). Krbetschek und Trautmann (2000) testeten verschiedenste natürliche Minerale und Verbindungen⁵ auf ihre Eignung für die Datierung mittels Radiofluoreszenz, jedoch lassen die komplexen dosimetrischen Abhängigkeiten keines dieser Materialien dafür in Frage kommen.

Die beschriebenen Eigenschaften des Kalifeldspats sowie das Potential für eine neue Datierungsmethode mit vergrößertem Alterserfassungsbereich hat trotzdem in den vergangenen Jahren nur zu vergleichsweise geringen nationalen und internationalen Forschungsaktivitäten geführt. Nur Schilles und Habermann (2000) sowie Schilles (2002) veröffentlichten jeweils eine Arbeit zu der neuen Methode, jedoch ohne neuartige Erkenntnisse. Poolton u. a. (2001a) stellten ein Radiolumineszenz-Lesegerät vor allem für Messungen an Quarz vor, dass aber nicht in der Lage ist, den infraroten Emissionsbereich des Kalifeldspates zu detektieren.

Petö (1996), Rendell und Clarke (1997), Morono und Hodgson (1997, 1998), Cooke u. a. (1998) sowie Schilles u. a. (2001) nutzten die Radiofluoreszenz als Werkzeug der optischen Spektroskopie an Quarz, Alkalifeldspat und Saphir, bietet sie doch die Möglichkeit der Visualisierung primärer optischer Ladungsträgerübergänge während der Anregung durch ionisierende Strahlung, da die Lumineszenzausbeute nicht zwingend von der Besetzung der Haftterme bzw. Rekombinationszentren abhängig ist. Dosimetrische Aspekte spielten bei ihren Untersuchungen keine Rolle.

⁵Quarz, Korallen, Zucker, Muschelschalen, Eierschalen, Halit u.a.

2

Entwicklung neuartiger Radiolumineszenzmesstechnik

2.1 Stand der Technik

Zur Zeit gibt es zwei größere Hersteller von Lumineszenzmessgeräten für die Datierung. Zum einen produziert das Risø National Laboratory in Dänemark seit ca. 20 Jahren TL- und OSL-Technik und hat gerade in den vergangenen Jahren versucht, sich den neuen Forderungen aus der Wissenschaft anzupassen (Bøtter-Jensen, 1999). So sind die Geräte der neuesten Generation in der Lage, Thermolumineszenz bis 700°C, mit LEDs angeregte OSL (880 nm, 470 nm) an 48 Mehrkornproben und Argon-Laser (514 nm) stimulierte OSL an Einzelkörnern im Spektralbereich zwischen ca. 200 bis 600 nm zu messen. Die Fa. Daybreak Nuclear and Medical Systems produziert seit 1977 Geräte für die Thermolumineszenzdatierung und bietet seit kurzem ein sehr modernes OSL-System mit einer Kapazität für 60 Proben an, das auch über eine blaue und infrarote Anregung verfügt und durch 4 verschiedene Sekundärelektronenvervielfacherröhren mit entsprechenden Filtern eine Lumineszenzdetektion bei mehreren Wellenlängen durchführen kann (Bortolot, 2000). Bøtter-Jensen (1997) hat rückblickend die Entwicklung der Lumineszenzmesstechnik für die Datierung zusammengefasst.

Messtechnik zur Erfassung der Radiofluoreszenz ist bisher nur im Labormaßstab gebaut worden. Einzig Poolton u. a. (2001a) stellen ein umgebautes Risø-Gerät vor, das in der Lage ist, automatisiert die Radiolumineszenz angeregt durch eine $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Strahlungsquelle zu messen. Die Detektion ist jedoch auf den UV-VIS-Bereich limitiert und damit für Messungen im IR völlig unbrauchbar sowie auch für dosimetrische Zwecke nur bedingt geeignet. Ein Messsystem von Schilles und Habermann (2000); Schilles (2002) ist prinzipiell für die IR-RF-Datierung geeignet, ermöglicht jedoch nur geringen Probenumsatz und verfügt über zu wenig Automatisierung, um es für einen Routineeinsatz nutzbar zu machen.

Trautmann (1999) beschreibt die Umbauten an einem von Rieser u. a. (1994) entwickelten und gebauten Lumineszenzspektrometer, das auf einem mit Flüssigstickstoff

gekühltem CCD-Detektor basiert. Die Radiofluoreszenz wurde dabei mit einer Konversionselektronenquelle des Radionuklids ^{137}Cs mit einer Anfangsaktivität (1998) von 3,7 MBq angeregt. Alle bisher erfolgten dosimetrischen Arbeiten an diesem Gerät ziehen eine aufwendige Auswertung nach sich. Die in Rieser (1999) veröffentlichten Daten zur Quanteneffizienz des CCD-Detektors widersprechen denen des Herstellers (Marconi, 2002). Somit ist die Gesamtempfindlichkeit des Systems vor allem im nahen Infrarotbereich nicht genau bekannt und damit die Anpassung der gemessenen und der energieaufgelösten optischen Spektren an eine Gauss-Verteilung zumindest fraglich.

2.2 CCD-Spektrometersystem

Das von Rieser u. a. (1994) entwickelte Lumineszenzspektrometer wurde im Jahr 2001 aufgrund einiger irreparabler Defekte des alten Systems umgebaut und in seiner Leistungsfähigkeit und Handhabbarkeit verbessert. Das System basiert weiterhin auf einem frontbeleuchteten Marconi EEV CCD 05-10 Flächendetektor mit einer Auflösung von 1152 parallelen und 352 seriellen Kanälen und UV-empfindlicher „Astrochrome90“-Fluoreszenzbeschichtung für den ultravioletten Detektionsbereich¹.

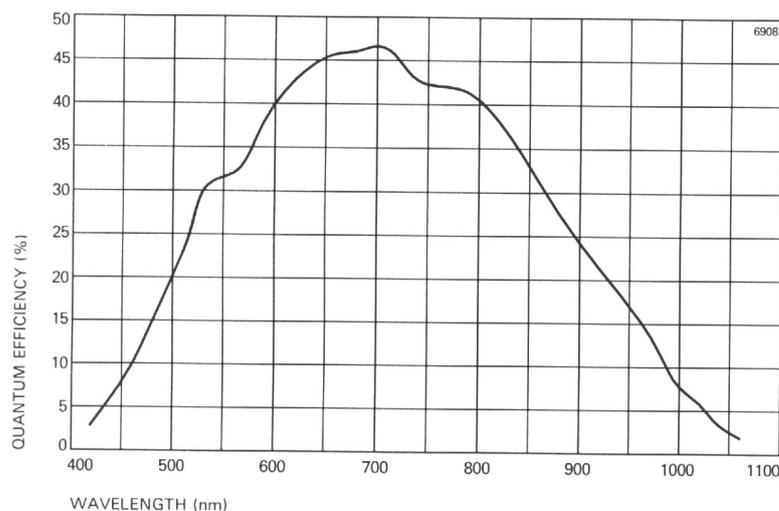


Abb. 8: Typische Quanteneffizienz der frontbeleuchteten Marconi CCD-Chips aus Marconi (2002)

Der Vorverstärker des alten Detektors wurde so angepasst, dass das Gerät mit einem PerkinElmer Life Sciences Antares 4202 Präzisionskontroller arbeiten kann. Dahinter verbirgt sich ein Analog-Digital-Konverter mit einer Ausleserate zwischen 25 und 167 kHz, 65536 Graustufen und dadurch extrem hoher Empfindlichkeit bis zu einer Beleuchtungsstärke² von 10 lx. Die Steuerung des Systems sowie die Erfassung der Spektren erfolgt mit dem Programm „PixCel“ von PerkinElmer. Das eigentliche optische und wellenlängenabhängige Spektrum entsteht durch sogenanntes „Binning“ der 352 seriellen Kanäle des CCD-Chips. Das bedeutet, dass der an den Detektor angepasste

¹Fluoreszenzkonversion UV \leadsto Grün

²1 lx = 1 cd sr m⁻²

Jobin-Yvon-Gitterspektrograph das Diffraktionslicht im Wellenlängenbereich zwischen ca. 250 nm bis 1100 nm auf die 1152 parallelen Kanäle projiziert und die Intensität in den einzelnen parallelen Kanälen über alle 352 seriellen Kanäle integriert wird. Das Spektrum ist somit nicht das eigentliche Abbild des Diffraktionslichtes auf dem CCD-Chip, sondern die Ansicht der wellenlängenabhängigen Intensitätsverteilung über alle parallelen Kanäle. Die Quanteneffizienz des Detektors geht bei Wellenlängen $\lambda > 1000$ nm gegen Null und letztendlich wird effektiv nur der Spektralbereich zwischen 250 nm und ≈ 970 nm gemessen. Tabelle 1 listet die gemessene Quanteneffizienz des Chips bei verschiedenen Wellenlängen auf, obwohl auf eine technische Anfrage durch die Fa. Marconitech bestätigt wurde, dass die Quanteneffizienz bei 900 nm noch ca. 25% und bei 1000 nm ca. 9% für den CCD 05-10 Chip beträgt. Allerdings sind die Bedingungen für die von Pixcellent (2001) durchgeführten Referenzmessungen in Tabelle 1 nicht bekannt. Messungen im Wellenlängenbereich um 950 nm zeigen beste Ergebnisse, wie in Abschnitt 4.1.4.1 (S. 60) ersichtlich wird. Qualitativ stimmt jedoch der gemessene Empfindlichkeitsverlauf, im Gegensatz zu den Angaben von Rieser (1999), mit den Herstellerangaben überein (siehe Abb. 8, S. 18) und zeigt ein Empfindlichkeitsmaximum bei ca. 650 nm bis 700 nm.

Tab. 1: Gemessene Quanteneffizienz des Marconi EEV CCD 05-10 Flächendetektors nach Pixcellent (2001)

Wellenlänge [nm]	Gemessene Quanteneffizienz [%]
350	24,3
400	36,6
500	39,0
650	43,7
900	6,9

Durch in der Atmosphäre erzeugte hochenergetische Myonen³ kommt es, statistisch verteilt und in Abhängigkeit von der Messzeit, durch die Wechselwirkung der Myonen mit dem Halbleitermaterial in einigen Pixeln des CCD-Chips zu Störungen in Form von Ladungsübersättigungen. Im Spektrum äussert sich dies durch einen „Spike“ im entsprechenden Kanal, der nach der Messung aus den Rohdaten entfernt werden muss. Dies geschah bisher mittels eines graphischen Programmes (Trautmann, 1999). Da die Halbwertsbreiten der meisten Lumineszenzemissionen sehr gross sind, wurde in dieser Arbeit ein einfacher Algorithmus zum Einsatz gebracht, der über einen Vergleich der relativen Anstiege benachbarter Datenpunkte die Myonenspikes mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit findet und automatisch entfernt. Diese Methode ist anwendbar bei Spektren normaler Intensität, die mit einer Integrationszeit von maximal 10 Minuten gemessen wurden. Die erforderliche Nachaufbereitung der Daten ist jedoch im Vergleich zu dem hohen Aufwand z.B. einer Antikoinzidenzschaltung oder dem Betrieb des Spektrometers in einem Untertage-Labor sehr gering. Dieser einfache Algorithmus liefert ein energieaufgelöstes Spektrum, was durch eine entsprechende Kalibrierung des Spektrometers mit Interferenzfiltern möglich ist. Das Datenformat kann mit den gebräuchlichen Visualisierungs-

³Myonen gehören zur Gruppe der Leptonen (leichte Teilchen). Durch den Zerfall von kosmischen Pionen entstehen Myonen in der Stratosphäre in einer Höhe von ca. 20 km und bewegen sich in Richtung Erde. In Medien verlieren sie, hauptsächlich durch Stoßionisation, Energie. Myonen sind nicht stabil und zerfallen nach einer mittleren Lebensdauer von ca. 2,2 μ s je nach Ladung in ein Elektron und zwei Neutrinos (μ^-) oder ein Positron und zwei Neutrinos (μ^+).

und mathematischen Datenverarbeitungsprogrammen importiert und weiter behandelt werden.

2.3 Automatisiertes Lumineszenzlesegerät

Das im vorhergehenden Abschnitt erläuterte Spektrometersystem ist ein wertvolles Werkzeug der optischen Spektroskopie an dielektrischen Medien und Halbleitern und kommt in seiner Empfindlichkeit (Quanteneffizienz) Sekundärelektronenvervielfacherrohren sehr nahe. Für zeitaufgelöste (z.B. dosimetrische) Betrachtungen ist das Spektrometer nur bedingt geeignet, da die Auswertung sehr aufwendig und z.B. die Anpassung der Spektren an eine Gauss-Verteilung mit vielen Replika oft schwierig ist und eine Quelle für zufällige Fehler darstellt. Betrachtet man z.B. die Dosiskurven der meisten radiofluoreszenzdosimetrischen Messungen an verschiedenen Materialien, dann ist die Dynamik der Signale so gering, dass eine genaue Analyse mit dem Spektrometer erheblich beeinträchtigt sein kann.

Da die prinzipielle Tauglichkeit der IR-RF als direkte Datierungsmethode für quartäre Sedimente nachgewiesen wurde, sollte im Rahmen des BMBF-Projektes „Radiolumineszenz in der Archäochronometrie und Geoarchäologie“ ein automatisiertes Gerät mit folgenden Eigenschaften entworfen und gebaut werden:

1. *Hoher Probendurchsatz für schnelle und präzise Datierung*
2. *Breitbandige Detektion verschiedenster Lumineszenzemissionsbanden*
3. *Bleichungsmöglichkeit im Gerät ohne Veränderung von Geometriefaktoren*
4. *Dauereinsatzfähigkeit und komplette Automatisierung*
5. *Möglichkeiten der Erweiterungen als Folge weiterer Erkenntnisse*
6. *Möglichkeit der Untersuchung verschiedenster Materialien*

Im folgenden wird das Konzept und die Funktionsweise des Systems erläutert (nach Erfurt u. a., 2003).

2.3.1 Systemkonzeption und Bauelemente

Abb. 9 (S. 21) zeigt eine Prinzipskizze des Gerätes aus Erfurt u. a. (2003). Als eigentliche Messkammer wurde ein Thermolumineszenzmessgerät der Fa. Daybreak, allerdings ohne Probenhalter, Detektionseinheit, Vakuum- und Stickstoffversorgung gewählt. Dieses System bietet den Vorteil, dass es über eine serielle Schnittstelle RS232 einfach steuerbar ist und alle Prozessgrößen (Digitalzählerstände etc.) auch über die RS232 eines Steuerrechners auslesbar sind.

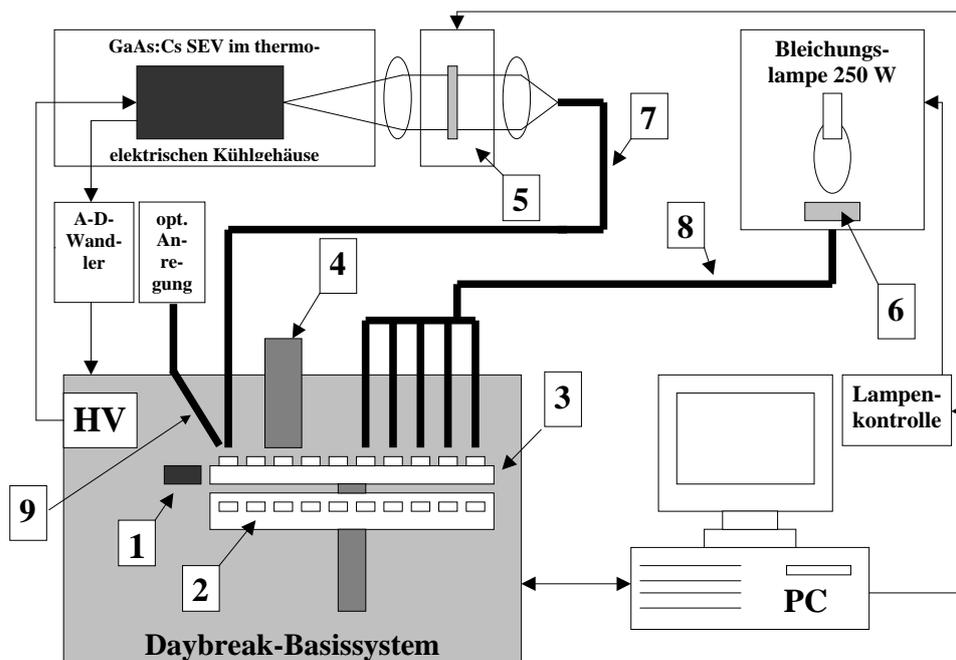


Abb. 9: Prinzipskizze des automatisierten Radiolumineszenz-Lesegerätes nach Erfurt u. a. (2003): 1- Thermolumineszenz-Heizer, 2-Quellenteller, 3-Probenteller, 4-Probeneinlass, 5-automatischer Filterwechsler, 6-Schott KG3-Wärmeschutzfilter, 7-Faserlichtleiter für Lumineszenzsignal, 8- Faserlichtleiter zur Bleichung, 9-Faserlichtleiter zur optischen Lumineszenzanregung

2.3.1.1 Probenaufnahme und Halterung für Strahlungsquellen

Der Probenteller wurde komplett neu angefertigt und für 10 Proben mit jeweils einer Strahlungsquelle vorgesehen (Abb. 10, S. 22). Dies war notwendig, da für die Lumineszenzanregungsquellen Platz unter den Proben vorhanden sein musste. Weiterhin sollte gewährleistet sein, dass sich die Quellen nicht ständig unter den Proben befinden sollten, sondern beliebig in die Bestrahlungsposition gefahren werden können. Realisiert wurde dies durch zwei mit einem Abstand von 0,5 mm ineinander gepasste Teller, jeweils als Probenträger und als Quellenträger. Die Teller sind durch zwei koaxiale Achsen an einen Schrittmotor angeschlossen. Dieser bewegt beide zusammen, jedoch kann der Probenteller über die koaxiale Mechanik mit einem Exzentergetriebe an der Hauptantriebsachse aus der Bestrahlungs- in eine Zwischenposition gefahren werden.

2.3.1.2 Strahlungsquellen

In der Lumineszenzdatierung wird als Radionuklid für Beta-Strahlungsquellen meistens $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ verwendet. Aus Gründen des Strahlenschutzes⁴ wurde davon abgesehen und statt dessen das Radionuklid ^{137}Cs verwendet. ^{137}Cs hat mit 30,07 Jahren eine ähnliche Halbwertszeit wie ^{90}Sr (28,79 Jahre). Die Zerfallsaktivität jeder Quelle betrug zum Zeitpunkt der Herstellung im V.G. Khlopin Radium Institute St. Petersburg/Russland im Jahr 2000 ca. $5 \cdot 10^6$ Bq. Die Quellen sind als Strahler mit einem Flächendurchmesser von 8 mm so konstruiert, dass eine dünne Schicht aus TiO_2 die aktive Schicht

⁴Die gültige Strahlenschutzverordnung zum Zeitpunkt der Geräteentwicklung erlaubte aus Gründen der Radiotoxizität der Radionuklide für ^{90}Sr eine Freigrenze der Aktivität von nur $5 \cdot 10^4$ Bq, für ^{137}Cs jedoch $5 \cdot 10^5$ Bq

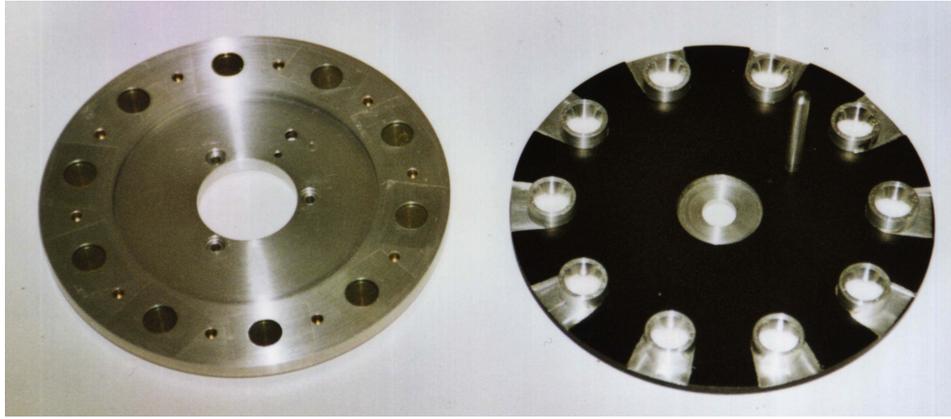


Abb. 10: Strahlungsquellen- (links) und Probenaufnahmeteller (mit Proben), Maßstab 1:2

abdeckt und damit die Kategorie „geschlossene Strahlungsquelle“ erfüllt ist. Zur Radiofluoreszenzanzregung nutzt man im Falle des ^{137}Cs das Betaspektrum ($E_{\text{end}}=513,97$ keV (94,4%), $E_{\text{end}}=892,22$ keV (0,000588%), $E_{\text{end}}=1175,63$ keV (5,62%)) (Abb. 11) sowie Elektronen mit den Energien 624 eV und 656 eV aus der inneren Konversion.

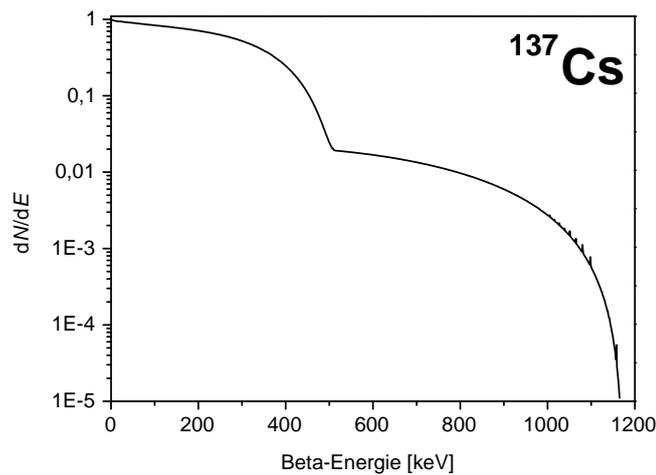


Abb. 11: Normiertes Energiespektrum der Betastrahlung von ^{137}Cs nach Lund (2003)

Der γ -Anteil leistet keinen signifikanten Beitrag zum Dosisaufbau, da der damit verbundene lineare Energietransfer $S = dE/dx$ (siehe auch Abschnitt 3.1, S. 27) aufgrund der geringen Flächenmasse der Proben von höchstens $15 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ vernachlässigbar ist.

2.3.1.3

Lumineszenzdetektion

Die Probenträger sind innen polierte Aluminiumträger, auf deren Unterseite ein selbstklebender Mylarfilm befestigt wird. Auf der Klebefläche mit einem Durchmesser von 5 mm lässt sich sehr einfach eine präzise Monolage der zu untersuchenden Kristalle aufbringen. Das angeregte Lumineszenzlicht wird über einen Faserlichtleiter aus Herasil-Quarzglas (Transmission $\approx 25\%$ bei 190 nm, $\approx 60\%$ bei 300 nm, $\approx 80\%$ bei 400 nm (linear bis IR)) zum Detektor geleitet. Als Detektionseinheit wird eine Sekundärelek-

tronenvervielfacherröhre des Typs R943-02 der Fa. Hamamatsu genutzt. Die Röhre hat eine zehnstufige Dynodenkaskadenschaltung und eine GaAs:Cs-Photokathode. Das ermöglicht Verstärkungsgrade bis $5 \cdot 10^5$ und eine spektrale Empfindlichkeit von 190 nm bis 930 nm. Die Peakwellenlänge liegt zwischen 300 nm und ca. 800 nm. Die spektrale Quanteneffizienz ist in Abb. 12 dargestellt.

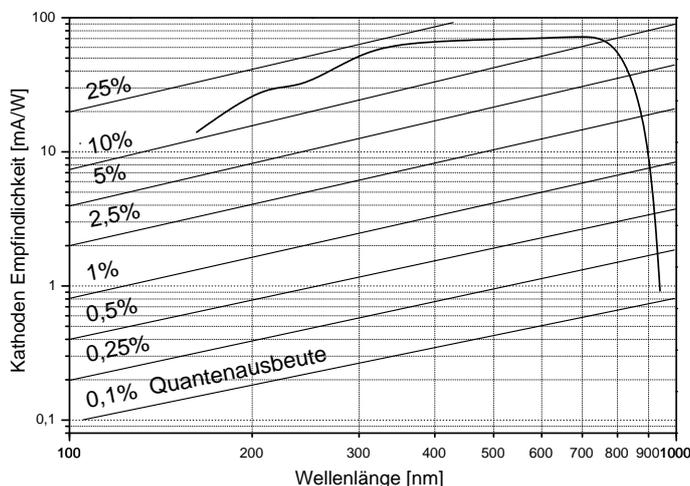


Abb. 12: Quanteneffizienz des Hamamatsu Sekundärelektronenvervielfachers R943-02 nach Hamamatsu (1998)

Wegen der hohen Empfindlichkeit im infraroten Bereich muss das thermisch bedingte Rauschen des Sekundärelektronenvervielfachers durch eine thermoelektrische Kühlung unterdrückt werden. Weiterhin ist dem Sekundärelektronenvervielfacher ein Filterrad mit 5 Positionen vorgeschaltet, das Filter für verschiedene Messaufgaben aufnehmen kann. Eine Mehrfachdetektion in mehreren Detektionswellenlängen ist durch die Automatisierbarkeit der Anlage gegeben. Die Analogsignale aus dem Sekundärelektronenvervielfacher werden in einem A/D-Wandler digitalisiert und direkt als Impulse mit TTL-Pegel an die Zählerlogik des Daybreak TL-Gerätes übergeben.

2.3.1.4 Bleichung

Um während der Messung Änderungen von Geometriefaktoren zu vermeiden, sollte die Bleichung der Proben (siehe IR-RF-Datierungsprotokoll in Abschnitt 1.3.2.3, S. 13) möglichst in der unveränderten Position im Gerät erfolgen. Das ist bei anderen kommerziellen Geräten noch nie realisiert worden, gewinnt aber bei der IR-RF große Bedeutung. Zur Bleichung soll eine Lichtquelle mit einem der Sonne ähnlichen Spektrum verwendet werden. Die Lampen aus der HTI-Serie der Fa. Osram sind hierfür prädestiniert.

Dabei handelt es sich um eine Quecksilber-Halogen-Lampe, die ein Linienspektrum emittiert, welches dem Spektralverlauf eines Hohlraumstrahlers bei einer Temperatur von ca. 5600 K entspricht. Die Farbtemperatur der Sonne beträgt ca. 6000 K, womit diese Bedingung näherungsweise erfüllt wird. In Abb. 13 (S. 24) ist das Spektrum der Lampe im Vergleich zum Farbtemperaturverlauf des Sonnenlichts bei 6000 K dargestellt. Deutlich wird, dass im IR-Bereich eine zusätzliche Blockung durch Hitzeschutzfilter (z.B.

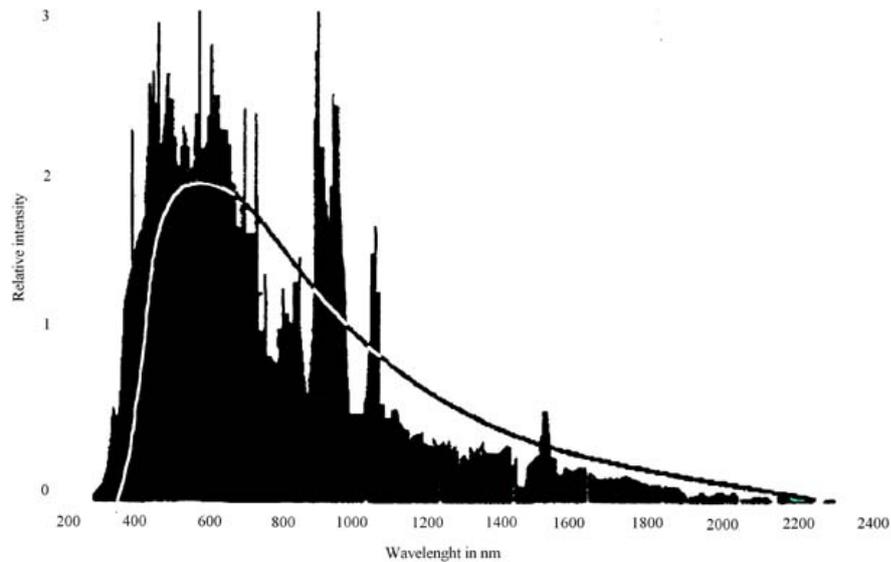


Abb. 13: Linienspektrum der Osram HTI-Lampe sowie Farbtemperaturverlauf des Sonnenlichts bei 6000 K (Kundeninformation Osram)

KG-Serie der Fa. Schott) zu erfolgen hat. Das Licht der 250 W Lampe wird über einen Herasil-Faserlichtleiter auf 5 von 10 Probenpositionen gekoppelt. Zwischen Lampe und Lichtleiter ist eine Einheit zur Aufnahme der Wärmeschutzfilter sowie weitere Filter für spektrale Bleichungsversuche eingebaut.

2.3.1.5 Äußere optische Anregung

Ein weiterer Faserlichtleiter wurde so in das System integriert, dass an der Detektionsposition eine äußere optische Anregung durchführbar ist. Diese kann sowohl während, als auch ohne Bestrahlung der Probe erfolgen. Damit werden nicht nur routinemäßige OSL-Messungen an Feldspat und Quarz durchführbar, sondern auch Experimente zur diskreten optischen Spektroskopie an einer Vielzahl von Materialien im Anregungs- und Detektionsbereich zwischen UV und NIR. Problematisch ist hierbei die Abtrennung von Anregungs- und Emissionslicht.

2.3.1.6 Gerätesteuerung

Das ganze System, mit Ausnahme der Bleichungslampe, ist über eine Software automatisiert, die mit dem Programmpaket „TestPoint“ der Fa. Keithley erstellt wurde.

2.3.1.7 Erweiterungsmöglichkeiten

Das TL-Heizsystem des Daybreak-Gerätes ist vorhanden und könnte unter bestimmten Bedingungen im Messbetrieb als Vorheizeinrichtung genutzt werden. Weiterhin können andere Detektoren, wie z.B. das bereits behandelte CCD-Spektrometer an die Messkammer angeschlossen werden. Bis auf die Thermolumineszenz deckt die Anlage die gesamte Breite zwischen Radio- und optisch angeregten Lumineszenz ab und ist nicht nur Datierungszwecken mittels IR-RF vorbehalten.

2.3.2 Messtechnische Hinweise

2.3.2.1 Übersprechen der Strahlungsquellen

Das Übersprechen der Strahlungsquellen ^{137}Cs , sowohl der Quellen auf benachbarte Proben als auch der verschlossenen Quellen auf die Proben, stellt kein Problem während des Messbetriebes dar, da diese Einflüsse in der Kalibrierung der Strahlungsquellen beinhaltet sind (siehe Kapitel 3, S. 27). Bei einer Testmessung mit einer Kalifeldspatprobe und den Quellen in der verschlossenen Position war ein Einfluss auf den Dosisaufbau nicht messbar.

2.3.2.2 Streulicht beim Bleichen

Beim Bleichen entsteht im Gerät Streulicht. Das ist aufgrund der Messmethodik unproblematisch, da das Bleichen einzelner Probenpositionen nicht vorgesehen ist. Wichtig ist hierbei nur, dass der Shutter des Sekundärelektronenvervielfachers beim Bleichen unbedingt geschlossen ist, da die hohen Streulichtintensitäten den Detektor zerstören können.

2.3.2.3 Einflüsse elektromagnetische Felder

Die Zentralsteuerung des Daybreak-Basissystem arbeitet mit einem CMOS-Mikrorechner. Solche Bauelemente sind extrem anfällig für zu starke elektromagnetische Felder. Zum Beispiel erzeugt die in dem RL-Apparat implementierte Osram HTI-Lampe durch die Zündspannung im Bereich mehrerer 10000 Volt extrem starke Felder. Um Zerstörungen von Bauelementen zu vermeiden, müssen beim Zünden solcher Lampen sowohl das Daybreak-System als auch der Steuerrechner ausgeschaltet sein. Durch das Ausschalten des Daybreak-System wird gleichermaßen der Zerstörung des Sekundärelektronenvervielfachers vorgebeugt, da dessen Hochspannung damit auch abgeschaltet wird.

3

Quellenkalibrierung und Dosimetrie

In Kapitel 2 (S. 17) wurde ein neuartiges Radiolumineszenz-Lesegerät vorgestellt, das mit 10 Strahlungsquellen des Radionuklids ^{137}Cs arbeitet. Die Genauigkeit der Kalibrierung der β -Laborquellen ist der limitierende Faktor für die Genauigkeit der Lumineszenzdatierung. Um die Präzision und Richtigkeit der neuen IR-RF-Datierungsmethode zu erhöhen, müssen die Genauigkeit und Richtigkeit der Quellenkalibrierung sowie dosimetrische Betrachtungen allgemeiner Art einen besonderen Stellenwert einnehmen.

3.1 Prinzipien der Beta- und Elektronendosimetrie

Die Dosimetrie hat eine physikalische und eine medizinische Wurzel. Das Wort „Dosis“ deutet auf den Ursprung in der Medizin hin, wo es der Mengenbezeichnung von Arzneimitteln dient. Mit der Entdeckung der Radioaktivität und der Röntgenstrahlung im 19. Jahrhundert bestand das Problem, eine physikalische Messmethode zu finden, deren ermittelte Größen mit den biologischen Wirkungen korreliert werden können.

Die in dieser Arbeit angestellten dosimetrischen Betrachtungen diskutieren immer die Wirkung von Strahlungsfeldern. Im Raum eines solchen Strahlungsfeldes finden sich zwei ausgezeichnete Gebiete, nämlich Quellen, aus denen erzeugte Strahlung austritt, und Senken, in denen die durch das Raumgebiet transportierte Strahlungsenergie in andere Energieformen umgewandelt wird. Angegebene mathematische Formalismen zur Berechnung von dosimetrischen Größen im nächsten Abschnitt beziehen sich jedoch nur auf die konkreten Fragestellungen dieser Arbeit. Allgemeine Herleitungen und vektoranalytische Betrachtungen von Strahlungsfeldgrößen nach ICRU60 (1998) sowie deren Wechselwirkung mit Materie sind in der Literatur nachzulesen (Dörschel u. a., 1992; ICRU56, 1997).

Bei der Beta- und Elektronendosimetrie in der Lumineszenzdatierung nutzt man die

gleichen Prinzipien wie in der Personenlumineszenzdosimetrie. Beim Durchgang von Elektronen durch Materie lassen sich vier verschiedene elektromagnetische Wechselwirkungsmechanismen beobachten (Reich, 1990):

- *Stöße mit Hüllenelektronen (Ionisation und Anregung, Erzeugung von δ -Elektronen, Erzeugung von Čerenkov-Strahlung),*
- *Erzeugung von Bremsstrahlung im Feld des Kerns und der Hüllenelektronen,*
- *elastische Streuung im Kernfeld, dessen Stärke nach außen hin durch die abschirmende Wirkung der Hüllenelektronen abnimmt, und*
- *unelastische Wechselwirkung mit dem Atomkern (Kernanregung mit nachfolgender γ -Emission).*

Zum Energieverlust tragen fast ausschliesslich unelastische Stöße und die Bremsstrahlungserzeugung bei. Das *Bremsvermögen* S eines Stoffes setzt sich aus den Anteilen aus Stoßbremsvermögen $S^{\text{stoß}}$ und dem auf die Bremsstrahlungserzeugung bezogenen Strahlungsbremsvermögen S^{strahl} zusammen. Setzt man S ins Verhältnis zur Dichte ρ des Stoffes, erhält man das *Massenbremsvermögen*, das sich, wie in Gl. 3.1 gezeigt, analog zum Bremsvermögen verhält.

$$(3.1) \quad \begin{aligned} S &= S^{\text{stoß}} + S^{\text{strahl}} \\ S/\rho &= S^{\text{stoß}}/\rho + S^{\text{strahl}}/\rho \end{aligned}$$

Für besondere Aspekte der Wechselwirkung von Betastrahlung und Elektronen mit Materie, wie relativistische Effekte, Winkelstreuung von Elektronen, Dichteeffekte etc., sei auf die Literatur verwiesen (Reich, 1990; Greening, 1992; Dörschel u. a., 1992; ICRU56, 1997).

Nach ICRU37 (1984); ICRU56 (1997) und ICRU60 (1998) und unter Vernachlässigung der Beiträge aus der elastischen Streuung im Kernfeld sowie der unelastischen Wechselwirkung mit dem Atomkern berechnet sich das Massenbremsvermögen (S/ρ) (siehe Gl. 3.1) eines Materials in Abhängigkeit von der Elektronenenergie nach Gl. 3.2.

$$(3.2) \quad S/\rho = \frac{1}{\rho} \cdot \left[\left(\frac{dE}{dx} \right)^{\text{stoß}} + \left(\frac{dE}{dx} \right)^{\text{strahl}} \right]$$

dE/dx bezeichnet das lineare Bremsvermögen (bzw. den linearen Energietransfer) eines Stoffes (jeweils für Stoß- und Strahlungsanteil), d.h. den Energieverlust dE pro Weglänge dx .

Die zur Messung einer Energiedosis in das zu untersuchende Material eingebetteten Dosimeter können sich in Ordnungszahl (\leadsto effektive Kernladung Z_{eff}) und Dichte von dem umgebenden Medium unterscheiden. Das stellt eine lokale Störung des Strahlungsfeldes des zu untersuchenden Materials dar und liefert deswegen einen Energiedosiswert, der nicht für das eigentlich zu untersuchende Medium gilt. Eine Umrechnung anhand dosimetrischer Größen muss entsprechend erfolgen. Diese Problematik wurde bereits durch Bragg (1912) erkannt und von Gray (1929, 1936) zur heute gültigen

Theorie weiter entwickelt. Da für die Messung von ionisierender Strahlung luftgefüllte Ionisationskammern eine ausgeprägte Rolle spielen, bezeichnet man dieses „Bragg-Gray“-Dosimetrie-Konzept als „Hohlraumtheorie“. Der Theorie liegt die Überlegung zu Grunde, dass die dosimetrische Sonde einen sehr kleinen, praktisch wandlosen Hohlraum darstellt, der für das zu erfassende Strahlungsfeld keine Störung darstellt und den Elektronen und β -Partikel ohne merkliche Veränderung ihrer Flussdichte durch Energieverluste durchqueren. Damit kann ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der im Hohlraum gemessenen Energiedosis zu der im umgebenden Medium hergestellt werden. Diese Theorie hat praktische Grenzen, wird heute aber auch als „Sondenmethode“ in der Personellumineszenzdosimetrie angewendet.

Die Energiedosis in einem Material wird im speziellen Fall der Photonen- (γ , Röntgen, UV) bzw. Elektronenbestrahlung durch primäre und sekundäre Elektronen erzeugt. Bei bekannter Fluenz Φ_E monoenergetischer Elektronen der Energie E ergibt sich mit dem zugehörigen Massenstoßbremsvermögen $(S/\rho)_E^{\text{stoß}}$ bei der Energie E die erzeugte Energiedosis D im Material zu

$$(3.3) \quad D = \Phi_E \cdot (S/\rho)_E^{\text{stoß}}.$$

Die in der Lumineszenzdatierung verwendeten Radionuklide $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ und ^{137}Cs emittieren Beta-Partikel gemäß der spektralen Energieverteilung mit der Maximalenergie E_{max} (siehe Abb. 10 (S. 22) für ^{137}Cs), d.h. es liegt im durchstrahlten Medium ein spektrale Fluenzverteilung vor.

$$(3.4) \quad \Phi_E(E) = \frac{d\Phi(E)}{dE}$$

Aus den Gln. 3.3 und 3.4 ergibt sich die erzeugte Energiedosis D dann als

$$(3.5) \quad D = \int_0^{E_{\text{max}}} \Phi_E(E) \cdot (S/\rho)^{\text{stoß}}(E) dE.$$

Ist das mittlere Massenbremsvermögen \bar{S}/ρ bekannt, kann die Dosis aus Gl. 3.5 mit der energieunabhängigen Gesamtfluenz wie in Gl. 3.6 berechnet werden.

$$(3.6) \quad D = \Phi \cdot (\bar{S}/\rho)$$

Die Gesamtfluenz ist experimentell jedoch nur im Vakuum mit Faradaybechern und die spektrale Fluenzverteilung in realen Medien experimentell überhaupt nicht bestimmbar. Bedeutungsvoll ist im Rahmen der Sondenmethode nur der relative Verlauf in einem Material, da unter Einhaltung der Bedingungen aus der „Hohlraumtheorie“ die Dosis bei der Sondenmethode unabhängig von der Fluenz in der Probe und der Sonde ist. Damit lässt sich mit Hilfe der gemessenen Dosis D_p in einem Sondendosimeter unter Kenntnis der Massenbremsvermögen für das betrachtete Medium \bar{S}/ρ und für die Sonde \bar{S}/ρ_p die Dosis D im Medium als

$$(3.7) \quad D = \frac{(\bar{S}/\rho)}{(\bar{S}/\rho)_p} \cdot D_p$$

berechnen. Das gleiche Prinzip gilt, unter Einhaltung des Sekundärelektronengleichgewichts, auch für die Ermittlung einer Energiedosis aus Photonenstrahlung und ist insbesondere bei der Bestrahlung von Kalibrierproben in einem γ -Strahlungsfeld wesentlich (siehe Abschnitt 3.3.2.2, S. 44).

3.2 Kalibrierungen mit synthetischen Dosimetermaterialien

3.2.1 Physikalischer Hintergrund

In den Untersuchungen durch Trautmann (1999) hat sich gezeigt, dass eine Kalibrierung mit Kalifeldspat unter Nutzung der IR-RF mit einer starken Streuung der Ergebnisse verbunden ist. Die Gründe dafür liegen in der stofflichen und kristallinen Inhomogenität der Minerale, aber vor allem in der geringen Empfindlichkeit des Lumineszenz-Dosis-Verhaltens der IR-RF begründet. Für derartige Messaufgaben günstige synthetische Feldspäte mit homogenen Eigenschaften sind jedoch nur sehr schwer erhältlich. Für die Ermittlung der Energiedosisleistung einer Strahlungsquelle am Bestrahlungsort ist der Fehler zu minimieren, zumal für das oben beschriebene Radiolumineszenz-Lesegerät zehn Quellen zu kalibrieren sind. Daher wurde eine Kalibrierung mit einem synthetischen Dosimetermaterial vorgeschlagen, wobei eine Radiofluoreszenzdosimetrie auf Grundlage der physikalischen Beschreibungen in den Abschnitten 1.3.2.2 (S. 12) und 3.1 (S. 27) erfolgen muss.

Ein Versuch für eine exakte „Feldspat-Kalibrierung“ wurde in dieser Arbeit unter Verwendung der von Bu u. a. (1998) gezüchteten strukturell Feldspat-analogen Berylliumsilikate und Aluminium-Kobalt-Phosphate in Betracht gezogen. Mit diesen synthetischen Kristallen konnten tatsächlich Feldspatstrukturen reproduzierbar nachgebildet werden, nur sind diese durch die Verwendung von Beryllium und Kobalt wegen deren Toxizität unter normalen Laborbedingungen nicht zu handhaben.

3.2.2 Dosimetrische Methoden in der Lumineszenzdatierung

Zimmerman (1971) stellte ein Verfahren zur Kalibrierung von β -Laborquellen unter Nutzung des Thermoluminophors CaF_2 vor. Der Nachteil dieses Materials ist seine im Vergleich zu Quarz und Feldspat hohe effektive Kernladung (siehe Abschnitt 3.2.2.1, S. 32), was unmittelbar eine Störung der „Hohlraumtheorie“ und damit eine systematische Fehlerquelle darstellt. Unabhängig davon konnten mit diesem Material sehr präzise Kalibrierungsergebnisse erzielt werden, die ausserdem auf einer soliden dosimetrischen Grundlage standen. So untersuchten Murray und Wintle (1979) mit CaF_2 die Einflüsse der Probenträgermaterialien mit verschiedenen Kernladungen auf das Rückstreuverhalten von Elektronen und damit die in den Kristallen applizierte Energiedosis. Aitken (1979)

diskutierte Anforderungen an die Kalibrierungen für eine Vergleichbarkeit verschiedener Laboratorien.

Durch Pernicka und Wagner (1979) wurde die Nutzung von natürlichem Quarz als Kalibrierungsdosimeter vorgeschlagen. Hintergrund war der Gedanke, dass damit jegliche Umrechnungen der Energiedosen durch die Nutzung eines einheitlichen Materials entfallen. Dieses Verfahren wird auch heute noch üblicherweise für die Kalibrierung der β -Quellen eingesetzt. Bell (1980a,b) diskutierte dosimetrische Probleme wie Störungen des Sekundärelektronengleichgewichtes an Grenzflächen, die durch die γ -Kalibrierbestrahlung der Quarz-Körnchen auftreten können. Bell und Mejdahl (1981) studierten Einflüsse der optischen Transparenz der Quarz-Körnchen auf das Kalibrierungsergebnis und Smith und Prescott (1981) berichteten über die verschiedenen internationalen Ansätze in der Kalibrierung von Laborquellen in der Lumineszenzdatierung. Gegenwärtig sind dosimetrische Aspekte der Quellenkalibrierung in der Lumineszenzdatierung scheinbar von geringerem Interesse. Unter den wenigen Veröffentlichungen findet sich die Beschreibung eines Kalibrierungsverfahrens für β -Quellen von Duller (1992) unter Nutzung der sogenannten „Einscheibchen-Technik“ (single aliquot) sowie eine Arbeit von Robertson und Akber (1992) über die Kalibrierung von β -Quellen in der Thermolumineszenzdatierung von Steingut. Eine der wenigen Arbeiten, die sich mit fundamentalen dosimetrischen Problemen befasst, wurde von Göksu u. a. (1997) veröffentlicht. Die Autoren untersuchten im Zusammenhang mit einer Ringkalibrierung verschiedener Lumineszenzdatierungslaboratorien grundsätzliche Fragestellungen und deren Einflüsse auf das Kalibrierungsergebnis. Fain u. a. (1999) nutzen Monte-Carlo-Methoden zur Bestimmung des Einflusses unterschiedlicher Körnchengometrien auf die Tiefenverteilung der Betadosis. Spooner und Allsop (2000) beobachteten die räumliche Dosisverteilung durch eine $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ -Quelle in einem Risø-Datierungsgerät. Materielle Grundlage aller dieser Untersuchungen ist natürlicher Quarz. Die lumineszenzdosimetrische Kenntnis dieses stofflich und kristallphysikalisch sehr vielfältigen Minerals ist aus dosimetrischer Sicht jedoch sehr gering. Zum Beispiel gibt es keinerlei Untersuchungen zur Lumineszenzausbeute in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie; darüber hinaus sind, wie bei allen natürlich gewachsenen Kristallen, die Einflüsse des stark verschiedenen Defektinventars auf die Lumineszenzdosimetrie weitgehend unbekannt.

Wenn sich auch viele Einflüsse minimal auf das Kalibrierergebnis auswirken, so werden trotzdem oft klassische Dosimetrie-konzepte im Anwendungsbereich der Lumineszenzdatierung missachtet. Aufgabe der nachfolgenden Untersuchungen ist es daher, ein geeignetes, gut charakterisiertes, synthetisches Lumineszenzdosimetermaterial unter Beachtung wichtiger dosimetrischer Kriterien zur Kalibrierung zu finden und ein genaues und richtiges Kalibrierungsverfahren zu entwickeln.

Wesentlich für die Absorption der kinetischen Energie der geladener Teilchen in einem Medium sind die im Abschnitt 3.1 (S. 27) aufgezählten Wechselwirkungsmechanismen. In der Lumineszenzdatierung wird die in den natürlichen Dosimetermaterialien Quarz und Feldspat absorbierte Energie (Paläodosis) über ein Lumineszenzequivalent bestimmt. Der funktionale Zusammenhang zwischen Dosis und Lumineszenzfluss ist bei diesen Materialien proportional, aber nicht zwingend linear bzw. stetig (Hütt und Jaek, 1989). Die dosisabhängige Lumineszenzausbeute eines Materials ist grundsätzlich eine Frage der lumineszenzphysikalischen Eigenschaften des Defektinventars sowie der strahlungsart- und energieabhängigen Empfindlichkeit des Materials. Alle Einflussparameter spiegeln sich folglich integral in der Dosischarakteristik wieder. Wei-

terhin ist die Lumineszenzausbeute nicht immer unabhängig von der Dosisleistung der absorbierten Kernstrahlungsenergie. Derartig komplexe Fragestellungen zu Dosisleistungsabhängigkeiten sind theoretisch diskutiert worden (McKeever u. a., 1980, 1985).

Im Bezug auf Gl. 1.9 (S. 10) scheint daher der Vergleich der messtheoretischen Hintergründe der Bestimmung der Paläodosis sowie der Umgebungsdosisleistung für die Lumineszenzdatierung notwendig, da beide Größen über das zu ermittelnde Alter der Probe in Zusammenhang gebracht werden. Das ist nur dann unproblematisch, wenn die Methoden zur Bestimmung der beiden Größen ähnliche Empfindlichkeiten besitzen und damit direkt vergleichbar sind.

3.2.2.1 Lumineszenzdosimetrie zur Bestimmung der Paläodosis D_e einer Probe

In Abschnitt 3.1 (S. 27) sind wesentliche dosimetrische Konzepte zur β -Dosimetrie bereits vorgestellt worden. Für die Paläodosisbestimmung innerhalb der Lumineszenzdatierung werden die verwendeten β -Laborquellen ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ bzw. ^{137}Cs) gegen eine andere, im Idealfall eine geeichte Quelle kalibriert. Eine Grundlage der physikalisch korrekten Anwendbarkeit von Gl. 1.9 (S. 10) liegt also bei der Präzision und Richtigkeit dieser Quellenkalibrierung. Präzision und Richtigkeit werden stark durch das energieabhängige Ansprechvermögen sowie von der Lumineszenzausbeute der Dosimetermaterialien bestimmt. Die Kalibrierung der für die Datierung verwendeten Strahlungsquellen geschieht häufig in einem ^{60}Co - γ -Strahlungsfeld ($\bar{E}_\gamma=1,25$ MeV). Bei der Verwendung von verschiedenen Strahlungsquellen mit unterschiedlichen Strahlungsenergien und -arten muss das energieabhängige Ansprechvermögen der beteiligten Materialien bekannt sein. Für natürliche Dosimeter wie Quarz und Feldspat haben bisher keine Untersuchungen dazu stattgefunden. Die Lumineszenzeigenschaften unterliegen dem sensiblen Einfluss des intrinsischen und extrinsischen Defektinventars. Streng genommen müsste eine Quellenkalibrierung für jedes Probenindividuum neu erfolgen, da sich Defektstrukturen in natürlich gewachsenen Kristallen stark unterscheiden können. Aus diesen Gründen wird in dieser Arbeit von der Kalibrierung der Quellen mit Quarz bzw. Feldspat generell abgesehen und statt dessen ein gut charakterisiertes und stofflich homogenes Dosimetermaterial vorgezogen. Das ist kein neuer Ansatz, denn wie bereits erwähnt, beschrieb Zimmerman (1971) ein Kalibrierungsverfahren für die Thermolumineszenzdatierung unter Nutzung der TL-Eigenschaften von CaF_2 . Hierbei stellte jedoch die effektive Kernladung $Z_{\text{eff}}=16,6$ mit Hinblick auf die Forderungen der „Hohlraumtheorie“ einen dosimetrischen Schwachpunkt dar, da die Kernladung des Sondendosimeters gleich der des eigentlichen Kalibriermaterials sein muss (Quarz $Z_{\text{eff}} \approx 10,0$ und Feldspat $Z_{\text{eff}} \approx 10,6$).

3.2.2.2 Bestimmung der natürlichen Umgebungsdosisleistung $\Sigma \dot{D}$ einer Probe

Die Dosisleistungsbestimmung für die Lumineszenzdatierung beruht auf der Analyse der Konzentration radioaktiver Nuklide in der Probe und letztlich der daraus resultierenden Strahlungsaktivität und -wirkung (Aitken, 1985, 1998). Dies wird mittels γ -Spektroskopie, α - und β -Zählung, thermischer Neutronenaktivierung oder ICP-Massenspektrometrie realisiert. In Sedimenten liegt die Gesamtdosisleistung $\Sigma \dot{D}$ (inklusive des kosmischen und internen Strahlungsanteils) zwischen $1,0$ und $4,0$ $\text{mGy} \cdot \text{a}^{-1}$. Physikalische Grundlagen einer solchen Berechnung aus spezifischen Aktivitäten sind die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Nuklide in einem homogenen Medium sowie die Voraussetzung, dass die Ausdehnung des Mediums größer ist als die Reichweite der

verschiedenen Strahlungen (α , β , γ). Weiterhin wird zur Vereinfachung hypothetisch angenommen, dass die Strahlungsemission gleich der -absorption ist. Die Berechnung der Gesamtdosisleistung \dot{D} , erzeugt durch ein bestimmtes radioaktives Nuklid in der Probe, erfolgt über den Zusammenhang

$$(3.8) \quad \dot{D} = A_s \cdot \sum_{i=\alpha,\beta,\gamma} \int \eta_i(E) dE$$

wobei A_s die spezifische Aktivität ist und $\eta_i(E)$ einen strahlungs- und energieabhängigen Faktor darstellt, der die jeweilige Strahlung der Art i mit strahlungsspezifischen Größen verbindet, die für den Dosisaufbau im Medium entscheidend sind (Bremsvermögen, Energieabsorptionsvermögen, Dichte, effektive Kernladung, etc.). Im Vergleich zur Bestimmung der Dosisleistung über ein Lumineszenzequivalent (siehe Abschnitt 3.2.2.1, S. 32) erfolgt hierbei die Bestimmung über fundamentale Materialgrößen, die nicht vom Defektinventar beeinflusst werden. Aufbauend auf den Angaben von Mejdahl (1979) beschreiben Adamiec und Aitken (1998) die Ermittlung dieser Faktoren und die Berechnung der Dosisleistung für die Lumineszenzdatierung von Sedimenten.

Gl. 3.8 zeigt, dass die Dosisleistungsbestimmung abhängig ist von der unteren Erfassungsgrenze des verwendeten analytischen Verfahrens zur Konzentrationsbestimmung radioaktiver Nuklide (über die spezifische Aktivität A_s) sowie von der Richtigkeit der physikalischen Annahmen. Darüber hinaus müssen im Sinne der Richtigkeit eines zu bestimmenden Probenalters mittels Gl. 1.9 (S. 10) die messtechnischen Methoden zur Bestimmung der Dosisleistung sowie der Paläodosiologie vergleichbar sein. Von großem Interesse sind dafür die Ergebnisse der Untersuchungen durch Kalchgruber (2002), wobei eine Methode zur Bestimmung der natürlichen Dosisleistungen in Sedimenten unter Nutzung des Dosimetermaterials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ untersucht wurde. Die ermittelten Dosisleistungen wurden mit mittels γ -Spektrometrie ermittelten Dosisleistungen verglichen und zeigen eine gute Übereinstimmung, wenn auch die Fehler der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Lumineszenzdosimetrie etwas größer sind. Die Dosisleistungsbestimmung mit einem Sondendosimeter bietet den großen Vorteil, dass reale Strahlungsfelder ohne die Erfüllung der oben stehenden hypothetischen Annahmen für eine Dosisleistungsbestimmung über spezifische Strahlungsaktivitäten analysiert werden können, zumal $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ein α -, β -, γ -empfindliches Dosimeter ist (siehe unten, Abschnitt 3.3.1, S. 40). Mit dem Wissen, dass die beiden Dosisleistungsbestimmungsmethoden vergleichbar sind, wird im nächsten Abschnitt die Auswahl eines geeigneten synthetischen Lumineszenzdosimetermaterials für die Kalibrierung der β -Laborquellen des RL-Gerätes aus Abschnitt 2.3 (S. 20) beschrieben.

3.2.3 Untersuchung der Radiofluoreszenz synthetischer Dosimetermaterialien zur Auswahl als Kalibrierdosimeter

Ein Material zur Kalibrierung einer Energiedosisleistung am Bestrahlungsort soll sich durch folgende Kriterien für einen Einsatz in der Lumineszenzdosimetrie qualifizieren:

- *Reproduzierbare Züchtungsbedingungen zu Gewährleistung der Homogenität*
- *Hinreichende qualitative und quantitative Defektcharakterisierung*

- *Hinreichend große Empfindlichkeit für entsprechende Messaufgabe (Signaldynamik des Lumineszenz-Dosis-Verhaltens)*
- *Bekannter funktionaler Zusammenhang der Lumineszenzausbeute von der Strahlungsenergie und der applizierten Energiedosis*

Für synthetische Luminophore der klassischen Lumineszenzdosimetrie werden die ersten beiden Punkte meist vorausgesetzt, weswegen sich die nachfolgenden Untersuchungen den weiteren Kriterien widmen. Untersucht werden hierbei LiF:Mg,Ti (TLD100); Al₂O₃:C (TLD500); CaSO₄:Dy (TLD900); Li₂B₄O₇:Mn (TLD800), CaF₂:Mn (TLD400) und BeO (Fa. Thermalox).

3.2.3.1 Spektrale Radiofluoreszenz

Petö und Kelemen (1995); Petö (1996); Petö und Kelemen (1996); Petö u. a. (1997) untersuchten bereits die spektrale Radiofluoreszenz gängiger Thermoluminophore (LiF:Mg, Ti; Al₂O₃:C und CaSO₄:Dy), jedoch waren die Messbedingungen von denen in dieser Arbeit sehr verschieden.

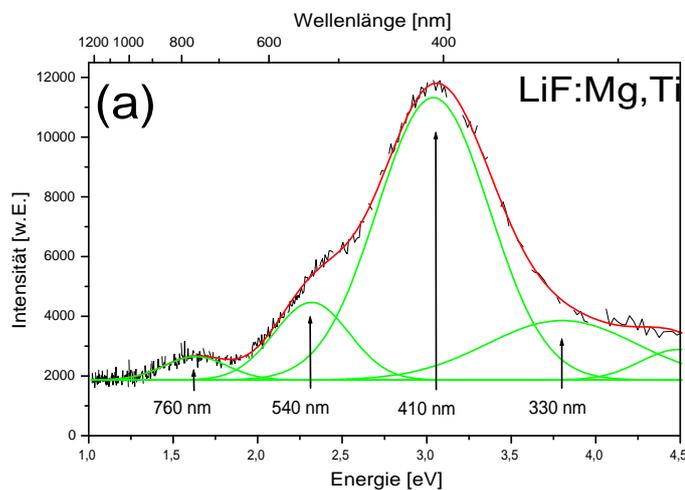


Abb. 14: Radiofluoreszenzspektrum von LiF:Mg,Ti (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).

Eine Messung unter den in Abschnitt 2.2 (S. 18) beschriebenen Möglichkeiten mit einem CCD-basierten Spektrometer sind für diese Stoffe und in diesem Wellenlängenbereich bisher nicht erfolgt. Erfurt u. a. (2000, 2001); Erfurt und Krbetschek (2002) veröffentlichten die Ergebnisse zu radiofluoreszenzspektroskopischen Untersuchungen der verbreiteten und gut untersuchten TL-Dosimeter LiF:Mg,Ti; Al₂O₃:C; CaSO₄:Dy; Li₂B₄O₇:Mn; CaF₂:Mn und BeO. Die Anregung erfolgte dabei mit einer Quelle des Radionuklids ¹³⁷Cs mit einer Aktivität (1998) von $A=3,7$ MBq. Abbn. 14, 15 (S. 35), 16 (S. 35), 17 (S. 36), 18 (S. 36) und 19 (S. 37) sind aus Erfurt und Krbetschek (2002) entnommen und zeigen die RF-Spektren aller gemessenen Luminophore. Folgende Reihenfolge ergibt sich, wenn die Luminophore von starken zu schwachen RF-Intensitäten der Hauptemissionen sortiert werden: CaF₂:Mn; CaSO₄:Dy; Al₂O₃:C; Li₂B₄O₇: Mn; BeO und LiF:Mg,Ti.

Die Hauptemissionen der RF lassen sich mit wenigen Ausnahmen sehr gut den Erkenntnissen älterer Untersuchungen der Lumineszenzspektroskopie zuordnen (Vij, 1993). Die

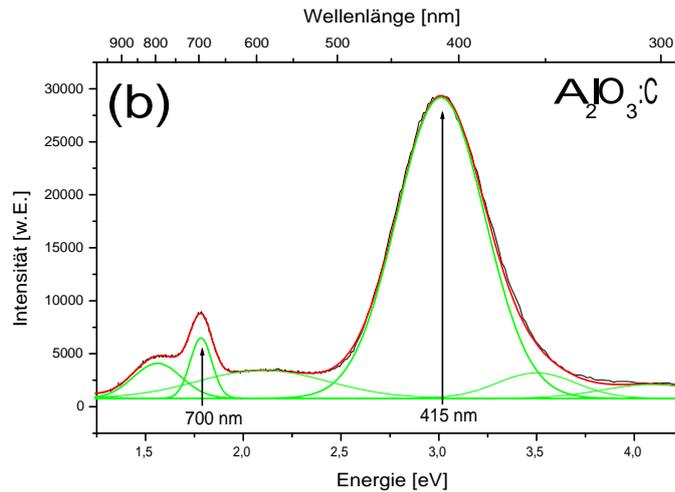


Abb. 15: Radiofluoreszenzspektrum von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (gesättigt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).

Kurvenanpassungen an Gauss-Verteilungen orientieren sich bei allen Stoffen an den bekannten Spektren.

Die Emission von $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ bei 330 nm in Abb. 14 (S. 34) ist aus früheren TL-Spektren nicht bekannt. Petö und Kelemen (1995) haben jedoch festgestellt, dass die Intensität mit dem Gehalt an Mg korreliert. Das Band bei 760 nm ist nicht bekannt; es ist auch möglich, dass Diffraktionseffekte im Gitterspektrograph dafür verantwortlich sind.

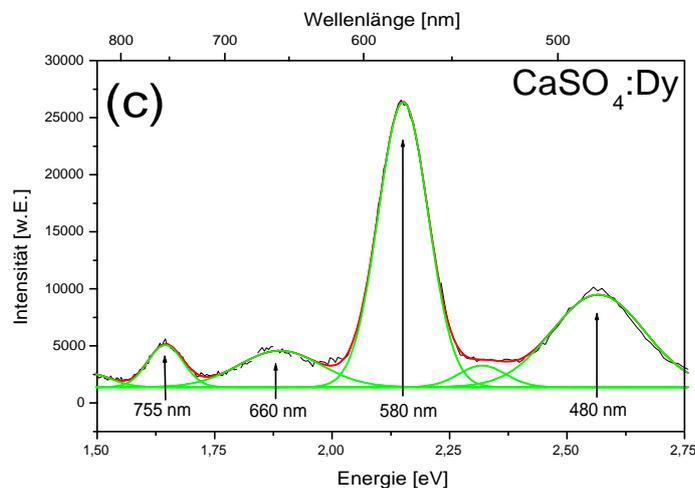


Abb. 16: Radiofluoreszenzspektrum von $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ zeigt neben der bekannten Hauptemission bei 415 nm in Abb. 15 ein weiteres Maximum bei 700 nm , das Verunreinigungen durch Cr^{3+} zugeschrieben wird und von der TL von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ (Rubin) bekannt ist. Die Emission bei 760 nm ist wahrscheinlich eine Beugungsabbildung der Hauptemission bei 415 nm , da das Intensitätsverhältnis und die Lage gleich denen bei $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ sind. Ein weiteres Band lässt sich bei ca. 340 nm erkennen und ist auch in TL-Spektren gemessen worden (Kalchgruber, 2002).

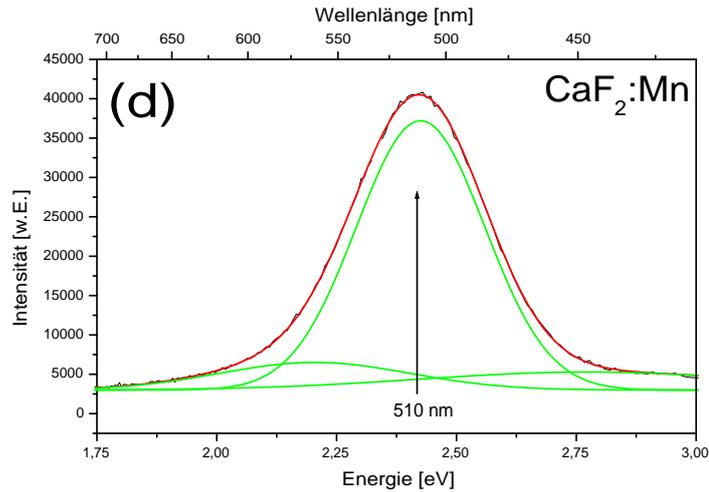


Abb. 17: Radiofluoreszenzspektrum von und $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).

$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ in Abb. 16 (S. 35) zeigt ein Maximum bei 755 nm, dessen Ursache unbekannt ist. $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ zeigt eine breite Emission bei 510 nm in Abb. 17, welche bisher nur während optischer Anregung bei 480 nm beobachtet wurde, aber nicht als RF während Röntgenbestrahlung (Vij, 1993).

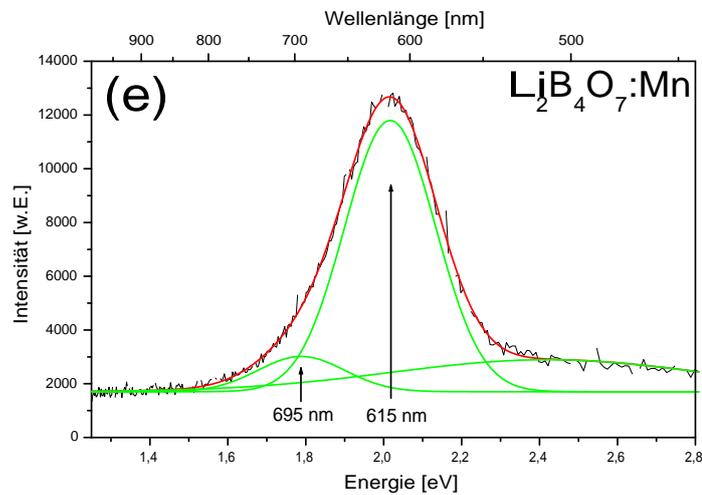


Abb. 18: Radiofluoreszenzspektren von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ zeigt neben der typischen Mn^{2+} -Emission bei 615 nm eine weitere, schwache Emission bei 695 nm, deren Ursache nicht bekannt ist (in Abb. 18). Das Spektrum von BeO in Abb. 19 (S. 37) zeigt unbekannte Emissionen bei 450-600 nm sowie bei 740 nm, welche wahrscheinlich auch auf Beugungseffekte während der Messung zurückzuführen sind.

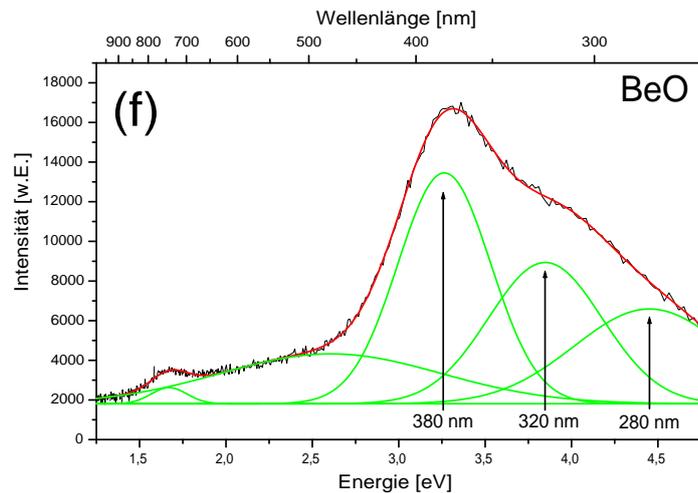


Abb. 19: Radiofluoreszenzspektren von BeO (ca. 1 kGy Luftdosis) aus Erfurt und Krbeitschek (2002).

3.2.3.2 Phänomenologische Untersuchungen zur Dosisabhängigkeit der Radiofluoreszenz

Bei den dosimetrischen Untersuchungen wurden ausschliesslich die bekannten Hauptemissionen der Stoffe gemessen, die auch in anderen lumineszenzdosimetrischen Verfahren genutzt werden. Tabelle 2 listet alle untersuchten Emissionen auf.

Tab. 2: Dosimetermaterialien und assoziierte Hauptemissionen nach Vij (1993); Akselrod u. a. (1990)

Dosimetermaterial	Hauptemission
LiF:Mg,Ti	415 nm
Al ₂ O ₃ :C	415 nm
CaSO ₄ :Dy	580 nm
Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn	615 nm
CaF ₂ :Mn	510 nm

Diese Maxima wurden mit Interferenzfiltern separiert, die gewährleisten, dass es zu keinerlei Superpositionseffekten eng beieinander liegender Emissionen kommt. Streng genommen muss für jedes Material eine Kalibrierung der Dosisleistung der Anregungsquelle am Bestrahlungsort vorgenommen werden. Da dies sehr aufwendig ist und die Eignung der Materialien für eine RF-Kalibrierung erst untersucht werden soll, wurde davon abgesehen und stattdessen die Radiofluoreszenzintensität über der Bestrahlungszeit (als Dosisäquivalent) aufgetragen.

Die Dosischarakteristika der verschiedenen Dosimetermaterialien zeigen ein sehr unterschiedliches Verhalten. Mehrere Modellvorstellungen zur Lumineszenz können zur Erklärung herangezogen werden. Die RF-Dosiskurven von LiF:Mg,Ti und Al₂O₃:C bei jeweils 415 nm (Abbn. 20, S. 38 und 21, S. 39) zeigen ein einfach exponentielles Verhalten, welches mit den Übergängen in Abb. 1 (S. 6) erklärt werden kann. Dort kann man ein kompetitives Verhalten zwischen Elektronenübergängen in Elektronenhafterme und solchen in Rekombinationszentren während der Bestrahlung ableiten. Die Wahrscheinlichkeit A_n des strahlungslosen Elektronenüberganges vom Leitungsband in den Haftterm (Übergang b in Abb. 1, S. 6) ist im thermodynamischen Gleichgewicht (ide-

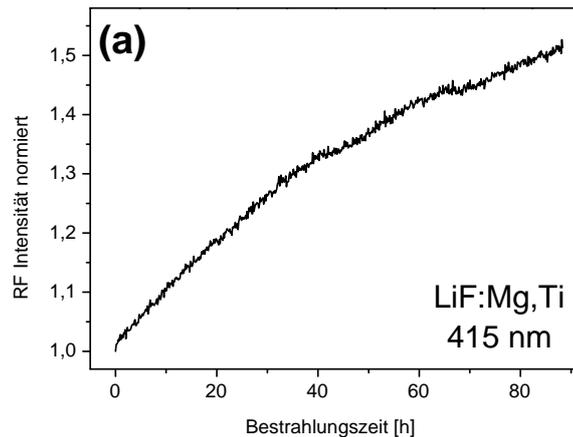


Abb. 20: Dosischarakteristik der Hauptemissionen von LiF:Mg,Ti aus Erfurt und Krbetschek (2002)

al: $T=0$ K, hier: ausgeheizte Probe) am größten, da die Elektronenhaftstellen unbesetzt sind. Dadurch zeigt die Radiofluoreszenz zu Beginn der Bestrahlung die geringste Intensität. Durch das Auffüllen der Defekte, die als Elektronenhaftstellen fungieren, sowie den aus Gründen der kristallinen Ladungsneutralität (siehe Abschnitt 1.3.2.2, S. 12) zu erwartenden Übergang von Defektelektronen vom Valenzband in das Rekombinationszentrum (Übergang e in Abb. 1, S. 6) erhöhen die Wahrscheinlichkeit A_{mn} des Übergangs der Elektronen vom Leitungsband in das Rekombinationszentrum (g). Das Erreichen der gesättigten RF-Intensität kommt der Sättigung der Besetzung der Haftstellen gleich. Für $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ werden die Vorgänge in Abschnitt 3.3.1.1 (S. 40) genauer erläutert.

$\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ (Abb. 22, S. 40) zeigt auch ein ansteigendes Intensitätsverhalten der Radiofluoreszenz bei 580 nm, wobei die Dosiskurve nicht mit einer einfach exponentiellen Funktion modellierbar ist. Das starke Ansteigen der Intensität der RF innerhalb weniger Minuten nach Beginn der Bestrahlung könnte mit weiteren strahlenden bzw. strahlungslosen Übergängen in andere Haftterme zusammenhängen, die sich durch eine niedrige Sättigungskonzentration von Elektronen auszeichnen. Das äußert sich zwangsweise in der Intensität der Emission bei 580 nm, da während der Bestrahlung von einem Quasigleichgewicht der Elektronen im Leitungsband ausgegangen wird (Chen und McKeever, 1997). Die abfallende Dosischarakteristik von $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (Abb. 23, S. 41) bei 510 nm kann als strahlender Übergang von Elektronen vom Leitungsband in Elektronenhaftterme (Übergang b in Abb. 1, S. 6) interpretiert werden, wobei die Wahrscheinlichkeit des Überganges bei steigender Konzentration von Elektronen in den entsprechenden Defekten abnimmt. Der Effekt lässt sich auch mit der durch Schön (1942) und Klasens (1946) beschriebenen Kinetik erklären, die die Übergänge von Elektronen aus Hafttermen direkt in das Valenzband (Übergang d in Abb. 1 (S. 6), hier dargestellt als Defektelektronenübergang) beschreibt. Damit verringert sich die Wahrscheinlichkeit der Rekombination der Elektronen aus dem Leitungsband (Übergang g in Abb. 1, S. 6) und somit die entsprechende Radiofluoreszenzintensität.

Das Verhalten von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ (Abb. 24, S. 42) ist ähnlich und drückt sich auch in einem sprunghaften Anstieg der Radiofluoreszenz innerhalb weniger Minuten nach Be-

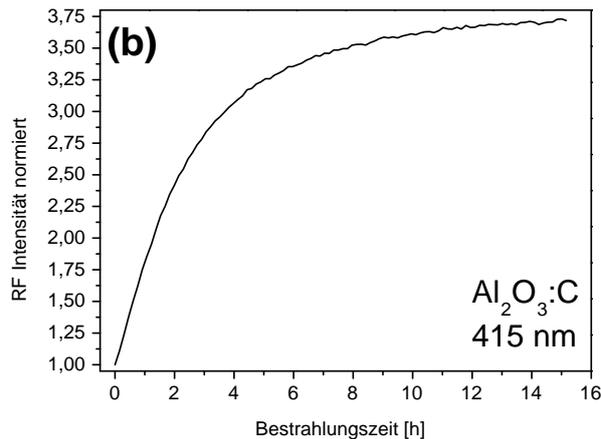


Abb. 21: Dosischarakteristik der Hauptemission von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ aus Erfurt und Krbetschek (2002)

strahlungsbeginn aus. Danach fällt der Strahlungsfluss wieder schwach ab, was die gleichen Gründe haben könnte, die für die Dosiskurve von $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ genannt wurden.

3.2.3.3 Auswahl eines synthetischen Luminophors für die RF-Kalibrierung der Laborquellen

Für die Auswahl eines synthetischen Luminophors für die RF-Kalibrierung der Laborquellen sind die Signaldynamik und -charakteristik (Empfindlichkeit und Dosisverhalten), die Stabilität der RF-Signale, die Einflüsse instabiler Defekte sowie die effektive Kernladung des Materials im Vergleich zu Feldspat und Quarz die maßgebenden Kriterien. Der Einsatz von $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ als Dosimetermaterial schliesst sich aufgrund der effektiven Kernladung von $Z_{\text{eff}}=16,6$ aus (siehe Abschnitt 3.2.2.1, S. 32). Die Dosiskurven von $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ und $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ lassen sich mit einer Exponentialfunktion beschreiben, alle anderen Materialien zeigen sehr komplexe Dosisfunktionen und scheidet damit auch ohne Untersuchung der weiteren Kriterien aus. Die größte Signaldynamik des Lumineszenz-Dosis-Verhaltens zeigt mit Abstand die Emission in $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ bei 415 nm, was somit auch der höchsten RF-Empfindlichkeit gleichzusetzen ist (Verhältnis des ausgeheizten zu gesättigtem Signal von ca. 1:4, Abb. 20, S. 38). $\text{LiF}:\text{Mg,Ti}$ wird deshalb als Dosimeter nicht in Betracht kommen, zumal die effektive Kernladung mit $Z_{\text{eff}} = 8,2$ im Vergleich zu der von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ mit $Z_{\text{eff}} = 10,2$ geringer ist als bei Quarz ($Z_{\text{eff}} \approx 10$) und Feldspat ($Z_{\text{eff}} \approx 10,6$). Die ausreichende thermische Stabilität des RF-Signals von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ bei 415 nm ist bereits bestätigt worden (Erfurt u. a., 2000). Weiterhin ist die Defektstruktur von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ sehr gut erforscht, wobei instabile Terme nur einen marginalen Einfluss auf die dosimetrische Messaufgabe haben (Akselrod u. a., 1990; Akselrod und Kortov, 1990). Das ist für eine dosimetrische Anwendung der Radiofluoreszenz ausschlaggebend, da diese Methode die kontinuierliche Erfassung eines Fließgleichgewichtes bedeutet. Dieser dynamische Gleichgewichtszustand wird durch strahlende und nichtstrahlende Ladungsträgerübergänge in instabile Terme beeinflusst (siehe auch Abschnitt 3.3.1, S. 40).

Als Radiofluoreszenzdosimeter scheint somit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ für die Kalibrierung der Laborquellen am geeignetsten.

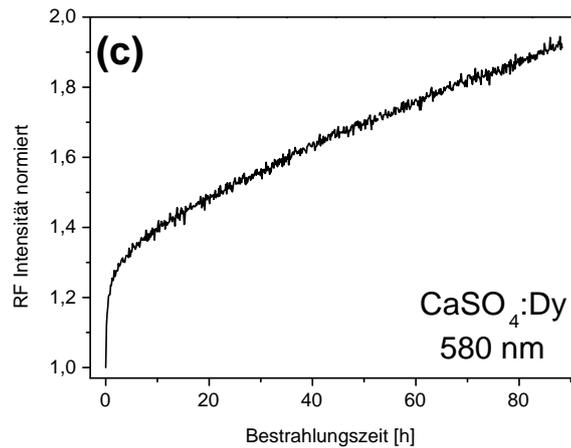


Abb. 22: Dosischarakteristik der Hauptemissionen von $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$ aus Erfurt und Krbetschek (2002)

3.3 Ermittlung der Dosisleistung der ^{137}Cs -Quellen am Bestrahlungsort mittels Radiofluoreszenz an $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

3.3.1 Materialeigenschaften von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (TLD500)

Die lumineszenzdosimetrische Geschichte des Materials $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund) ist so alt wie die Nutzung der Thermolumineszenz als Bestimmungsmethode der Strahlungsdosimetrie selbst. Daniels und Saunders (1950) untersuchten vor mehr als 50 Jahren neben anderen Substanzen die Thermolumineszenz dieses rhomboedrischen Kristalltyps. In der Natur findet man Aluminiumoxid als Edelsteine Saphir und Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$). Die folgenden Untersuchungen beziehen sich nur auf $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ (TLD500). Dabei handelt es sich um einen seit wenigen Jahren eingesetzten Kristalltyp des Aluminiumoxides, der von Akselrod u. a. (1990); Akselrod und Kortov (1990) erstmals in einer oxidierenden Kohlenstoffatmosphäre gezüchtet und dessen Anwendbarkeit in der TL-Dosimetrie beschrieben wurde. In der Kristallstruktur von Al_2O_3 bilden die O^{2-} -Ionen eine hexagonal dichte Kugelpackung. Zwei Drittel der Oktaederlücken aller Schichten sind mit Al^{3+} -Ionen besetzt (Vij, 1993). Während der Züchtung der Einkristalle in der Kohlenstoffatmosphäre werden ein Teil der O^{2-} -Ionen oxidiert, wodurch sich Sauerstofffehlstellen im Gitter bilden. In den Sauerstofffehlstellen herrscht somit ein Defizit an einer bzw. zwei negativen Ladung(en), so dass sich entweder sogenannte F^- - (4,8 eV und 5,4 eV) bzw. F-Zentren (6,1 eV) („Farbzentren“ (F-Zentren) bezeichnen entweder einfach (F) bzw. zweifach positiv geladene (F^+) lumineszierende Elektronenfehlstellen, nach Pohl, 1935) ausbilden. F-Zentren existieren in einer Konzentration von ca. 10^{17} cm^{-3} und die Dichte ρ des Materials beträgt $3,97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

3.3.1.1 Lumineszenzeigenschaften und Dosimetrie

Die Bandlücke in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ beträgt $E_g=9,5 \text{ eV}$. Die dominierende Lumineszenzemission liegt bei 3,0 eV (415 nm) und hat ihre Ursache im Übergang von Elektronen vom angeregten in den Grundzustand des F-Zentrums. Akselrod und Kortov (1990) beschrieben während Röntgenbestrahlung nur diese Emission, während andere Autoren weitere

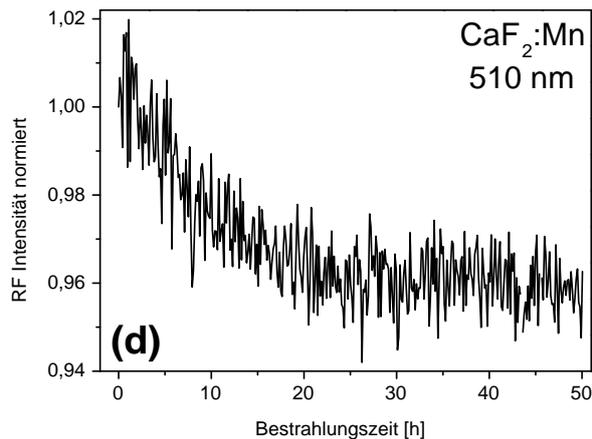


Abb. 23: Dosischarakteristik der Hauptemissionen $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ aus Erfurt und Krbetschek (2002)

Emissionsbanden nachweisen und deren Ursache teilweise erklären konnten (360 nm, 560 nm und 700 nm) (Petö und Kelemen, 1996; Erfurt u. a., 2000). Die Thermolumineszenzempfindlichkeit ist 50-mal höher gegenüber ionisierender Elektronen-, β - und Photonenstrahlung als $\text{LiF}:\text{Mg},\text{Ti}$ und kann nach der Bestrahlung durch 15-minütiges Ausheizen bei 900 °C wieder verwendbar gemacht werden.

Ist die ausgeheizte Probe ionisierender Strahlung ausgesetzt, gelangen Elektronen aus dem Valenzband sowie nach Akselrod und Kortov (1990) Elektronen aus den voll besetzten F-Zentren in das Leitungsband und rekombinieren teilweise wieder in das F-Zentrum. Ein anderer Teil geht in verschiedene Haftterme über, die thermisch unterschiedlich an das Leitungsband gekoppelt sind (330 K, 460 K, 820 K and 1170 K). Die Konzentration der F^+ -Zentren nimmt mit der Dosis ab, wohingegen die Konzentration der F-Zentren zunimmt (Konversion $\text{F}^+ \rightarrow \text{F}$ (Akselrod und Kortov, 1990)). Das äußert sich in einem Anstieg der Emission bei 415 nm, die an den oben beschriebenen Übergang in den F-Zentren gebunden ist (siehe Abb. 15, S. 35). Die wichtigste dosimetrische Elektronenhaftstelle ist die mit einer Delokalisierungstemperatur von 460 K. Energetisch tiefere Haftstellen, die mit höheren Temperaturen korrelieren, werden nicht diskutiert, da deren thermische Stabilität gesichert ist. Wichtiger ist der Einfluss der thermisch instabilen TL-Emission bei 330 K, denn aufgrund des Einflusses aller Übergänge durch die Messung der Emission bei 415 nm im Fließgleichgewicht aller Übergänge stellen diese eine Fehlerquelle für die Radiofluoreszenzdosimetrie mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ dar. Anhand der TL-Glowkurven von Akselrod u. a. (1990) lässt sich jedoch ableiten, dass die Konzentrationen flacher Haftstellen im Vergleich zur Haftstelle bei 460 K hinreichend klein sind, um zu keinem systematischen Fehler bei einer Messung zu führen. In dosimetrischen Stabilitätsuntersuchungen zur Radiofluoreszenz bei 415 nm durch Erfurt u. a. (2000) konnten innerhalb der Messunsicherheiten keine signifikanten Signalverluste festgestellt werden, was diese Vermutung bestätigt. Die Übergangsrate von Elektronen aus dem Leitungsband dn_c/dt während der Bestrahlung kann wie in Gl. 3.9 (S. 42) zusammengefasst werden.

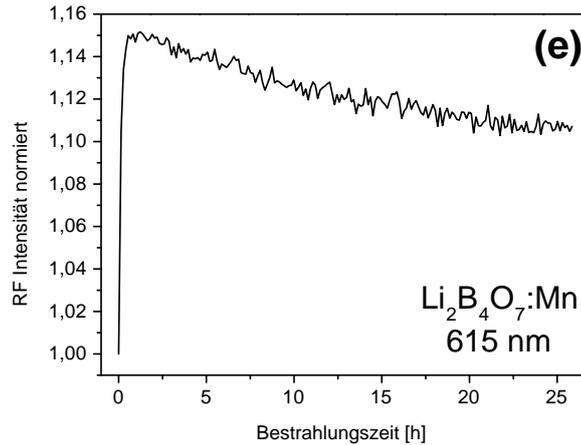


Abb. 24: Dosischarakteristik der Hauptemission von $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Mn}$ aus Erfurt und Krbetschek (2002)

$$(3.9) \quad \frac{dn_c}{dt} = g - \frac{n_c(N_{460\text{K}} - n_{460\text{K}})A_{460\text{K}}}{-n_c m_{3,0\text{eV}} A_{3,0\text{eV}}} - n_c \sum_i (N_i - n_i) A_i - n_c \sum_j m_j A_j$$

Darin ist g die Ionisationsrate, ausgelöst durch die Bestrahlung, n_c die Dichte der Elektronen im Leitungsband, $N_{460\text{K}}$ ist die Sättigungsdichte von Elektronen in der zur 460 K TL-Emission assoziierten Haftstelle, $A_{460\text{K}}$ ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs des Elektrons aus dem Leitungsband in der zur 460 K TL-Emission gehörigen Haftstelle. In dem mit der Summe aus i bezeichneten Term haben die Parameter die gleiche Bedeutung, beziehen sich aber auf die o.g. flachen bzw. tiefen Haftstellen in $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Weiterhin bedeuten $m_{3,0\text{eV}}$ die Dichte von Defektelektronen im zur Emission bei 3.0 eV (415 nm) gehörenden Rekombinationszentrum (Grundzustand des F-Zentrums) und $A_{3,0\text{eV}}$ die Übergangswahrscheinlichkeit von Elektronen in das Rekombinationszentrum. Der sich aus der Summe von j ergebende Term beleuchtet das Verhalten aller anderen strahlenden bzw. strahlungslosen Rekombinationsmöglichkeiten von Elektronen aus dem Leitungsband. Die beiden in Gl. 3.9 unterstrichenen Terme sind die für die RF-Dosimetrie an $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ wesentlichen. Wird der Parameter $n_{460\text{K}}$ größer, verringert sich die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{460\text{K}}$. Im Gegensatz dazu vergrößert sich die Übergangswahrscheinlichkeit $A_{3,0\text{eV}}$, d.h. die Intensität der blauen RF-Emission bei 415 nm wird größer.

3.3.1.2 Lumineszenzausbeute in Abhängigkeit von der Strahlungsenergie

Wie in Abschnitt 3.2.2 (S. 30) angesprochen, existieren für Feldspat und Quarz keinerlei Daten zur Abhängigkeit der Lumineszenzausbeute von der Strahlungsenergie und -art. Physikalisch sind solche Untersuchungen auch wenig sinnreich, da jede natürliche Mineralprobe ein anderes Defektinventar aufweist.

Akselrod und Kortov (1990) haben den funktionalen Zusammenhang der Thermo-lumineszenzausbeute von der Strahlungsenergie für $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ untersucht und sind zu

den in Abb. 25 gezeigten Resultaten gelangt. Da bei der oben beschriebenen Radiofluoreszenzdosimetrie die Annahme gemacht wird, dass der gleiche Haftterm wie bei der TL involviert ist, kann diese Untersuchung zur Betrachtung genutzt werden.

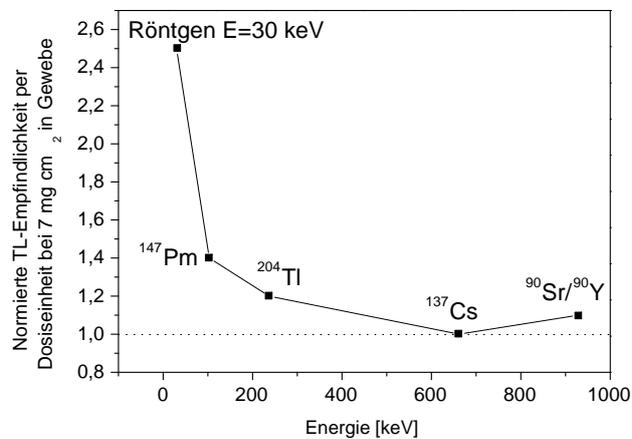


Abb. 25: Normierte Thermolumineszenzempfindlichkeit (^{137}Cs ($E_\gamma=662$ keV)) als Funktion der Strahlungsenergie von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ nach Akselrod und Kortov (1990)

Wichtig ist hierbei die Feststellung, dass das Material auf β - und γ -Strahlung gleich reagiert und daher für eine gemischte β - und γ -Gegenkalibration genutzt werden kann. Der Energiebereich der ^{60}Co -Quelle ist nicht mit betrachtet worden. Die qualitative Ähnlichkeit des Graphen in Abb. 25 mit dem Massenbremsvermögen und dem Massenenergieabsorptionskoeffizienten im gleichen Energiebereich (siehe Abschnitte 3.3.2.5, S. 46 und 3.3.2.6, S. 47 und die TL-Dosischarakteristik in Akselrod und Kortov (1990)) lässt aber die Annahme zu, dass sich die Empfindlichkeit nicht signifikant ändert.

3.3.2 Kalibrierungsprotokoll und dosimetrische Einflussparameter

Die vorzunehmende Kalibrierung der ^{137}Cs -Quellen soll nur für die im Feldspat erzeugte Dosisleistung am Bestrahlungsort erfolgen und läuft nach folgendem Protokoll ab:

1. Auswahl der Korngröße der zu kalibrierenden Feldspatminerale sowie der daraus resultierenden Korngröße der ausgeheizten $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Dosimeterkörnchen.
2. Kalibrierbestrahlung der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Dosimeterkörnchen in einer idealerweise geeichten γ -Quelle
3. Messung der RF-Intensität definierter γ -Dosis im Radiolumineszenz-Gerät
4. Bleichung der Dosimeter ohne Veränderung der Geometrie
5. Regeneration der RF-Intensität definierter γ -Dosis mit der β -Quelle unbekannter Dosisleistung

6. *Berechnung der unbekanntes Dosisleistung der β -Quelle unter Berücksichtigung verschiedener Massenbremsvermögen bzw. Massenschwächungskoeffizienten für die an der Kalibrierung beteiligten Materialien*

Im Folgenden sollen einige dieser Punkte weiter betrachtet werden.

3.3.2.1 Korngröße und Tiefendosisverteilung bei β -Bestrahlung

Die Korngröße der Probe hat einen wesentlichen Einfluss auf das dosimetrische Verhalten bei β -Bestrahlung. Die in das Material eindringenden β -Partikel und Elektronen haben eine energiespezifizierte Reichweite, die wiederum über die Dichte des Materials mit der sogenannten Tiefendosisverteilung verbunden ist. Berechnungsmethoden für die Eindringtiefe von β -Partikeln und Elektronen in ein Material sowie die Erläuterung von weiteren Phänomenen wie Streueffekten sind u.a. in Stolz (2002) aufgeführt. Die Tiefendosisverteilung ist die Dosisverteilung entlang des Zentralstrahls in einem Medium und lässt sich experimentell bestimmen bzw. umrechnen (Reich, 1990; Greening, 1992).

Die Tiefendosisverteilung und die Dichte stehen in direkter Proportionalität. Bei der Kalibrierung einer β -Quelle mit einer Sonde an Stelle des zu kalibrierenden Materials muss dies Berücksichtigung finden. Da für die Radiofluoreszenz das gesamte Körnchen angeregt wird, ist hierbei nur die integrale Energiedeposition entlang des Weges des β -Partikels und Elektrons im Medium interessant und nicht die Dosis an einer bestimmten Stelle dieses Weges. Daraus wird ersichtlich, dass in einem Material höherer Dichte auf einer kürzeren Weglänge die gleiche Energiedosis deponiert wird, wie in einem Material geringerer Dichte entlang eines entsprechend längeren Weges. In der klassischen Lumineszenzdosimetrie nutzt man für die Erfassung dieses integralen Parameters die Flächenmasse, üblicherweise angegeben in $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$. Für die Kalibrierung muss für die Sonde die gleiche Flächenmasse genutzt werden, wie für das zu kalibrierende Material. Bei Lumineszenzdatierungen werden Korngrößen von ca. 130-150 μm genutzt, d.h. für eine Kalibrierung mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ muss bei einem Dichteverhältnis von (2,56:3,97) $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (=1:1,54) für das $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ eine Korngröße von 85-97 μm verwendet werden. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ist bei der Firma Landauer (USA) in der Korngrößenfraktion 90-106 μm kommerziell erhältlich und wurde für die Kalibrierung herangezogen. Damit ergibt sich für die Kalibrierung mit der in Abschnitt 2.3.1.3 (S. 22) beschriebenen Probengeometrie eine Flächenmasse von ca. 10 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$.

3.3.2.2 Kalibrierbestrahlung in einer γ -Quelle

Die Bestrahlungen wurden mit einer ^{60}Co -Quelle der Fa. STEP Sensortechnik Pockau GmbH durchgeführt, die bei einer Messunsicherheit von 2% eine Energiedosisleistung in Luft von ca. 500 $\text{mGy} \cdot \text{h}^{-1}$ aufweist. Das Konzept des Sekundärelektronengleichgewichts nach DIN6814 (2001)¹ konnte nicht ideal erfüllt werden, da mit Filtern aus Plexiglas ($\rho=2,20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) gearbeitet wurde. Weiterhin ist SEG nur zu gewährleisten, wenn die Probe in einer 4π -Geometrie bestrahlt wird, was technisch nicht ohne großen Aufwand realisierbar ist. Für weitere Untersuchungen muss das Filtermaterial an die

¹DIN6814: „Sekundärelektronengleichgewicht (SEG) an einem Punkt innerhalb eines Materials besteht, wenn die in einem kleinen Volumenelement heraustransportierte und nicht in Bremsstrahlung umgewandelte Energie gleich der von Sekundärelektronen in das Volumenelement hineintransportierten und darin verbleibenden Energie ist.“

Materialeigenschaften des Al_2O_3 angepasst werden. Bestrahlungsbehälter aus gesinter-tem Korund (Al_2O_3) scheinen hierfür sehr gut geeignet zu sein. Generell ist die Probenausdehnung wesentlich geringer als die Reichweite der Strahlung, weswegen deren Schwächung im Probenvolumen sehr gering ist. Aus Aitken (1985) ist bekannt, dass γ -Strahlung der Energie $E_\gamma = 662 \text{ keV}$ von ^{137}Cs in Quarz um $2\% \cdot \text{mm}^{-1}$ abgeschwächt wird. Um Gradienten der Tiefendosisverteilung zu vermeiden muss die zu durchstrahlende Dicke so klein wie möglich gehalten werden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Bestrahlung wurde die $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Probe mit einer γ -Luftdosis von 19,59 Gy bestrahlt. Die Dosis in dieser Größenordnung leitet sich aus dem Dosisverhalten der Radiofluoreszenz bei 415 nm ab, welche in Abschnitt 3.3.2.4 erläutert wird.

Die Kalibrierung der Energiedosisleistung der γ -Quelle für Luft muss bei der Berechnung der in den $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Dosimetern absorbierten Strahlungsenergie über die Massenenergieabsorptionskoeffizienten berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 3.3.2.5, S. 46).

3.3.2.3 Lichtempfindlichkeit und Bleichungsverhalten von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ist in starkem Maße lichtempfindlich. Moscovitch u. a. (1993) untersuchten das Bleichungsverhalten bei verschiedenen Wellenlängen und konnten feststellen, dass die Bleichwirkung des TL-Peaks bei 190°C mit steigender Energie des Bleichungslichtes zunimmt. Eine Besonderheit des $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ liegt in der dosimetrischen Lumineszenzempfindlichkeit des Materials im Bereich des UV-B-Wellenlängenbereichs zwischen 280 nm und 320 nm. Colyott u. a. (1997, 1999) haben ein Empfindlichkeitsmaximum der Lumineszenzsensitivität bei der Bestrahlung der Dosimeter mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 307 nm ermittelt. Diese Eigenschaft kann für die UV-Lumineszenzdosimetrie mit diesem Material genutzt werden, muss aber während des Bleichens bei der hier beschriebenen RF-Kalibrierung beachtet werden. Der Anteil der UV-B-Strahlung der verwendeten Osram HTI Lampe ist vernachlässigbar klein (siehe Abb. 13, S. 24), daher spielt der Effekt des Signalaufbaus durch UV-Licht keine Rolle. Sollten andere Bleichungslampen verwendet werden, müssen deren Emissionsspektren beachtet werden.

3.3.2.4 Regeneration des γ -bestrahlten RF-Signals

Die Dosischarakteristik der RF-Emission bei 415 nm (siehe Abb. 15, S. 35) wurde durch Erfurt u. a. (2000, 2001); Erfurt und Kröbetschek (2002); Erfurt u. a. (2003) sowie in dieser Arbeit in Abschnitt 3.3.1.1, S. 40 beschrieben. Abb. 26 (S. 46) zeigt die Dosiskurve der Emission bei 415 nm sowie schematisch das Prinzip der Einpunkt-Radiofluoreszenz-Kalibrierung.

Die Voraussetzungen für einen solchen Kalibrierungsansatz wurden bereits beschrieben. Die Dosiskurve der RF-Emission bei 415 nm (Abb. 26, S. 46) lässt sich nach Erfurt u. a. (2003) mit einer Exponentialfunktion der Art

$$(3.10) \quad \Phi(t) = \Phi_0 + \sum_{i=1}^2 \Delta\Phi_i \cdot (1 + e^{-\delta_i t}),$$

die sich aus Gl. 3.9 (S. 42) ableitet, sehr exakt modellieren. Mit den Parametern der

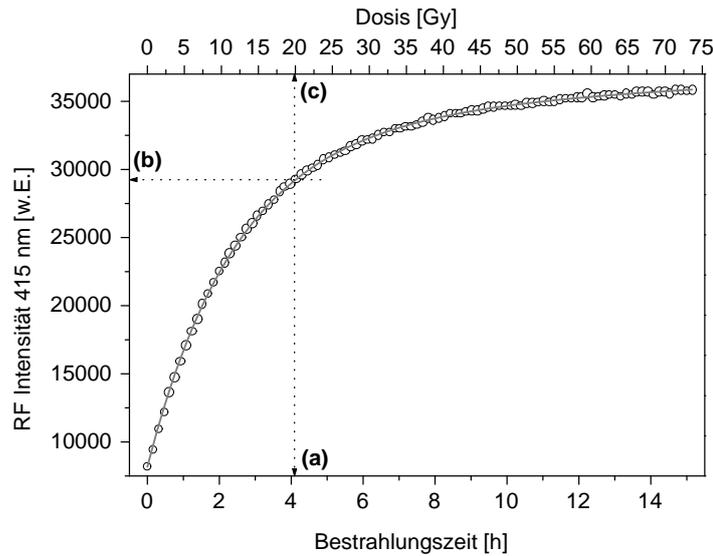


Abb. 26: Dosiskurve der Radiofluoreszenz bei 415 nm von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ sowie das Prinzip der Einpunkt-Radiofluoreszenz-Kalibrierung der β -Dosisleistung nach Erfurt u. a. (2003) : (a) Bestrahlungszeit zur Regeneration des durch γ -Strahlung generierten Lumineszenzsignals, (b) Lumineszenzsignal erzeugt durch γ -Bestrahlung, (c) Dosiswert der Kalibrierbestrahlung

Kurvenanpassung kann über diese Gleichung die unkorrigierte Dosisleistung der Quelle unter Nutzung des γ -Dosispunktes (siehe Abb. 26) berechnet werden.

3.3.2.5

Berechnung der γ -Dosisleistung aus dem Massenenergieabsorptionsvermögen für Luft und Al_2O_3

Für die Dosimetrie sind nur die Anteile der Strahlungsenergie wesentlich, die infolge von Wechselwirkungen mit einem Medium in diesem absorbiert werden. Verwendet man für die Bestimmung der Kerma² im Falle des Sekundärelektronengleichgewichtes den sogenannten Massenschwächungskoeffizienten μ/ρ als materialvergleichenden Parameter, ist für die Energiedosisbestimmung der Massenenergieabsorptionskoeffizient μ_E/ρ zu verwenden. Diese Größe beschreibt die in einem Volumenelement eines Mediums absorbierte Photonenenergie, die unter Berücksichtigung der Anteile, die letztlich mit Sekundärelektronen, die durch den Compton-Effekt erzeugt wurden, als Bremsstrahlung wieder aus dem betrachteten Medium heraustransportiert wird. Analog zur Verwendung des Massenbremsvermögens von Elektronen im Fall der β -Sondendosimetrie unter Erfüllung der „Hohlraumtheorie“ (Abschnitt 3.1, S. 27), lässt sich damit die γ -Energiedosis D , in dem hier beschriebenen Fall von Luft (D_p) auf Al_2O_3 übertragen. Gl. 3.11 zeigt diesen Zusammenhang

$$(3.11) \quad D = k \cdot D_p = \frac{(\mu_E/\rho)}{(\mu_E/\rho)_p} \cdot D_p$$

Im Energiebereich der für die γ -Bestrahlung verwendeten ^{60}Co -Quelle ($\bar{E}_\gamma = 1,25 \text{ MeV}$) sind jedoch die Unterschiede der Verhältnisse der Massenschwächungs- und Massen-

²„Kinetic energy released in matter“

energieabsorptionskoeffizienten im konkreten Fall praktisch unbedeutend. Mit der Datenbank XCOM (Berger und Hubbel, 1987) konnten die Wechselwirkungsquerschnitte als Maß für die Massenenergieabsorptionskoeffizienten für Al_2O_3 und Luft³ berechnet werden. Die genaue Bestimmung der Massenenergieabsorptionskoeffizienten für derartige Materialien ist nicht über deren atomare Anteile zu bestimmen, da sekundäre Photonen wiederum unterschiedlich mit den einzelnen atomaren Bestandteilen wechselwirken. Als Näherungswert ist jedoch der Wechselwirkungsquerschnitt für die hier angestellten Betrachtungen ausreichend. Die Verläufe wurden in Abb. 27 dargestellt.

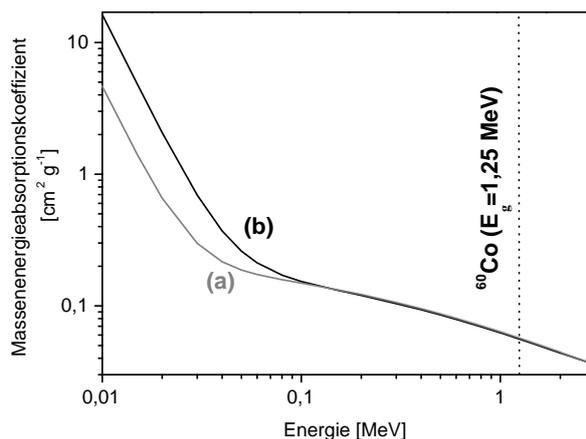


Abb. 27: Vergleich der energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitte von Al_2O_3 (a) und Luft (b) nach Berger und Hubbel (1987)

Über das Verhältnis k der berechneten Wechselwirkungsquerschnitte von $\mu_E/\rho = 0,0558 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für Al_2O_3 und $\mu_E/\rho = 0,0569 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ für Luft lässt sich unter Annahme eines Sekundärelektronengleichgewichts während der γ -Bestrahlung die in den $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Dosimetern absorbierte Dosis mittels Gl. 3.11 (S. 46) berechnen.

3.3.2.6 Berechnung der β -Dosisleistung aus dem Massenbremsvermögen

Wurde über die RF-Dosiskurve des $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ die Dosisleistung, wie in Abschnitt 3.3.2.4 (S. 45) gezeigt, bestimmt und für die unterschiedlichen Massenenergieabsorptionskoeffizienten von Al_2O_3 und Luft korrigiert, muss eine abschliessende Korrektur der β -Dosisleistung für Kalifeldspat (KAlSi_3O_8), wie in Abschnitt 3.1 (S. 27) beschrieben, erfolgen.

Die Massenbremsvermögen für Al_2O_3 und Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) wurden mittels Daten aus ICRU37 (1984) und der Datenbank ESTAR (Berger u. a., 2000) berechnet. Abbildung 28 (S. 48) zeigt die Verläufe der Parameter für das Energiespektrum der β -Partikel aus den zu kalibrierenden ^{137}Cs -Quellen.

Für eine exakte Berechnung des Verhältnisses der Massenbremsvermögen von Al_2O_3 und Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) müsste das gesamte Betaspektrum sowie die beiden Konversionselektronenlinien des ^{137}Cs betrachtet werden. Wie in Abb. 28 (S. 48) ersichtlich

³Zusammensetzung: 78,1% N_2 , 20,93% O_2 , 0,93% Ar , 0,03% CO_2 , 0,01% H_2

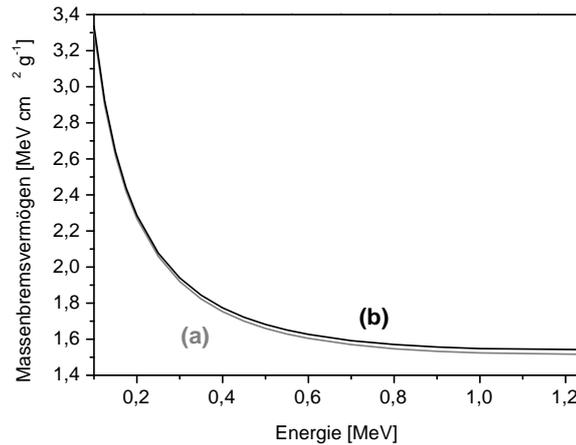


Abb. 28: Vergleich der energieabhängigen Massenbremsvermögen von Al_2O_3 (a) und Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) (b) nach ICRU37 (1984); Berger u. a. (2000)

sind die Unterschiede der Massenbremsvermögen beider Stoffe sehr gering. Die Kalibrierung in dieser Arbeit beschränkt sich deshalb auf die maximalen β -Energien der drei Zerfälle in ^{137}Cs . Abgeleitet aus Gl. 3.7 (S. 30) und mit den Werten in Tabelle 3 berechnet sich die in Kalifeldspat absorbierte Dosis wie in Gleichung 3.12 angegeben.

$$(3.12) \quad D = D_p \cdot \sum_{i=1}^3 \chi_i \cdot f_i \quad \text{mit } f_i = \left(\frac{(S/\rho)}{(S/\rho)_p} \right)_i$$

Tab. 3: Maximale β -Energien von ^{137}Cs , ihre Wahrscheinlichkeiten sowie die entsprechenden Verhältnisse der Massenbremsvermögen für die Bestimmung der β -Dosis in Kalifeldspat nach Gl. 3.12

i	maximale β -Energie [keV]	Zerfallswahrscheinlichkeit χ_i	f_i
1	514	0,944	1,0133
2	892	0,00000588	1,0156
3	1176	0,0562	1,0165

3.3.3 Ergebnisse der Kalibrierung

Verknüpft man die Dosiskorrekturen aus den Abschnitten 3.3.2.5 (S. 46) und 3.3.2.6 (S. 47), dann gilt für den konkreten Fall der γ -Vergleichskalibrierung mit einer Luftdosis sowie der β -Sondenlumineszenzdosimetrie für durch $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ersetzten Kalifeldspat (KAlSi_3O_8) der Zusammenhang in Gl. 3.13 für die Berechnung der Dosisleistung. Bedingungen hierfür sind die Annahme eines Sekundärelektronengleichgewichtes bei der γ -Bestrahlung sowie die Einhaltung der Bragg-Gray-Bedingungen bei der γ -Dosisrekonstruktion mittels β - und Elektronenstrahlung.

$$(3.13) \quad \dot{D} = \frac{k \cdot f \cdot D_\gamma}{t} = \frac{(0,9807 \cdot 1,0137 \cdot 19,59) \text{ Gy}}{t}$$

Bei der am 21.03.2002 erfolgten fünfmaligen Wiederholung der beschriebenen Kalibrierung pro Quelle ergaben sich die Dosisleistungen und ihre Vertrauensbereiche ($P=95\%$) wie in Tabelle 4 ersichtlich.

Tab. 4: Korrigierte β -Dosisleistungen der ^{137}Cs -Laborquellen für Feldspat am Bestrahlungsort vom 21.03.2002

Quelle-Nr.	$\dot{D} \pm \Delta_{95\%}\dot{D} [\text{Gy}\cdot\text{h}^{-1}]$	Fehler [%]
1	$4,86 \pm 0,15$	3,1
2	$4,80 \pm 0,18$	3,8
3	$4,11 \pm 0,11$	2,7
4	$4,07 \pm 0,11$	2,7
5	$3,86 \pm 0,07$	1,8
6	$3,60 \pm 0,14$	3,9
7	$3,74 \pm 0,09$	2,4
8	$3,64 \pm 0,10$	2,7
9	$3,76 \pm 0,10$	2,7
10	$4,61 \pm 0,13$	2,8

Eine Kontrolle der Kalibrierung kann durch den geringen Aufwand jährlich durchgeführt werden bzw. die aktuelle Dosisleistung über die Halbwertszeit des ^{137}Cs und das radioaktive Zerfallsgesetz für jede Messung berechnet werden.

3.4 Diskussion

Die in Kapitel 3 angestellten Untersuchungen hatten zwei grundsätzliche Motivationen. An erster Stelle stand die präzise und richtige Kalibrierung der Laborquellen des automatisierten Radiolumineszenzgerätes. Die hohe Präzision ist insbesondere wegen der Verwendung von 10 Quellen des Radionuklides ^{137}Cs für die zu messenden Teilproben einer Datierung notwendig. Da die durch die Quellen applizierten β -Dosen für statistische Berechnungen heran gezogen werden, muss der systematische Fehler minimiert werden, der durch die Dosisleistungskalibrierung eingebracht wird. Bei herkömmlichen TL- und OSL-Datierungsgeräten mit nur einer Bestrahlungsquelle sind die Anforderungen an die Präzision nicht als so hoch einzustufen, da der systematische Fehler der Kalibrierung auf alle bestrahlten Proben einheitlich übertragen wird. Der Anspruch an die Richtigkeit der Kalibrierung ist selbstverständlich unabhängig von verwendeten Geräten bzw. Methoden.

Weiterhin wurden in diesem Kapitels einige dosimetrische Aspekte der Anwendbarkeit der Lumineszenzdatierungsverfahren diskutiert. Da zur Berechnung des Ablagerungsalters der zu datierenden Sedimente die über die Quellenkalibrierung ermittelte Paläodosis und die über die spezifische Strahlungsaktivitätsbestimmung berechnete Umgebungsdosisleistung der Mineralkörnchen ins Verhältnis gesetzt werden, wurde die Frage nach der Vergleichbarkeit der Messverfahren diskutiert. Herkömmliche Verfahren nutzen natürlichen Quarz als Dosimetermaterial für die Bestimmung der Dosisleistung, ohne dass neben seiner geringen Empfindlichkeit grundsätzliche dosimetrische Parameter dieses Materials aufgeklärt wurden.

Durch die Nutzung des synthetischen Dosimetermaterials $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ wurden beide Probleme gelöst. Dieses Material ist bestens charakterisiert und wird in der Lumineszenzpersonnendosimetrie erfolgreich eingesetzt. Die Linearität des Lumineszenz-Dosis-Verhaltens ist überprüft worden, und die unteren und oberen Erfassungsgrenzen sind bekannt. Die effektive Kernladung ist ungefähr gleich der von Feldspat und Quarz, was sich in ähnlichen Massenenergieabsorptionskoeffizienten und Massenbremsvermögen äußert. Die unterschiedliche Dichte und die sich daraus ergebende unterschiedliche Tiefendosisverteilung wurde durch die Anpassung der Flächenmasse gelöst. Die Anwendung einer radiofluoreszenzdosimetrischen Messmethode ist aufgrund dafür günstiger Defektstrukturen möglich. Aus der Literatur ist bekannt, dass die Bestimmung der Umgebungsdosisleistung der Mineralkörnchen mit γ -spektrometrischen Verfahren und mit insitu-Dosimetern aus $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ vergleichbare Resultate liefert. Daraus lässt sich schließen, dass die Empfindlichkeiten gegenüber ionisierender Strahlung auch vergleichbar sind, womit die Berechnung des Ablagerungsalters aus der über die Sonde $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ kalibrierten Paläodosi und der mittels γ -Spektrometrie ermittelten Sedimentdosisleistungen, die ebenfalls mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Sondendosimetern reproduzierbar sind, gerechtfertigt scheint.

Die Methode der Sondendosimetrie mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ hat natürlich experimentelle Grenzen. Eine Fehlerquelle liegt in den nicht idealerweise erfüllten Bragg-Gray-Bedingungen („Hohlraumtheorie“) sowie des ebenfalls nicht idealerweise erfüllten Sekundärelektronengleichgewichtes bei der γ -Kalibrierbestrahlung. Gerade an den Grenzflächen der Dosimeterkörnchen zu den Aluminium-Probenträgern sind bei der Verwendung von $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ im Vergleich zu Feldspat Unterschiede zu erwarten. Weiterhin wurden durchstrahlte Materialflächen (Flächenmassen) angenommen, deren Homogenitäten durch die Nutzung von Körnchen und die sich ergebenden Körnchenzwischenräume durch die verschiedenen Korngrößen bei der Kalibrierung mit $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ und der Datierungsmessung mit Kalifeldspat eingeschränkt sind. Zur Klärung solcher Probleme müssen umfangreiche Modellierungen mit Monte-Carlo-Methoden durchgeführt werden.

Dem gegenüber steht aber ein sehr geringer Fehler der Quellenkalibrierung von maximal 3,8 %, eine sehr gute Reproduzierbarkeit bei Wiederholungsmessungen und die Unabhängigkeit von regional abhängigen Defektstrukturen natürlicher Dosimeter und den damit verbundenen spektroskopischen und dosimetrischen Schwankungen. Nicht zu unterschätzen ist auch der geringe zeitliche Aufwand von wenigen Stunden durch die hohe Empfindlichkeit der $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ -Dosimeter. Dieser Ansatz kann uneingeschränkt auch für die Kalibrierung der Dosisleistungen von β -Laborquellen mittels TL bzw. OSL an $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ empfohlen werden.

4

Radiolumineszenzspektroskopie und -dosimetrie an Kalifeldspäten

Defektspektroskopie und Lumineszenzdosimetrie sind eng zusammengehörige physikalische Gebiete. Im Bereich der Lumineszenzdatierung an natürlich gewachsenen Kristallen mit ihren Varietäten gestalten sich qualitative und quantitative defektspektroskopische Analysen als sehr schwierig. Das gilt insbesondere für Feldspäte, da synthetische Analoge nur schwer erhältlich sind. Das folgende Kapitel befasst sich daher mit möglichen defektstrukturellen Ursachen der infraroten Lumineszenz bei 1,43 eV (865 nm) in Kalifeldspäten sowie deren dosimetrischen Auswirkungen.

4.1 Defektstrukturelle Untersuchungen zur IR-Lumineszenz von Kalifeldspäten

4.1.1 Forschungsstand

Die Energiedifferenz der Bandlücke der Feldspäte konnte bisher nicht exakt bestimmt werden, obwohl zumindest aus Experimenten zur optischen Anregung durch Jaek u. a. (1997a,b) bekannt ist, dass diese mindestens 7 eV beträgt. Die von diesen Autoren untersuchten Alkalifeldspatminerale wurden mittels Thermodiffusionsverfahren mit Europium, Kupfer, Gallium, Indium und Tellur dotiert, um Lumineszenzmodelle experimentell zu untersuchen.

Eine weniger die Defekte beleuchtende Erklärung dieser Emission wurde durch Poolton u. a. (2001b) aufgezeigt, als mittels Zyklotronresonanz die effektive Elektronenmasse $m_e^* = (0,79 \pm 0,02) \cdot m_e$ (m_e entspricht der Ruhemasse des Elektrons) für $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ bestimmt werden konnte. Damit lassen sich quantenmechanische Modelle für elektronische Prozesse berechnen, welche die Kenntnis dieser Größe meist voraussetzen. De-

taillierte Kristallfeldmodelle existieren jedoch nur für die typischen Feldspat-Rekombinationsdefekte Mn^{2+} und Fe^{3+} (Telfer und Walker, 1978), die aber nicht mit den IR-Erscheinungen zusammenhängen. Poolton u. a. (2002b) haben unter Annahme des einfachsten und damit wasserstoffanalogen Defekts mit der effektiven Elektronenmasse die Energiedifferenz des IR-Übergangs $1s \rightarrow 2p$ berechnet. Für diesen Übergang ergibt sich für Natriumfeldspat $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ die Energiedifferenz $E_{1 \rightarrow 2} = (1,48 \pm 0,04)$ eV. Dieser Wert stimmt recht gut mit den optischen Anregungsenergien im IR in Alkalifeldspäten überein, die zwischen 1,41 eV und 1,47 eV angenommen werden (Hütt u. a., 1988; Clark und Sanderson, 1994; Poolton u. a., 1995a). Die Annahme eines wasserstoffähnlichen Verhaltens mag spekulativ sein, die experimentell ermittelte effektive Elektronenmasse $m_e^* = (0,79 \pm 0,02) \cdot m_e$ ist jedoch ähnlich der von Wasserstoff mit $m_e^* = 0,76 \cdot m_e$, womit eine Analogie belegbar ist. Obwohl derartige Berechnungen üblich sind (Marfunin, 1979a), ist hierbei jedoch die Betrachtung des Wasserstoffatoms im Vergleich zu einem im Kristallgitter platzierten Defektion problematisch, da dessen Eigenschaften wesentlich von der Umgebung am Einbauort abhängen.

Von großer Bedeutung bei der Aufklärung der IR-Lumineszenz ist der vermutete Zusammenhang des Anregungsmaximums bei ca. 1,41-1,47 eV (zusammenfassend in Krbeschek u. a., 1997) mit dem Emissionsmaximum bei ca. 1,43 eV (865 nm). Wesentlich ist hierbei, dass das IR-Anregungsmaximum nicht nur in Kalifeldspäten sondern auch in Plagioklasen zu finden ist, im Gegensatz dazu aber die IR-Lumineszenz nur in den Kalifeldspatvariationen Mikroklin und Orthoklas auftritt. Der Kalifeldspat Sanidin hingegen zeigt das IR-Emissionsmaximum nicht. Der direkte Zusammenhang zwischen beiden „infraroten“ Phänomenen liegt durchaus nahe, wurde aber bisher nur angenommen.

In dem Pionierwerk zur infraroten Anregbarkeit der Kalifeldspäte durch Hütt u. a. (1988) konnte bereits festgestellt werden, dass neben dem Anregungsmaximum bei 1,41-1,47 eV (865 nm) ein weiteres Maximum bei ca. 1,33 (930 nm) existiert. Mehrere Autoren haben dieses Verhalten nicht bestätigt (Bailiff und Barnett, 1994; Godfrey-Smith und Cada, 1996). Spätestens seit den Messungen durch Clark und Sanderson (1994) sowie Bøtter-Jensen u. a. (1994); Poolton u. a. (1995b) wird zumindest die Existenz eines sehr breiten Anregungsmaximums zwischen 1,29 eV und 1,47 eV nicht länger bezweifelt.

4.1.2 Spektrale Untersuchung der IR-Radiofluoreszenz >900 nm

Falls dieses breite Anregungsband, wie von einigen Autoren angenommen, aus zwei Maxima besteht und der Kristalldefekt hinter dem zweiten IR-Anregungsmaximum ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die die für das Maximum bei 1,41-1,47 eV angenommen werden, dann könnte eine weitere Emission im IR die Folge sein. Messungen mit dem CCD-Spektrometer (Abschnitt 2.2, S. 18) lassen derartige Untersuchungen zu, jedoch zeigen Abb. 8 (S. 18) sowie Tabelle 1 (S. 19) den dafür ungünstigen Empfindlichkeitsverlauf des CCD-Detektors. Abb. 29 (S. 53) (oben) gibt das RF-Spektrum der gebleichten Probe K7 (Probenbeschreibung siehe Anhang B.1 (S. 127) bzw. in Dütsch, 1994) wieder.

An der Abweichung zwischen Messung und Kurvenanpassung in Abb. 29 (S. 53) (unten) lässt sich erkennen, dass die Anpassung an die Gauss-Verteilung mit den Emissionen bei 1,43 eV und 1,71 eV nicht exakt das Spektrum beschreibt. Problematisch ist hierbei generell die nicht erfolgte Sensitivitätskorrektur der Spektren. Bei Betrachtung des Empfindlichkeitsverlaufs des CCD-Chips (Abb. 8, S. 18) wird klar, dass die Inten-

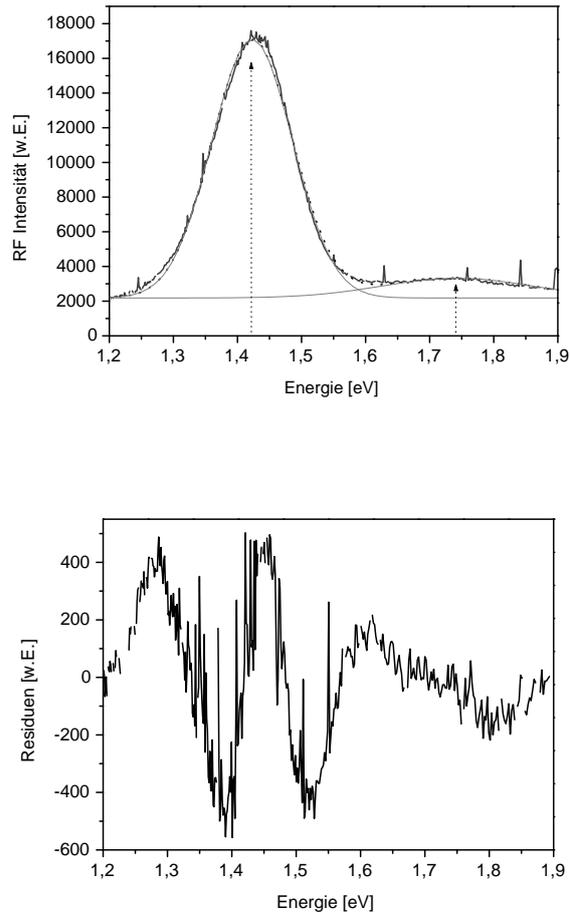


Abb. 29: Oben: Ausschnitt aus dem RF-Spektrum der Probe K7 (Beschreibung Anhang B.1, S. 127) im Bereich 1,2-1,9 eV mit Gauss-Verteilung den bekannten Emissionen bei 1,43 eV und 1,71 eV
Unten: Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung an die Gauss-Verteilung im Bild oben

sitäten der Emissionen im infraroten Bereich höher sind, als in den gemessenen Spektren vermittelt wird.

In Abb. 30 (S. 54) ist die Anpassung des gleichen Spektrums wie in Abb. 29 an 3 Emissionen erfolgt, erweitert um eine weitere im IR. Die Kurvenanpassung lieferte bei dieser Probe einen Peak bei 1,35 eV (915 nm).

Die Existenz dieser Emission wird weiterhin untermauert von Untersuchungen an Kalifeldspat durch Schilles (2002). Dabei wurde ein Spektrometer verwendet, das im IR wesentlich empfindlicher ist, als das in dieser Arbeit verwendete. Aus den dort gemachten Angaben ist ein ausgeprägtes Emissionsverhalten von Kalifeldspäten im IR bis ca. 1000 nm zu erkennen und aus der Gestalt der Spektren lassen sich auch mehrere Emissionen vermuten. Es wurde jedoch nur eine Emission mit einer Energie im Bereich 1,36 eV bis 1,40 eV angenommen, wobei jedoch diese Feststellung nicht auf einer Gauss-Anpassung beruht.

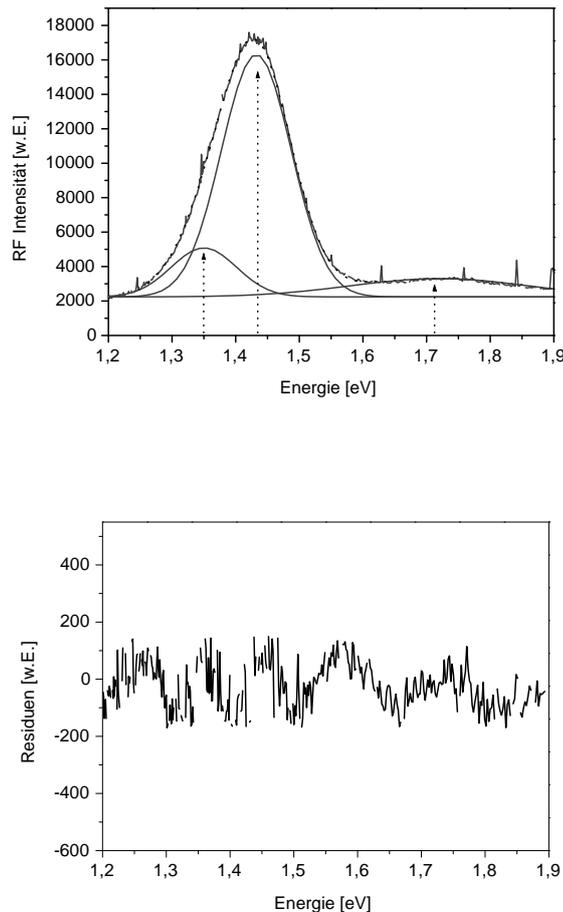


Abb. 30: Oben: Ausschnitt aus dem RF-Spektrum der Probe K7 (Beschreibung Anhang B.1, S. 127) im Bereich 1,2-1,9 eV mit Gauss-Verteilung den bekannten Emissionen bei 1,43 eV und 1,71 eV und einer weiteren IR-Emission bei ca. 1,35 eV
 Unten: Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung an die Gauss-Verteilung im Bild oben

4.1.3 Zeitaufgelöste Elektronenbeschleuniger-Messungen der Radiophosphoreszenz an Kalifeldspäten

Um die Existenz dieser zweiten IR-Emission zu beweisen, sollte der Nachweis mit einem Detektor durchgeführt werden, der im IR empfindlicher ist, als die bisher genutzten. Möglich war dies durch eine Kooperation mit der interdisziplinären Arbeitsgruppe „Zeitaufgelöste Spektroskopie“ der Fakultät für Chemie und Mineralogie an der Universität Leipzig. Dabei konnte ein gepulster Elektronenbeschleuniger ($E=1$ MeV, Pulslänge 1-20 ns, Dosis/Pulse 10-200 Gy) gekoppelt mit einer optischen Detektionseinrichtung, basierend auf einem UV-IR-Spektrometer (Detektion: 200-700 nm (SEV), 600-1200 nm (Si-Avalanche-Photodiode) mit automatischer Unterdrückung der Nebenmaxima des Monochromators), genutzt werden. Die Untersuchungen erfolgten an $1 \times 1 \times 1$ cm³ großen Stücken zweier Proben aus Gesteinsfeldspäten (Mikroclin K4 und Orthoklas K7) der mineralogischen Sammlung der TU Bergakademie Freiberg. Diese Kalifeldspäte sind bereits durch Dütsch (1994) mineralogisch erfasst worden (siehe auch Anhang B.1,

S. 127). Das Emissionsverhalten unter den beschriebenen Bedingungen soll hier am Beispiel der Probe K7 gezeigt werden.

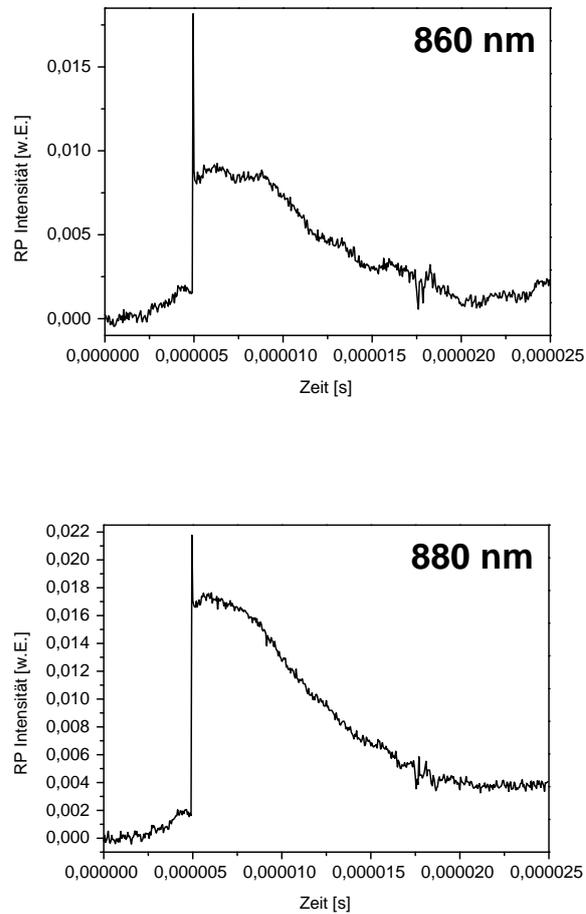


Abb. 31: RP-Zerfallskurven bei 860 nm und 880 nm im Zeitintervall zwischen 0 μs bis 20 μs nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns

Während der Messungen am Elektronenbeschleuniger wurden die Proben 10 ns langen Pulsen ausgesetzt und zwischen diesen Pulsen die Radiophosphoreszenz im Wellenlängenbereich zwischen 250 nm bis 1000 nm im Wellenlängenintervall von 10 nm über einen Zeitraum nach dem Elektronenpuls von ca. 20 μs (IR) bzw. 3 μs (UV-VIS) gemessen. Abbn. 31 und 32 (S. 56) zeigen exemplarisch die Zerfallskurven der Radiophosphoreszenz bei 860 nm, 880 nm, 900 nm und 920 nm.

Der Spike in den 4 Graphen ist ein Triggerimpuls zum Schalten der Messtechnik, der durch die Fluoreszenz der Luft bei der Wechselwirkung mit dem Elektronenpuls entsteht. Aus den RP-Zerfallskurven lässt sich ein RP-Spektrum erzeugen, wenn die spektralen Intensitäten zu jeweils dem gleichen Zeitpunkt nach dem Elektronenbeschuss dargestellt werden. Abb. 33 (S. 57) zeigt ein solches Spektrum ca. 500 ns nach dem Elektronenbeschuss.

Auch hier ist deutlich zu sehen, dass das IR-Emissionsband nicht aus einer einzelnen Emission bestehen kann. Die Kurvenanpassung an eine Gaussverteilung ergibt zwei

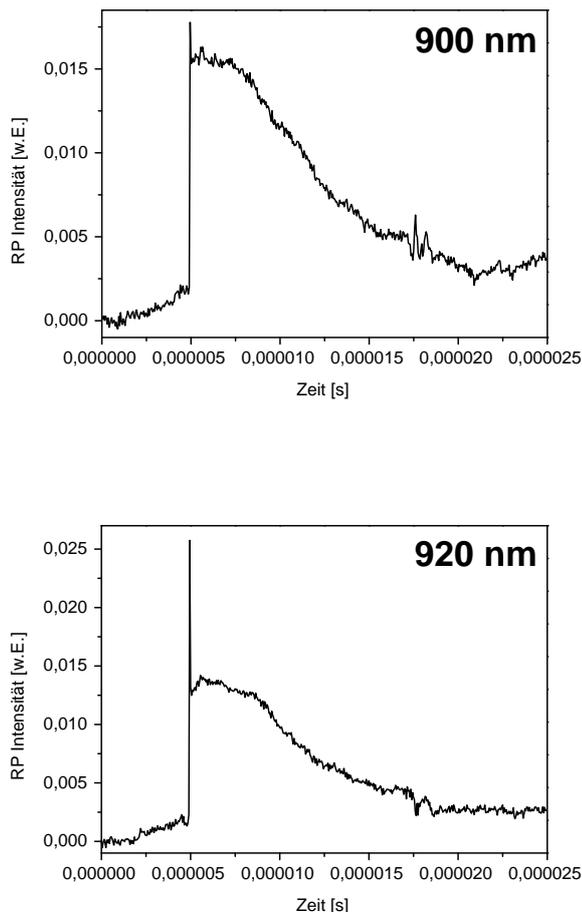


Abb. 32: RP-Zerfallskurven bei 900 nm und 920 nm im Zeitintervall zwischen 0 μs bis 20 μs nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns

Peaks, bei 1,36 eV und 1,43 eV. Alle Messungen, die im Folgenden mit dem automatisierten RL-Messgerät aus Abschnitt 2.3 (S. 20) durchgeführt werden, bestimmen grundsätzlich die Intensität der IR-Emission bei 865 nm (1,43 eV), die auch bei der Radiofluoreszenz dominierend zu sein scheint.

Auffällig ist auch die lang anhaltende Phosphoreszenz im IR über einen Zeitintervall von mehr als 20 μs . Abb. 34 (S. 57) zeigt die Phosphoreszenz der gleichen Probe K7 bei 280 nm, die ca. 1,3 μs nach dem Elektronenpuls abgeklungen ist.

Für die Feldspat-Emissionen bei 285 nm (4,35 eV), 320 nm (3,68 eV) und 420 nm (2,95 eV) werden Pb^{2+} bzw. Tl^+ (285 nm) und Eu^{2+} (420 nm) als Substitute für K^+ verantwortlich gemacht (Marfunin, 1979b; Gorobets u. a., 1989). Pb^{2+} als Ursache der UV-Emission ist jedoch weiterhin umstritten; in der Literatur finden sich Berichte über UV-Lumineszenzemissionen unter IR-Anregung an Proben ohne nachweisbare Pb-Konzentrationen (Krbetschek u. a., 1996). Die Ursache der Emission bei 320 nm ist nicht bekannt. Dabei lässt sich feststellen, dass die Emissionen im IR (915 nm und 865 nm) und im UV bei 285 nm die stärkste Intensität bei der RP zeigen (Abb. 36, S. 58). Im RF Spektrum sind die Emissionen im blauen und UV-Bereich kaum sichtbar (Abb. 37, S. 59).

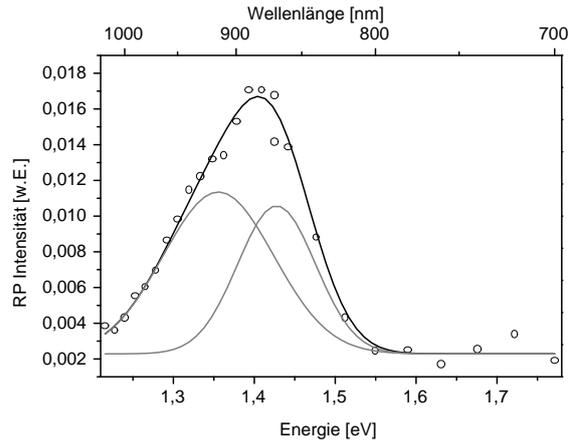


Abb. 33: RP-Spektrum der Probe K7 500 ns nach dem Elektronenpuls mit den Emissionen bei 1,36 eV (915 nm) und 1,43 eV (865 nm)

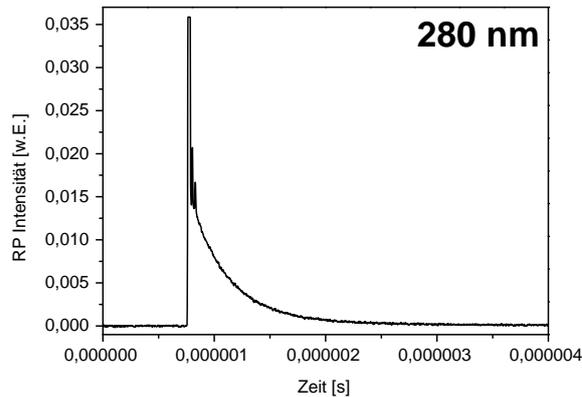


Abb. 34: RP-Zerfallskurve bei 280 nm im Zeitintervall zwischen 0 μ s bis ca. 3,5 μ s nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns

Bei der Suche nach einem Defekt, der Ursache dieses Verhaltens insbesondere im IR sein könnte, soll im Folgenden versucht werden, Erkenntnisse über mineralogische und physikalische Aspekte der Mikroklinvarietät Amazonit von Woksmenzev u. a. (1989) auf „gewöhnliche“ Kalifeldspäte zu übertragen. Die blau-grüne Farbe des Amazonits entsteht u.a. durch Absorptionsmaxima, die mit der Formation $\text{Pb-O}^- \dots \text{Mg}^{2+}$ in Verbindung gebracht werden (Speit und Lehmann, 1982) und generell mit dem hohen Pb-Gehalt der Amazonite zusammenhängen. Woksmenzev u. a. (1989) untersuchten auch die IR-Lumineszenz der Amazonite unter Röntgenbestrahlung und stellten eine Emission bei ca. 865 nm fest. Diese zeigt ein ähnliches Dosisverhalten, wie die in dieser Arbeit diskutierte IR-RF bei „gewöhnlichen“ Kalifeldspäten.

Abb. 38 (S. 60) stellt ein RF-Spektrum der gebleichten Amazonitprobe K2 (Beschreibung siehe Anhang B.1, S. 127) sowie in Abb. 39 (S. 61) das RF-Spektrum der gleichen Probe nach 4 Stunden Ausheizen bei 1000 °C dar. Deutlich zu erkennen ist die

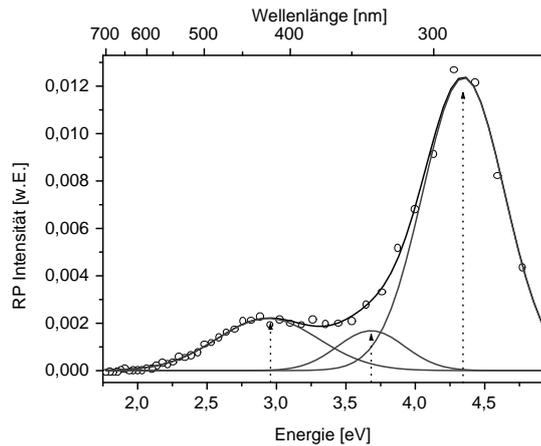


Abb. 35: RP-Spektrum der Probe K7 100 ns nach dem Elektronenpuls mit den Emissionen bei 4,35 eV (285 nm), 2,95 eV (420 nm) und 3,68 eV (320 nm)

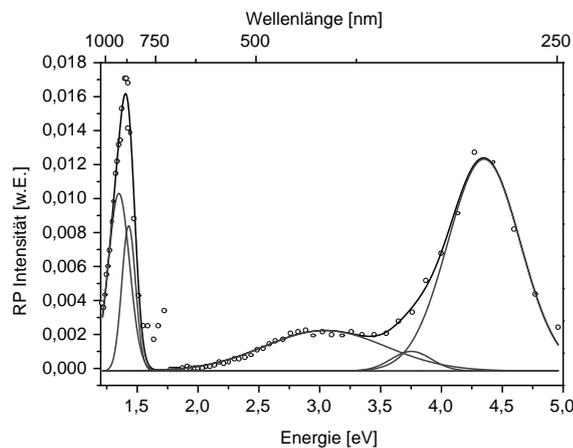


Abb. 36: Gesamtes UV-IR Radiophosphoreszenz-Spektrum der Probe K7 angeregt durch einen Elektronenbeschuss von 10 ns Länge

extrem starke Zunahme des IR-Emissionsbandes, dessen mögliche Ursache weiter unten erläutert wird (Abschnitt 4.2.3.1, S. 80). Speziell zur IR-Lumineszenz des Amazonits konnten durch Woksmenzev u. a. (1989) folgende Erkenntnisse erzielt werden:

- In Amazoniten kann die IR-Lumineszenz sowohl unter Photo- als auch unter Röntgenanregung beobachtet werden.
- Im optischen Anregungsspektrum zeigen sich bei Amazonit zwei Bänder mit den Maxima 380 nm (3,26 eV) und 550 nm (2,25 eV), die mit dem Emissionsmaximum im IR zusammenhängen.
- Bei Aufheizen der Proben zeigt sich bis ca. 450 °C keine Änderung der IR-RF; danach nimmt die Intensität der IR-RF stark zu, die optische Anregbarkeit der IR-Lumineszenz jedoch ab.
- Zu Beginn der Röntgenbestrahlung steigt die Intensität der IR-RF kurz

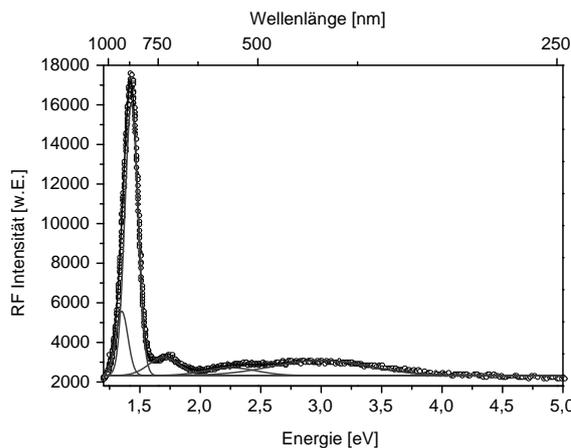


Abb. 37: RF-Spektrum der Probe K7 gemessen mit dem CCD-Spektrometer mit einer ^{137}Cs -Anregungsquelle

an und fällt danach exponentiell ab.

Auch bei „gewöhnlichem“ Mikroklin bzw. Orthoklas ist die IR-Lumineszenz nicht auf die Radiofluoreszenz beschränkt. Wie Abb. 40 (S. 61) zeigt, kann die IR-Lumineszenz auch als TL oder unter optischer Anregung (siehe Abschnitt 4.1.5, S. 65) beobachtet werden. Die TL bei 865 nm wurde mit einem konventionellen TL-Messgerät der Fa. Risø (Bøtter-Jensen, 1999) bestimmt, jedoch mit dem gleichen Sekundärelektronenvervielfacher und entsprechendem Interferenzfilter, der auch im automatisierten RL-System genutzt wird. Das RP- und OP-Verhalten der Kalifeldspäte wurde bereits durch Trautmann (1999) beschrieben.

Die optische Anregbarkeit der IR-Emission ist bei „gewöhnlichen“ Kalifeldspäten bisher nicht untersucht worden. In der ersten Arbeit über das optische Anregungsverhalten der Kalifeldspäte durch Hütt u. a. (1988) wurden die Messungen mit Anregungsenergien von maximal 2,35 eV durchgeführt, jedoch zeigen die untersuchten Feldspäte alle ein Maximum bei ca. 2,2 eV. Ob dieses Maximum allerdings mit der Anregung der IR-Lumineszenz und damit mit dem gleichen Defekt verbunden ist, wurde hierbei nicht untersucht. Die UV-Anregung im Bereich von 3,26 eV ist an Kalifeldspäten bisher nicht erfolgt.

Ein kurzer Anstieg der IR-RF zu Beginn der Bestrahlung konnte durch Schilles (2002) beobachtet werden, jedoch nur in sehr geringem Maße. Bei den Messungen mit dem RL-System in der vorgelegten Arbeit ist ein derartiger Effekt nicht nachgewiesen worden. Das thermische Verhalten der IR-Lumineszenz in Kalifeldspäten ist ebenfalls dem des Amazonits ähnlich und wird in den Abschnitten 4.1.5.3 (S. 67) und 4.2.3 (S. 80) näher beleuchtet.

Die Erkenntnisse über die IR-Lumineszenz bei 865 nm des Amazonits durch Woksmenzev u. a. (1989) führten zu dem Schluss, dass diese Emissionserscheinung durch Pb-Ionen erzeugt wird, die durch strahlungsinduzierte Konversion von Pb^{2+} zu Pb^+ als Elektronenfallen fungieren. Pb^{2+} zeigt keine IR-Lumineszenz, demnach ist Pb^+ für die IR-Lumineszenz zuständig. Geschlussfolgert wurde diese aus Arbeiten von Nagli und

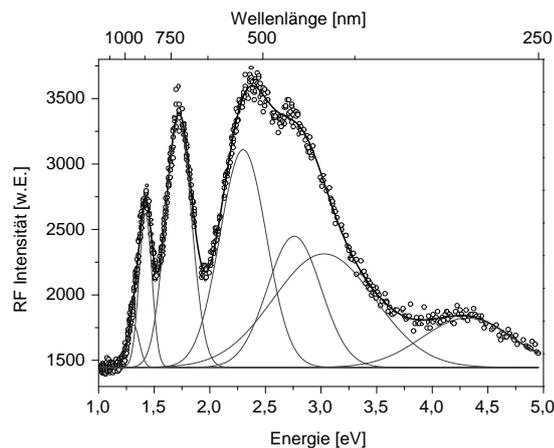


Abb. 38: RF-Spektrum der gebleichten Amazonitprobe K2 gemessen mit dem CCD-Spektrometer mit einer ^{137}Cs -Anregungsquelle mit den Emissionen bei 1,35 eV (915 nm); 1,43 eV (865 nm); 1,73 eV (715 nm); 2,25 eV (550 nm); 2,73 eV (450 nm); 3,05 eV (410 nm) und 4,35 eV (285 nm) aus Erfurt (2003)

Dyachenko (1986a,b) zur spektralen Anregbarkeit und zum spektralen Emissionsverhalten der Pb^+ -IR-Lumineszenz an synthetischem KCl:Pb . Die beobachteten Effekte der IR-Lumineszenz sind in Amazoniten und Kalifeldspäten gleich, auch wenn Marfunin und Bershov (1970) behaupten, dass Pb^{2+} nur in Amazoniten und nicht anderen Kalifeldspäten vorkommt. Die grundsätzlichen Eigenschaften dieser Pb^+ -IR-Lumineszenz werden im nächsten Abschnitt erläutert und mit den Erkenntnissen der Alkalifeldspäte verglichen.

4.1.4 Modells substanz Kaliumchlorid KCl:Pb zur spektralen und dosimetrischen Beschreibung der IR-RF in Kalifeldspäten

Die Kristallgruppe der Alkalihalogenide wird seit den 30er Jahren wegen ihres einfachen kubisch-flächenzentrierten Kristallgitters, reproduzierbarer Züchtungsbedingungen und der Möglichkeit der Erzeugung einer Vielzahl von Defektstrukturen als Modells substanz zur Klärung physikalischer Prozesse in dielektrischen und halbleitenden Kristallen herangezogen (z.B. für die Begriffsbestimmung der sogenannten „Farbzentren“ (F-Zentren) durch Pohl, 1935). Die Transparenz der Kristalle ist sehr günstig für den Nachweis von Lumineszenzemissionen im UV- bis IR-Bereich. Die Energiedifferenz der Bandlücke von KCl beträgt 8,4 eV (Poole u. a., 1975).

4.1.4.1 Spektrale und dosisabhängige Radiofluoreszenz von KCl:Pb

Die Messungen der Radiofluoreszenz erfolgten an synthetischen KCl:Pb -Kristallen mit einer Pb -Konzentration von 30 ppm, die freundlicherweise durch Prof. Ferando Fermi (Universita di Parma, Italien) zur Verfügung gestellt wurden. Die transparenten Kristalle wurden vor der Messung auf eine Korngröße von ca. 150 μm zerkleinert und die Radiofluoreszenzspektren, angeregt durch eine ^{137}Cs -Quelle ($A=3,7 \text{ MBq}$ (1998)) unter den in Abschnitt 2.2 (S. 18) angegebenen Messbedingungen, aufgenommen. Abb. 41 (S. 62) zeigt das RF-Spektrum einer unbestrahlten KCl:Pb -Probe.

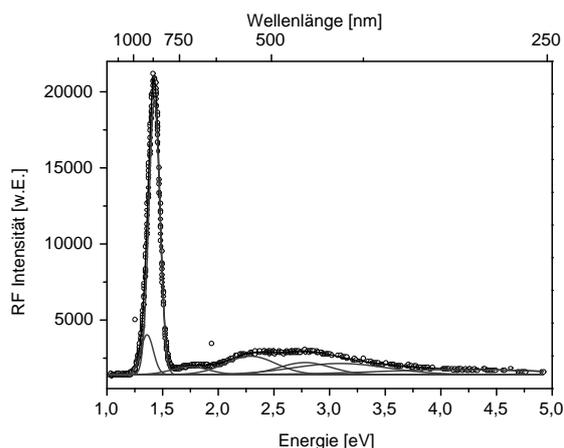


Abb. 39: RF-Spektrum der gleichen Probe K2 nach Ausheizen 4 Stunden bei 1000 °C. Deutlich ist der starke Anstieg des IR-Emissionsbandes zu sehen, während die UV-VIS-Emissionen weitgehend unverändert bleiben (aus Erfurt (2003))

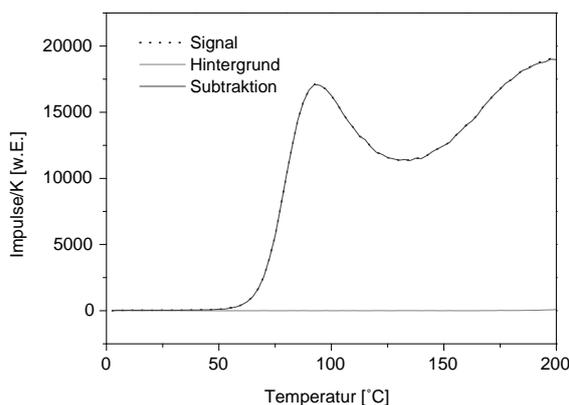


Abb. 40: TL-Glowkurve bei 865 nm der bestrahlten Probe K7 (ca. 60 Gy)

Nagli und Dyachenko (1986b) haben die beiden IR-Emissionen unter optischer Anregung bei 1,18 eV (1050 nm) und 1,27 eV (975 nm) detektiert. Woraus die Verschiebungen dieser Energien zu denen in dieser Arbeit gemessenen Emissionen bei 1,27 eV (975 nm) und 1,33 eV (930 nm) resultieren, ist nicht nachzuvollziehen. Auf jeden Fall aber haben Nagli und Dyachenko (1986b) nur 25 Messwerte für die Rekonstruktion des Emissionsspektrums zwischen 1,1 eV und 1,5 eV aufgenommen. Mit dem CCD-Spektrometer wurden im gleichen Wellenlängenbereich mit 366 Messwerten die Spektren bestimmt. Die Autoren des Pionierwerkes zur IR-Lumineszenz von KCl:Pb informieren zudem nicht über die Messbedingungen. Die Dosisabhängigkeit der beiden Emissionen lässt sich nicht mit dem automatisierten RL-System messen, da der verwendete Sekundärelektronenvervielfacher nur bis ca. 920 nm empfindlich ist. Also erfolgte die dosimetrische Auswertung über die Gauss-Anpassung der Emissionsspektren im IR. Die Ergebnisse in Form zweier Dosiskurven der Emission bei 1,27 eV und der bei 1,33 eV sind in Abb. 43 (S. 63) zu sehen.

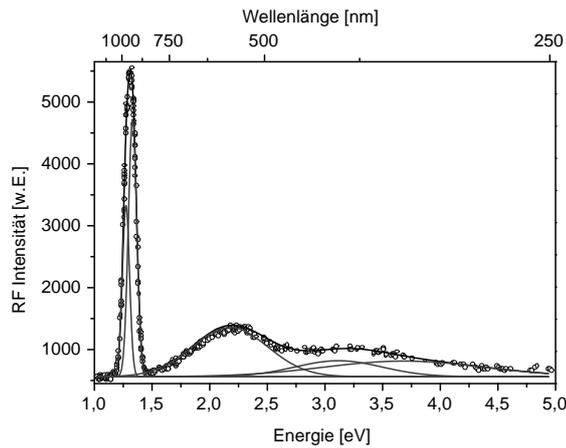
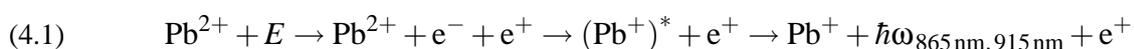


Abb. 41: RF-Spektrum von KCl:Pb (30 ppm Pb) von ca. 250 nm bis 1000 nm mit den Emissionen bei 1,27 eV (975 nm); 1,33 eV (930 nm); 2,20 eV (560 nm); 3,15 eV (395 nm) und 3,85 eV (320 nm) (aus Erfurt (2003))

Eine Kalibrierung der Dosisleistung der Anregungs- und Bestrahlungsquelle am Bestrahlungsort ist für KCl nicht erfolgt, daher wird als Maß für die Dosis die Bestrahlungszeit angegeben. Unter der Annahme, dass die Dosisleistung ähnlich der für Kalifeldspäte ist, würde die Sättigung der IR-RF bei ca. 20-30 Gy eintreten, was im Vergleich zur Sättigungsdosis der Kalifeldspäte von mehr als 1000 Gy einen großen Unterschied darstellt. In der rechten Darstellung in Abb. 43 (S. 63) sind die dosisabhängigen Spektren zu sehen. Auffällig ist hierbei, dass sich die Intensitäten der Emissionen im UV-VIS nicht mit der Dosis ändern. Bezogen auf die IR-RF bei 1,27 eV und 1,33 eV kann dies ein Erklärung für die geringe Sättigungsdosis sein, da die Übergangsraten für Elektronen in die Rekombinationszentren, die mit den UV-VIS-Zentren zusammenhängen, nicht zunehmen und damit die Dominanz bei den Elektronenübergängen in den IR-RF-Zentren liegt. Die Dosischarakteristik der IR-RF-Emissionen lässt sich mit den gleichen Fitfunktionen anpassen, wie die IR-RF der Kalifeldspäte (siehe Abschnitt 4.2.1.6, S. 77). Auch das Sättigungsniveau der IR-RF bei KCl:Pb ist von den Kalifeldspäten bekannt und wurde durch Trautmann (1999, 2000) ausführlich diskutiert. Nagli und Dyachenko (1988) diskutierten die spektralen Infrarot-Lumineszenzen und deren optische Anregbarkeiten weiterer Blei-dotierter Alkalihalogenidkristalle wie Kaliumbromid (KBr) und Kaliumjodid (KI) und haben prinzipiell das gleiche Verhalten der IR-RF-Emissionen wie in KCl:Pb feststellen können.

4.1.4.2 Energieniveaus und Ladungsträgerübergänge in Pb^+

Woksmenzev u. a. (1989) erklären die Entstehung von Pb^+ aus Pb^{2+} in Amazoniten über die Erkenntnisse aus den Untersuchungen an KCl:Pb von Nagli und Dyachenko (1986b) schematisch wie in Schema 4.1 veranschaulicht.



Dabei entstehen durch Ionisationseffekte (E) ungebundene Elektronen im Kristall (e^-). Durch den Grundsatz der kristallinen Ladungsneutralität werden gleich viele Defektelektronen (e^+) erzeugt. Die Elektronen werden an Pb^{2+} gebunden, und diese Elektronen

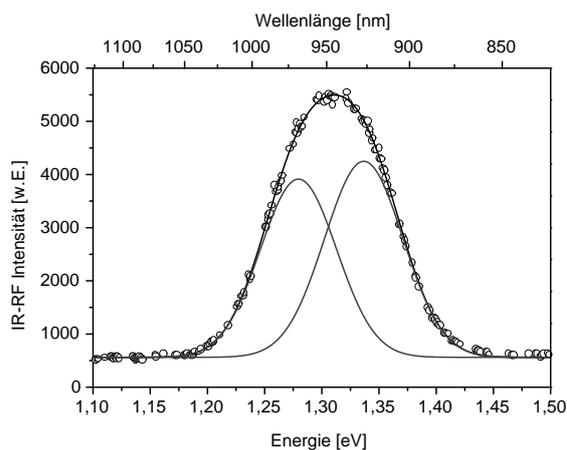


Abb. 42: IR-RF-Ausschnitt des Spektrums im linken Bild mit den zwei Emissionen bei 1,27 eV (975 nm) und 1,33 eV (930 nm) (aus Erfurt (2003))

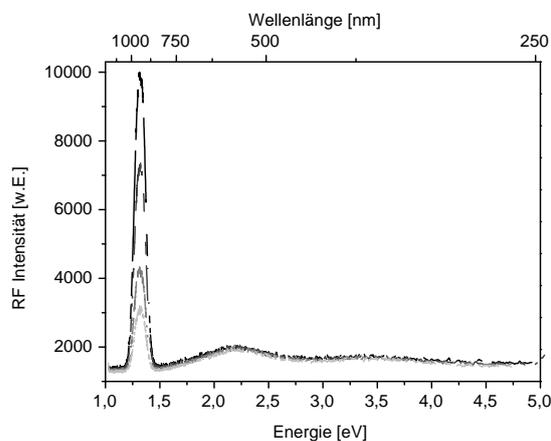


Abb. 43: RF-Spektren von KCl:Pb der unbestrahlten Probe (schwarz) und nach ca. 20 Minuten (dunkelgrau), 100 Minuten (grau) und gesättigt nach 1000 Minuten (hellgrau) (aus Erfurt (2003))

gehen in die Anregungszustände (Pb^+)^{*} über. Unter der Emission der IR-Lumineszenz relaxieren die Elektronen in den Grundzustand des Pb^+ -Ions. Die elektronische Struktur des freien Pb^+ -Ions und eingebaut in KCl in Abb. 45 (S. 64) ist aus Nagli und Dyachenko (1986b) übernommen. Dabei hängen die Übergänge 3, 4 und 5 mit Anregungslinien bei 3,70 eV (335 nm), 4,60 eV (270 nm) und 4,92 eV (250 nm) zusammen, die mit der Emission bei 1,27¹ eV (975 nm) verbunden sind (Übergang 6). Die zweite IR-Emission bei 1,18² eV (1050 nm) wird durch die Anregung bei 2,05 eV (605 nm) (Übergang 7) induziert. Die Absorption bei 1,18 eV (Übergang 1) wurde zusätzlich beobachtet und zeigt, dass zwischen den Anregungsniveaus von denen aus die IR-Emissionen erfolgen, noch ein weiterer angeregter Zustand bestehen muss.

Als Ursache für die IR-Emission bei 1,33 eV (bzw. 1,27 eV bei Nagli und Dyachenko

¹1,33 eV (930 nm) in dieser Arbeit

²1,27 eV (975 nm) in dieser Arbeit

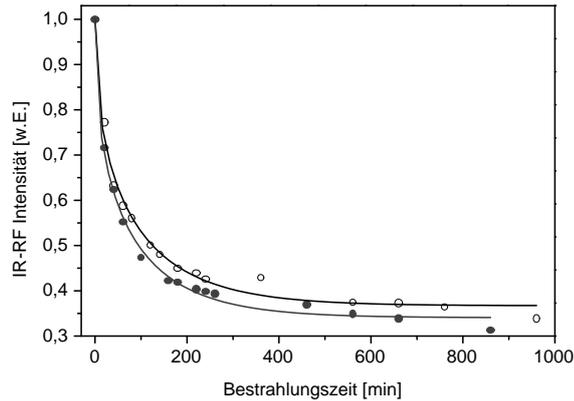


Abb. 44: RF-Dosiskurven der Emissionen bei 1,27 eV (Kreise) und 1,33 eV (Punkte) von KCl:Pb (aus Erfurt (2003))

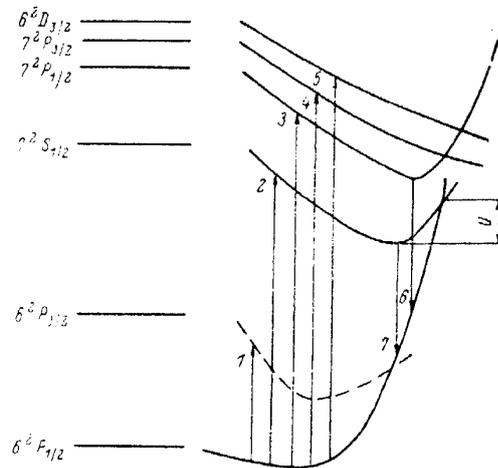


Abb. 45: Übergänge, links der freien Pb^+ -Ionen und rechts das Energie-Konfigurationsdiagramm der Pb^+ -Ionen in KCl aus Nagli und Dyachenko (1986b)

(1986b)) wird in KCl der Übergang 6 angenommen, für die 1,27 eV (bzw. 1,18 eV bei Nagli und Dyachenko (1986b)) der Übergang 7. Dabei wird deutlich, dass beide Elektronenübergänge der beiden IR-Emissionen in den Grundzustand des Pb^+ erfolgen. Eine weitere Erkenntnis ist in dem Energiekonfigurationsdiagramm (rechts) als gestrichelte Linie mit dem Niveau $6^2 P_{3/2}$ ersichtlich. Der Übergang 1 im Bild vom Grundzustand in dieses Anregungsniveau ist bei Messungen als weiteres Absorptionsmaximum bei 1,21 eV gefunden worden. Dies könnte eine Erklärung für die Zusammenhänge der IR-RF und der IR-OSL in Kalifeldspäten darstellen. Das optische Absorptionsmaximum der IR-OSL zwischen 1,29 eV und 1,47 eV fällt, wie durch Trautmann (1999) festgestellt, mit dem Emissionsmaximum der IR-RF bei 1,43 eV zusammen. Trotzdem lässt sich die Intensität der IR-RF durch die Bestrahlung mit Licht der Energie 1,43 eV nur unmerklich ändern. Trautmann (2000) vermutete die Ursache für diesen unerwarteten Unterschied zwischen IR-RF und IR-OSL in einem lokalen Übergang zwischen dem Anregungszustand der IR-OSL (im Pb^+ -Modell in Abb. 45 (S. 64) entspräche dies dem Über-

gang 1) in ein Rekombinationszentren, welches aber mit einem anderen Defekt zusammenhängt. Wie nachfolgende Untersuchungen (Abschnitt 4.1.5) zur optischen Anregbarkeit der IR-Lumineszenz in Kalifeldspäten zeigen, werden diese Vermutungen bestätigt, da durch IR-Licht angeregte Elektronen in Kalifeldspäten keine IR-Lumineszenz erzeugen. Die Annahme des Überschneidens der Anregungszustände $7^2P_{1/2}$ und $7^2S_{1/2}$ mit dem Grundzustand $6^2P_{1/2}$ des Pb^{+} in Plagioklasen würde trotz ihrer Blei-Gehalte erklären, dass diese Feldspäte zwar ein IR-Anregungsmaximum zeigen, jedoch keine IR-Emission. Nach Dütsch und Krbetschek (1997) könnte dies seine Ursache wie bei der roten Emission in Kalifeldspäten bei ca. 710 nm in einer Änderung des Gitterabstandes und damit einer Änderung des elektrischen Feldes gerade zwischen Albit und Kalifeldspäten haben. Warum jedoch Sanidin die IR-Emission nicht zeigt, bleibt weiterhin unklar, muss seine Ursache aber in ähnlichen Effekten haben. Nach Analyseergebnissen von Dütsch (1994) ist eventuell anzunehmen, dass Sanidin wegen nicht nachweisbarer Bleigehalte keine IR-Lumineszenz zeigt.

4.1.5 Optisches Anregungsverhalten der Kalifeldspäte

Um die Präsenz von Pb^{+} -Ionen als Ursache für die IR-Lumineszenz weiter zu erhärten, wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zur optischen Anregbarkeit verschiedener Kalifeldspatproben durchgeführt.

4.1.5.1 Optisch angeregte Phosphoreszenz

Da Messungen zur Bestimmung der optischen Anregungsmaxima mit der vorhandenen Messtechnik nicht ohne weiteres durchführbar sind, sind in dieser Arbeit anfänglich nur optisch angeregte Phosphoreszenzphänomene gemessen worden. Dabei wurde das Licht der in das RL-System integrierten Bleichungslampe (siehe Abschnitt 2.3.1.4, S. 23) genutzt und mit schmalbandigen Interferenzfiltern der entsprechende Spektralanteil zur optischen Anregung herausgeschnitten. Abb. 46 (S. 66) zeigt exemplarisch das Phosphoreszenzverhalten der Kalifeldspatprobe K7 (Beschreibung siehe Anhang B.1, S. 127) nach optischer Anregung mit den Wellenlängen 365 nm (3,40 eV), 465 nm (2,66 eV), 545 nm (2,27 eV) und >830 nm ($<1,50$ eV). Die Beleuchtungsstärken der spektralen Anregung lagen zwischen 1,5 und 3,0 $mW \cdot cm^{-2}$ für die 4 verschiedenen Wellenlängenbereiche.

Die Ergebnisse der optischen Anregung können mit der verwendeten Messtechnik nur qualitativ diskutiert werden. Die IR-Emission zeigt sich nach der Anregung mit Licht der Wellenlängen 365 nm, 465 nm und 545 nm. Die Verwendung von IR-Licht (>830 nm) resultiert erwartungsgemäß in einem Ausbleiben jeglicher IR-Lumineszenzerscheinungen. Trautmann (1999) konnte feststellen, dass ein Bleichen der Elektronenhaftstellen der IR-RF erst bei Wellenlängen ≤ 570 nm auftritt. Schwierig bleibt bei den Kalifeldspäten die gezielte optische Anregung bestimmter Fremdionen, da zu erwarten ist, dass sich bei Absorptionen und Emissionen verschiedene Defekte überlagern. Auf jeden Fall belegt diese Studie, dass bei der Anregung mit Licht der Wellenlänge 865 nm keine Elektronen in das Anregungsniveau gelangen, aus dem üblicherweise die strahlende Relaxation der Ladungsträger in den Grundzustand unter Abgabe der charakteristischen IR-Lumineszenz stattfindet. Legt man das Modell der Pb^{+} -Defekte zugrunde, dann bestätigt dies die Annahme, dass die IR-OSL und die IR-RF zwar den gleichen Grundzustand besitzen, jedoch die Anregungszustände verschiedener Natur sind.

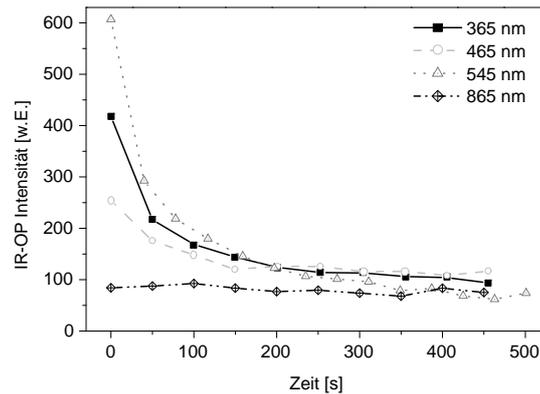


Abb. 46: Abklingverhalten der optisch angeregten IR-Phosphoreszenz (Anregung bei 365 nm, 465 nm, 545 nm und >830 nm) der mit 40 Gy bestrahlten Kalifeldspatprobe K7 (Beschreibung siehe Anhang B.1, S. 127)

4.1.5.2 Infrarot-Photolumineszenz (IR-PL)

Das Schema 4.1 (S. 62) suggeriert, dass das Bleichen der Kalifeldspäte auch dazu führen könnte, dass eine Konversion des Pb^+ zurück zu Pb^{2+} eintritt, was von Amazoniten bekannt ist (Woksmenzev u. a., 1989). Weiterhin haben diese Untersuchungen ergeben, dass die IR-Emissionen in Pb^+ mit UV-Licht (Photolumineszenz) angeregt werden können (Nagli und Dyachenko, 1986b; Woksmenzev u. a., 1989). Das würde bedeuten, dass das Verhältnis der dosisabhängigen Intensitäten der IR-RF bzw. IR-PL als Maß für den Anteil an Pb^{2+} bzw. Pb^+ einer eindeutigen Abklingfunktion folgen muss. Wie bereits angesprochen, sind derartige Versuche mit der vorhandenen Messtechnik äußerst schwierig durchzuführen, da das Anregungslicht selbst bei den sehr hohen Blockungen guter Interferenzfilter zum Detektor gelangt und damit das eigentliche Lumineszenzsignal überlagert wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Effekte bei Anregungswellenlängen <350 nm vernachlässigbar und die Messungen mit der vorhandenen Messtechnik möglich sind. Die Ergebnisse eines Versuches mit der Anregungswellenlänge 300 nm und Detektionswellenlänge 865 nm an realen Sedimentproben mit ihren natürlichen Dosen ist in Abb. 47 (S. 67) zu sehen.

In Abb. 47 (S. 67) ist ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Konzentration an Pb^{2+} zu Pb^+ zu erkennen: Je höher die Dosis desto stärker die Intensität der IR-PL bzw. desto geringer die Intensität der IR-RF und damit des Gehaltes an Pb^+ bzw. an Pb^{2+} . Bedeutungsvoll ist hierbei, dass dieses Verhalten unabhängig von dem individuellen Bleigehalt der Einzelprobe zu sein scheint. Daraus ist abzulesen, dass offensichtlich die IR-RF nur mit der Konzentration und dem Verhalten der Pb-Defekte zusammenhängt. Erfolgt durch das sonnenlichtähnliche Bleichen die Konversion des infolge der ionisierenden Strahlung gebildeten Pb^+ zurück in das ursprüngliche divalente Pb^{2+} , dann muss sich dies in der abnehmenden Intensität der IR-PL zeigen. Darüberhinaus ist eine von der Bleichungszeit abhängige Korrelation der Zunahme der IR-RF (als Folge des Anstiegs der Pb^{2+} -Konzentration) mit der Abnahme der IR-PL (als Folge der Abnahme der Pb^+ -Konzentration) anzunehmen. Ein Versuch an den realen Sedimentproben Bil2 und Sho1 (Probenbeschreibungen siehe Anhang B.1, S. 127) zeigt das erwartete Ergebnis (Abb.

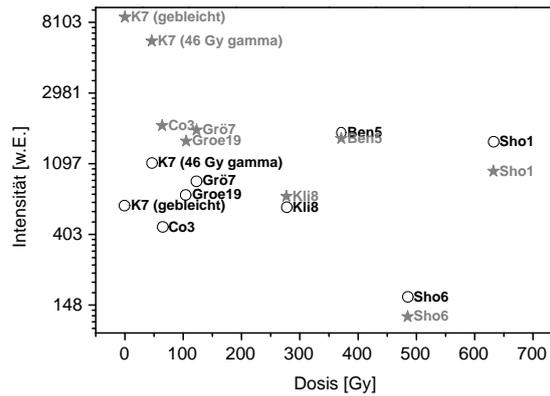


Abb. 47: Intensitäten der IR-RF (graue Sterne) und der IR-PL (schwarze Kreise) der gebleichten und künstlich bestrahlten Probe K7 sowie verschiedener Sedimentfeldspäte aus Erfurt (2003) (Probenbeschreibung siehe Anhang B.1, S. 127)

49).

Die IR-PL geht nach wenigen Minuten Bleichung bei beiden Proben auf ein Sättigungsniveau zurück, das aber verschiedene Werte für die Proben annimmt. Probe Sho1 zeigt einen weitaus höheren Gehalt an Pb^{+} über die Intensität der IR-PL als Probe Bil2, bei der sich die Intensität der IR-PL fast auf dem Niveau des Dunkelstroms befindet. Beim Maximalwert der IR-RF verringert sich aber auch die IR-PL nicht mehr, was auf den vermuteten Prozess $Pb^{+} + \hbar\omega \rightarrow Pb^{2+}$ hindeutet. Insgesamt geschieht die fast vollständige Bleichung der IR-RF-Signale sehr schnell innerhalb weniger Minuten.

Den Prozess aus Schema 4.1 (S. 62) idealisiert betrachtend, würde der normierte Verlauf der Gesamtkonzentration von divalentem und monovalentem Blei stets den Wert 1 annehmen (siehe Abb. 51, S. 70). Stattdessen zeigt sich bei beiden Proben ein Anstieg zu Beginn der Bleichung und anschliessend ein Abklingen exponentieller Natur zurück auf den Wert 1. Die Ursachen für den Anstieg der IR-PL nach der ersten Minute der Bleichung, den flacheren Abfall im Vergleich zum starken Anstieg der IR-RF im Fortgang der Bleichung sowie für das prozentual unterschiedliche Ansteigen bzw. Abfallen der Pb^{2+} - bzw. Pb^{+} -Konzentrationen sind mit dem zugrunde liegenden Modell nicht erklärbar.

4.1.5.3 Diskussion der Vergleichbarkeit von der IR-Lumineszenz von KCl:Pb und $KAlSi_3O_8$

Das kubische Gitter des KCl ist im Vergleich zum monoklinen bzw. triklinen Feldspatgitter wesentlich einfacher aufgebaut. Umso mehr muss der direkte Vergleich der IR-Lumineszenzen in KCl:Pb und den Kalifeldspäten kritisch hinterfragt werden. Aufgrund der fehlenden Erkenntnisse zur Kristallfeldstruktur der besprochenen Defekte in Feldspäten lässt sich die Behauptung, dass Pb^{+} für die Emission im IR verantwortlich ist, natürlich nicht beweisen. Mineralogische Informationen zur Pb-Defektstruktur in Feldspäten sind in der Literatur nur spärlich zu finden. Gleiches gilt für strukturelle Untersuchungen zur Pb-Defektstruktur in KCl. Es ist aber zumindest für Kalifeldspäte bekannt, dass die ursprünglichen Pb^{2+} -Ionen aufgrund ihrer Ladung und ihres Ionenradius die

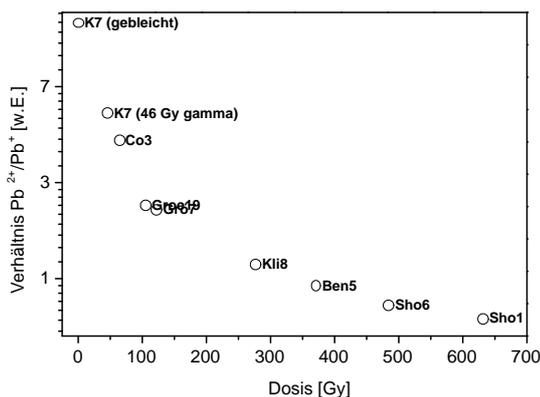


Abb. 48: Darstellung des Verhältnisses Pb^{2+}/Pb^+ über die natürlich absorbierten Strahlungsdosen der gebleichten und künstlich bestrahlten Probe K7 sowie verschiedener Sedimentfeldspäte aus Erfurt (2003) (unter Nutzung der Intensitäten der IR-RF und IR-PL aus Abb. 47, S. 67)

Kationenplätze einnehmen (Smith und Brown, 1987). Eine Untersuchung an mineralogisch sehr gut bekannten Kalifeldspatgesteinen aus der mineralogischen Sammlung der TU Bergakademie Freiberg rechtfertigt einen weiteren Analogieschluss über den Gehalt an Blei im Vergleich zur Intensität der IR-RF der Kalifeldspäte. Die Proben K4, K6, K7 und K9 wurden durch Dütsch (1994) untersucht und innerhalb der binären Mischungsreihe Na-K genau zugeordnet (siehe Anhang B.1, S. 127). In Abb. 52 (S. 70) sind die RF-Spektren der unbestrahlten Proben zu sehen. Am Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg wurden diese vier Alkalifeldspäte mittels ICP-MS auf ihre Spurenbestandteile untersucht (gesamte Analyse siehe Anhang A.2, S. 126). Pb ist von allen ermittelten Spurenelementen das einzige, dass für die „chemische“ Interpretation der Intensitäten der IR-RF der Feldspäte K4, K6, K7 und K9 in Frage kommt.

Tab. 5: Ergebnisse der Spurenelementanalyse für Pb an den Alkalifeldspäten K4, K6, K7 und K9

Probe	Pb [ppm]
K4	15,2
K6	13,3
K7	108,0
K9	2,7

Abbildung 53 (S. 71) zeigt den Zusammenhang zwischen den Gehältern an Pb und den Intensitäten der IR-RF graphisch. Für Tl als mögliche Ursache der UV-Emission bei ca. 285 nm (4,35 eV) ist mit den vorhandenen Analysedaten (siehe Anhang A.1, S. 125) eine aussagekräftige Darstellung nicht möglich.

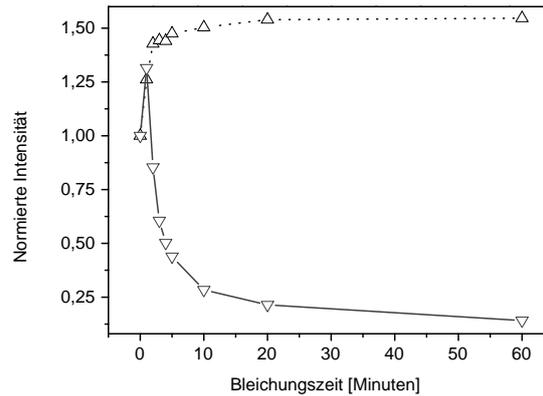


Abb. 49: Verlauf der IR-RF (Punkte) und IR-PL (Linie) der Probe Bil2 (natürliche Dosis ca. 790 Gy) in Abhängigkeit der Bleichungszeit aus Erfurt (2003)

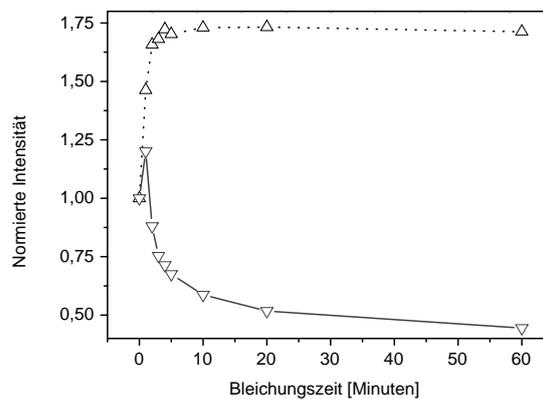


Abb. 50: Verlauf der IR-RF (Punkte) und IR-PL (Linie) der Probe Sho1 (natürliche Dosis ca. 630 Gy) in Abhängigkeit der Bleichungszeit aus Erfurt (2003)

4.2 Dosimetrische Untersuchungen zur Radiofluoreszenz an Kalifeldspäten

Die Annahme eines Pb^+ -Defektes als Ursache für die IR-Lumineszenz von Kalifeldspäten erleichtert die dosimetrische Diskussion. Im folgenden Abschnitt soll das Dosis- und das thermische Verhalten der IR-Lumineszenz und damit der Pb^+ -Ionen im Hinblick auf die dosimetrische Interpretation und die Stabilität der Signale untersucht werden. Mit diesen und den defektspektroskopischen Erkenntnissen aus Abschnitt 4.1.5.3 (S. 67) kann die Anwendbarkeit der IR-RF an Kalifeldspäten als dosimetrische Messmethode zur Bestimmung der letzten (quartären) Lichtexposition der natürlichen Kalifeldspatdosimeter sowie ihre Empfindlichkeit und die untere und obere Erfassungsgrenze beurteilt werden.

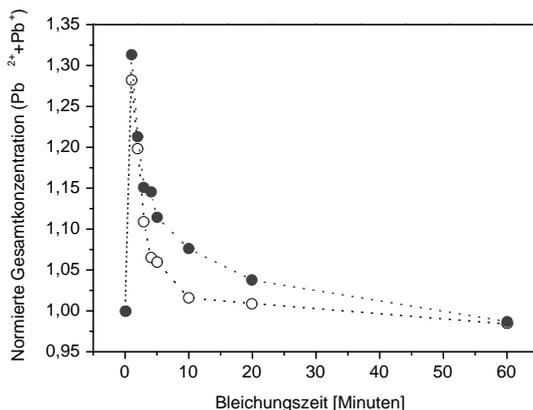


Abb. 51: Normierte Gesamtkonzentration $Pb^{2+}+Pb^+$ (Normierung auf Konzentration zur Bleichungszeit $t=0$) als Funktion der Bleichungszeit (Punkte: Bil2, Kreise: Sho1)

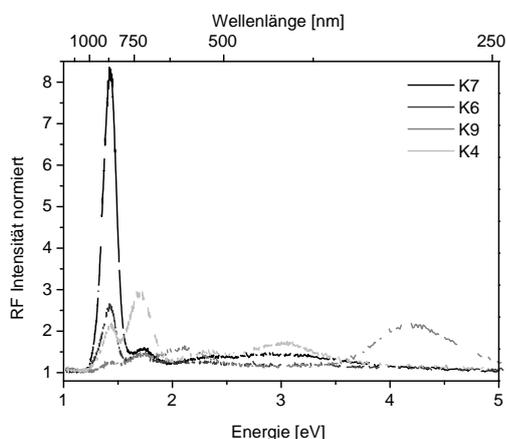


Abb. 52: RF-Spektren der Alkalifeldspäte K4, K6, K7 und K9

4.2.1 Dosisabhängigkeit der Infrarot-Radiofluoreszenz

Alle experimentellen dosimetrischen Untersuchungen an Kalifeldspäten (u.a. Mineralen) durch Trautmann u. a. (1998); Trautmann (1999); Trautmann u. a. (1999a,b, 2000a,b); Trautmann (2000); Krbetschek u. a. (2000); Krbetschek und Trautmann (2000) wurden mit dem in Abschnitt 2.2 (S. 18) beschriebenen CCD-Spektrometersystem durchgeführt. Um die Dosischarakteristik einer bestimmten Lumineszenzemission darzustellen, musste die dosisabhängige Intensität über die Anpassung der Spektren an eine Gauss-Verteilung ermittelt werden. Das hat den Nachteil, dass eine solche Kurvenanpassung eine Fehlerquelle darstellt, was bei der geringen Dynamik des Lumineszenz-Dosisverhaltens der meisten RF-Emissionen zu Ungenauigkeiten bei dessen Reproduktion führen kann. Weiterhin limitierte die ungenügende Automatisierung des Spektrometers die Anzahl der messbaren Dosispunkte (siehe Abb. 6, S. 14). Mit dem in Abschnitt 2.3 (S. 20) vorgestellten Messsystem konnten diese Einflüsse ausgeschlossen werden. Durch die Möglichkeit der Messung mehrerer hundert Dosispunkte lässt sich eine wesentlich höhe-

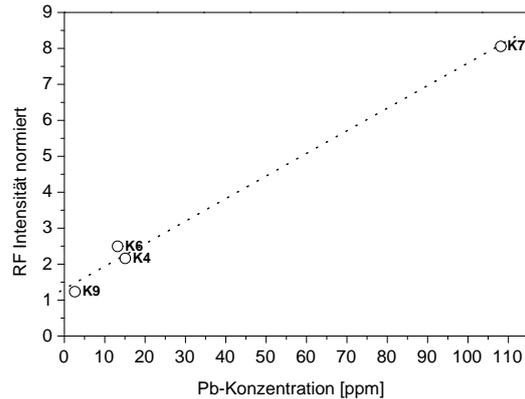


Abb. 53: Vergleich der Intensitäten der IR-RF der Proben K4, K6, K7 und K9 mit deren Pb-Gehalten

re Auflösung des Dosisverhaltens erzielen.

4.2.1.1 Einfach-exponentieller Verlauf

Abb. 54 (S. 72) (oben) zeigt die IR-RF-Dosiskurve der gebleichten Kalifeldspatprobe Sho1 bestehend aus 700 Dosispunkten. Für die Sättigungsdosis lässt sich die typische Größenordnung von 1500 Gy erkennen.

Durch die hohe Datendichte (700 Dosispunkte) liefert die Kurvenanpassung an die einfach-exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14) mit der Methode der kleinsten Quadratsumme äußerst kleine Fehler (Korrelationskoeffizient $R^2=0,9901$). Wie an dem angepassten Funktionsgraphen und dem Verlauf der Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung in Abb. 54 (S. 72) ersichtlich, beschreiben die ermittelten Parameter trotzdem nicht exakt die physikalischen Vorgänge der Ladungsträgerübergänge bei der IR-Radiofluoreszenz in Feldspäten. Diese Abweichung von der durch Trautmann (1999) vorgeschlagenen Exponentialfunktion (Gl. 1.11, S. 14) ist allen Kalifeldspäten gleich. Dieses Verhalten ist unerwartet, da sich aus den Erkenntnissen über die strahlungsinduzierte Konversion des Pb^{2+} zu Pb^+ ein einfach exponentieller Verlauf ableiten liesse.

4.2.1.2 Einfach-exponentieller Verlauf mit 2 Termen

Für dosimetrische Zwecke muss eine andere Beschreibungsmöglichkeit Anwendung finden, wobei angenommen werden könnte, dass sich mehrere, mindestens zwei Effekte überlagern und die Dosischarakteristik deren Superposition ausdrückt. Nach Erfurt und Krbetschek (2003b) und wie in Abb. 55 (S. 73) ersichtlich, lassen sich die Dosiskurven durch die Addition eines zweiten Terms zu Gl. 1.11 auf S. 14 (siehe Gl. 4.2) perfekt beschreiben.

$$(4.2) \quad \begin{aligned} \Phi(D) &= \Phi_0 - \sum_{i=1}^2 \Delta\Phi_i (1 - e^{-\delta_i D}) \\ \Phi(t) &= \Phi_0 - \sum_{i=1}^2 \Delta\Phi_i (1 - e^{-\delta_i t}) \end{aligned}$$

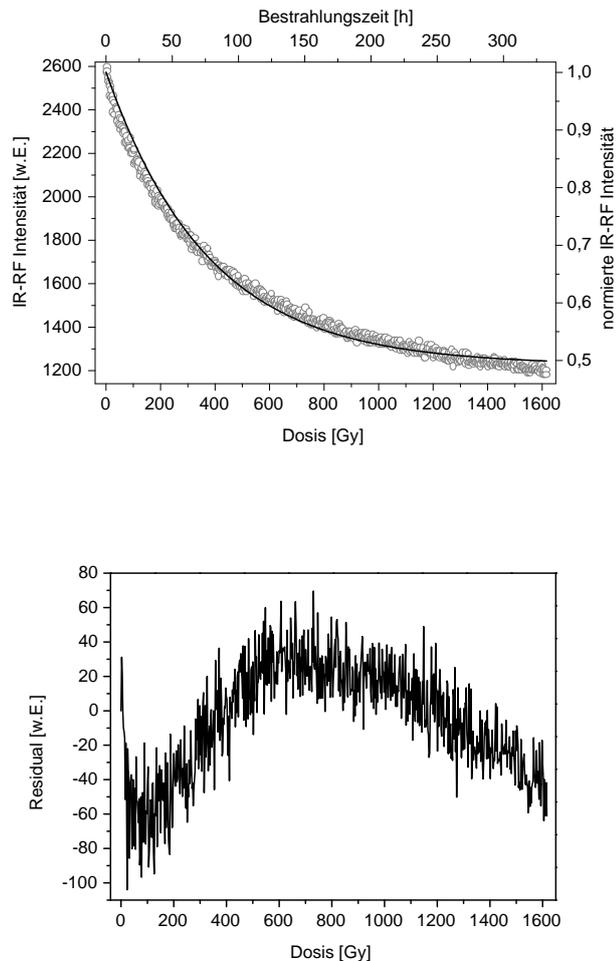


Abb. 54: Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine einfach exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9901$

Unten: Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung an die einfach-exponentielle Funktion

4.2.1.3 Interpretationsmöglichkeiten

Die Dosisfunktion setzt sich aus zwei kinetisch unterschiedlichen Komponenten zusammen: eine stärker abfallende im Dosisbereich bis ca. 400 Gy und anschließend eine schwächer abfallende bis zur Sättigung. Die Hintergründe für das nicht einfach-exponentielle Verhalten können folgende Ursachen haben, die in den Abschnitten 4.2.1.4, 4.2.1.6 (S. 77) bzw. 4.1 (S. 51) näher erläutert werden:

- *Einflüsse anderer strahlender und nichtstrahlender Ladungsträgerübergänge während der Bestrahlung, die zu einer Verschiebung des Fließgleichgewichts aller Ladungsträgerübergänge führen.*
- *Unterschiedliches Anregungs- und Relaxationsverhalten der beiden IR-Emissionen des Pb^+ .*
- *Einflüsse von Inhomogenitäten im Kristallaufbau der Feldspäte können das Diffusionsverhalten von Ladungsträgern beeinflussen.*

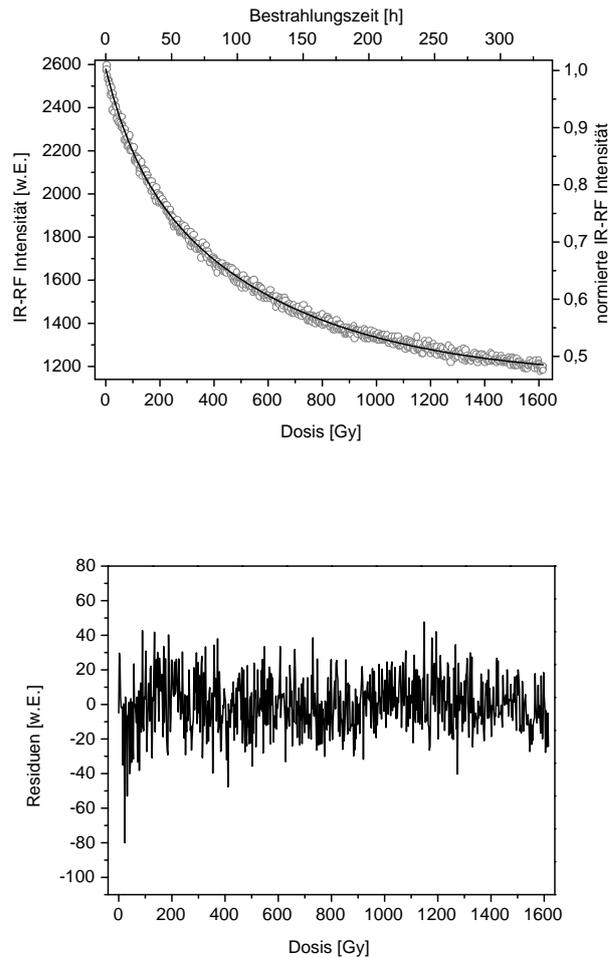


Abb. 55: Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine einfach exponentielle Funktion mit 2 Termen (Gl. 4.2, S. 71), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9976$

Unten: Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung an die exponentielle Funktion mit 2 Termen

4.2.1.4 Einflüsse anderer strahlender und nichtstrahlender Übergänge

Ausgehend von Gln. 1.1 (S. 7), 1.2 (S. 7) lässt sich die Ladungsträgerkinetik während der Bestrahlung beschreiben. Unter Nutzung der Vereinfachungen, die aus den Gln. 1.3 (S. 8), 1.4 (S. 8), 1.5 (S. 8), 1.6 (S. 8) hervorgehen, können die gesamten Übergänge von Elektronen und Defektelektronen mit einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen dargestellt werden. Trautmann (2000) hat ein solches Modell für die IR-RF und IR-OSL an Kalifeldspäten entwickelt, dessen resultierende vereinfachte Bandstruktur nach Randall und Wilkins (1945) bereits in Abb. 7 (S. 15) gezeigt wurde. Dieses Modell beinhaltet jedoch nicht die Erkenntnisse über den $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{+}$ -Mechanismus und die Existenz der zweiten IR-Emission. Die Parameter des Modells sind in Tabelle 6 (S. 74) erläutert.

$$\frac{dn_c}{dt} = g - n_c(N_2 - (n_2 + n_e))A_{e2} - n_cm_4A_{e4} - n_cm_5A_{e5},$$

$$\begin{aligned}
\frac{dn_e}{dt} &= n_2 d_2 + n_c (N_2 - (n_2 + n_e)) A_{e2} - n_e A_{e2-4} - \frac{1}{\tau_2} n_e, \\
\frac{dn_2}{dt} &= -m_v n_2 A_{h2} + \frac{1}{\tau_2} n_e - n_2 d_2, \\
\frac{dm_4}{dt} &= -n_c m_4 A_{e4} + m_v (M_4 - m_4) A_{h4} - n_e A_{e2-4}, \\
\frac{dm_v}{dt} &= g - m_v n_2 A_{h2} - m_v (M_4 - m_4) A_{h4} - m_v (M_5 - m_5) A_{h5} \\
&\quad + m_4 s_{h4} e^{-U_4/kT}
\end{aligned}
\tag{4.3}$$

Tab. 6: Beschreibung der Modellparameter nach Trautmann (2000)

Parameter (x=1,2,3,4,5)	Maßeinheit	Beschreibung
N_x	m^{-3}	Dichte lichtempfindlicher Elektronenhaftstellen
M_x	m^{-3}	Dichte lichtempfindlicher Rekombinationszentren
A_{ex}	$m^3 s^{-1}$	Wahrscheinlichkeit des Elektronenüberganges
A_{hx}	$m^3 s^{-1}$	Wahrscheinlichkeit des Defektelektronenüberganges
E_x	$m^2 \text{ kg s}^{-2}$	Aktivierungsenergie der Elektronen
U_x	$m^2 \text{ kg s}^{-2}$	Aktivierungsenergie der Defektelektronen
τ_2	s	Lebensdauer von N_2^*
d_x	s^{-1}	Optische Ionisationsrate
g	$m^{-3} s^{-1}$	Strahlungsionisationsrate
n_c	m^{-3}	Elektronendichte im Leitungsband
n_2	m^{-3}	Elektronendichte in N_2
n_e	m^{-3}	Elektronendichte in N_2^*
m_v	m^{-3}	Defektelektronendichte im Valenzband
m_x	m^{-3}	Defektelektronendichte in M_x
s_x	s^{-1}	Frequenzfaktor

Die Intensität Φ der IR-RF wird in diesem Modell von der Konzentration der Elektronen im Anregungszustand N_2^* des Elektronenhaftterms N_2 und der Lebensdauer τ_2 dieses Zustandes bestimmt und ergibt sich nach Trautmann (2000) deshalb zu

$$\Phi_{\text{IR-RF}} = \frac{n_2}{\tau_2}.
\tag{4.4}$$

Die Konzentration n_2 von Elektronen im angeregten Zustand N_2^* hängt, wie in dem Gleichungssystem 4.3 zu sehen, neben der Lebensdauer τ_2

- von der temperaturabhängigen Konzentration des Rekombinationszentrums M_4 sowie der dortigen Ladungsträgerkonzentration,
- von der Wahrscheinlichkeit A_{h2} des Defektelektronenüberganges vom Valenzband in den Elektronenhaftterm N_2 ,
- von der Änderung der Elektronenkonzentration n_2 durch die optische Anregung der Elektronen im Haftterm N_2 in den angeregten Zustand N_2^* durch die Emission der IR-RF bei 865 nm

- *und von der Überlagerung aller Ladungsträgerübergänge in bzw. aus Zuständen innerhalb der Bandlücke ab.*

Nach Chen und McKeever (1997) wird während kontinuierlicher Anregungsbedingungen (z.B. ionisierende Strahlung annähernd konstanter Fluenz und Energie) von einem Quasigleichgewicht der Ladungsträgerkonzentrationen im Leitungsband ausgegangen. Diese Annahme basiert auf der kurzen Verweilzeit von < 1 ns der angeregten Elektronen im Leitungsband dielektrischer Festkörper (Becker u. a., 1996). Während diese These im Bereich der Thermolumineszenz und optisch stimulierten Lumineszenz umstritten ist, lässt sie sich im Falle einer kontinuierlichen Radiofluoreszenzanregung annehmen. Das heisst konkret, dass von zwei Zuständen im Leitungsband ausgegangen werden kann: keine Ladungsträger im Leitungsband ohne Bestrahlung mit ionisierender Strahlung bzw. eine quasistationäre Konzentration ($n_c \simeq 0$) bei Anregung der Radiofluoreszenz.

Zur Interpretation der Dosisfunktionen sind demnach nur Effekte interessant, die mit lokalen Zuständen in der Bandlücke zusammenhängen. Gelangen Elektronen vom Leitungsband in den angeregten Zustand N_2^* ($dn_e/dt = \dots$), dann ist entweder der Übergang in den Grundzustand N_2 ($dn_2/dt = \dots$) möglich, oder der Übergang in das Rekombinationszentrum M_4 ($dm_4/dt = \dots$). Würden die Dosiskurven mit einer einfach-exponentiellen Funktion beschrieben werden können, hiesse dies, dass die Übergangsbedingungen (Übergangswahrscheinlichkeiten, Ladungsträgerkonzentrationen, Temperaturabhängigkeiten) in beide Zustände identisch wären, und somit die einfach-exponentielle Funktion der IR-RF aus der Überlagerung beider Übergänge zustande käme. Ein Einfluss der Veränderlichkeit der Wahrscheinlichkeit des Übergangs A_{h2} von Defekt-elektronen vom Valenzband in den Grundzustand der Elektronenhaftstelle N_2 ist auch auszuschliessen, da die IR-RF eine konstante Fluoreszenzausbeute bei Erreichen der Sättigungsdosis zeigt (Trautmann, 1999). Mit dem Pb^{2+}/Pb^+ -Modell kann das Intensitätsniveau der IR-RF in Sättigung auch so erklärt werden, dass durch die Wechselwirkung der ionisierenden Strahlung mit dem Material Elektronen kontinuierlich aus dem Grundzustand in die Anregungszustände gelangen und strahlend rekombinieren. Da aber in Sättigung kein Pb^{2+} mehr in Pb^+ konvertiert wird, bleibt die Intensität der IR-RF konstant.

Der Vergleich der Ladungsträgerkinetik der IR-OSL und der IR-RF hat bewiesen, dass die Anzahl von Elektronenübergängen bei der IR-OSL marginal ist. Durch Trautmann (2000) wurde das Verhältnis der Gesamtkonzentration von Ladungsträgern in N_2^* und N_2 mit 0,015 angegeben, d.h. dass nur 1,5% der in N_2 befindlichen Elektronen während optischer Anregung mit Licht der Wellenlänge 855 nm den Übergang $N_2 \rightarrow N_2^* \rightarrow M_4$ ausführen. Der Einfluss des emittierten Lichts der IR-RF ist demnach als Anregungsquelle für die Elektronen in N_2 als sehr geringfügig einzustufen und wird sich deswegen nicht sichtbar in der Dosischarakteristik der IR-RF widerspiegeln. Es ist daher höchstwahrscheinlich, dass der nicht einfach-exponentiellen Verlauf der IR-RF ähnliche Ursachen hat, wie sie bereits im Falle der Radiofluoreszenz der synthetischen Dosimeter in Abschnitt 3.2.3.2 (S. 37) diskutiert wurden: in Abhängigkeit der Sättigungskonzentrationen der Zustände verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung des Übergangs mit der größten „Ladungsträgerkapazität“. Das automatisierte Radiolumineszenz-Messsystem erlaubt die simultane Messung mehrerer Lumineszenzemissionsbänder. Es lassen sich damit spektral verschiedene Dosiskurven messen. Abbn. 56 (S. 76) und 57 (S. 76) zeigen im Fall der Probe Sho1 die normierten Dosiskurven der RF-Emissionen bei 415 nm und 710 nm.

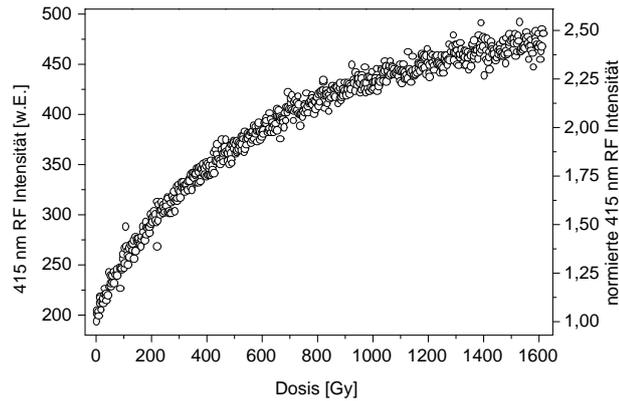


Abb. 56: Dosiskurve der RF-Emission bei 415 nm von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1

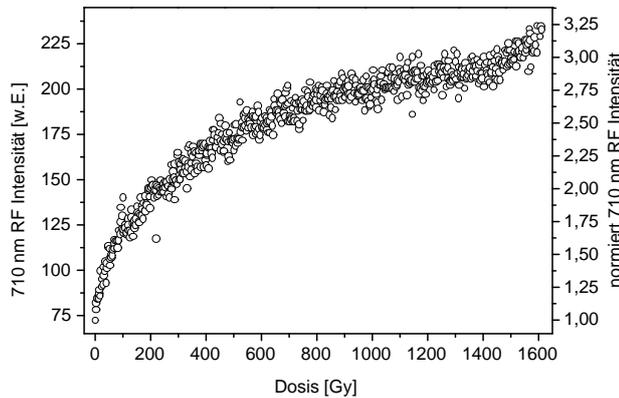


Abb. 57: Dosiskurve der RF-Emission bei 710 nm von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1

Eindeutig erkennbar ist in Abbn. 56 und 57 das unterschiedliche Verhalten der Signale bei 415 nm und 710 nm. Die Sättigungsdosis von ca. 1500 Gy ist allen Emissionen ähnlich, was sich im speziellen Fall der Radiofluoreszenz aus Gl. 1.10 (S. 13) ableitet. Deutlich wird auch der starke Anstieg der RF-Emission bei 710 nm bis ca. 600 Gy. Anhand dieser Dosiskurven liesse sich vermuten, dass der nicht einfach exponentielle Zusammenhang der IR-RF seine Ursache in dem kinetisch unterschiedlichen Verhalten der Emissionen im VIS-Bereich hat. Das fehlende Wissen über die Bandstruktur in Feldspäten macht jedoch eine genaue Modellierung der Vorgänge unmöglich, besonders in Hinblick auf die strahlungslosen Übergänge. Gl. 4.2 (S. 71) beschreibt zwar die Dosiskurven mit einem Sättigungsniveau $\cong 0$ perfekt; die genauen physikalischen Ursachen bleiben jedoch verborgen. Im Bezug auf das Modell von Trautmann (2000) kann jedoch festgestellt werden, dass die angenommenen Werte für die Übergangswahrscheinlichkeiten A_{e2} und A_{e4} bzw. die Dichte der lichtempfindlichen Elektronenhaftstellen bzw. Rekombinationszentren N_2 bzw. M_4 nicht, wie bisher angenommen, identisch sind.

4.2.1.5 Unterschiedliches Anregungs- und Relaxationsverhalten der beiden IR-Emissionen in Kalifeldspäten

Diese Möglichkeit ist mit der vorhandenen Messtechnik sehr schwierig zu untersuchen. Durch den gleichen Grundzustand beider Elektronenübergänge (siehe Abb. 45, S. 64) ist ein unterschiedliches Anregungs- und Relaxationsverhalten für die beiden IR-Emissionen während der strahlungsinduzierten Konversion des Pb^{2+} zu Pb^+ in Betracht zu ziehen. Untersucht werden kann dies aber nur über Verfahren der optischen Spektroskopie und der gezielten Anregung dieser Übergänge. Die Messung der Dosisfunktionen der beiden IR-RF-Emissionen bei der Modellsubstanz KCl:Pb (Abb 43, S. 63) zeigte qualitativ keine Unterschiede, die auf unterschiedliche Anregungs- und Relaxationsmechanismen hindeuten könnten. Im Modell von Trautmann (2000) für die Kalifeldspäte (Gln. 4.3, S. 73) müsste dies in einem weiteren Term Berücksichtigung finden. In Gl. 4.4 (S. 74) als Maß für die Intensität der IR-RF müßte dies ebenfalls Berücksichtigung finden, wenn die Konzentration von Elektronen im zugehörigen angeregten Zustand sowie die Lebensdauer bis zur Relaxation in den Grundzustand verschieden sind.

4.2.1.6 Einflüsse eines inhomogenen Kristallaufbaus auf das Diffusionsverhalten der angeregten Ladungsträger

Ein anderer Ansatz zur Interpretation der Abweichung des durch Trautmann (1999) vorgeschlagenen einfach-exponentiellen Verlaufs lässt sich aus Untersuchungen zu Lumineszenzeffekten in porösem Silizium durch Pavesi und Ceschini (1993) ableiten. Dort hat sich gezeigt, dass durch multiple Anregungsmechanismen (Ladungsträgerkinetik höherer Ordnung) das Diffusionsverhalten der Ladungsträger lokal stark verschieden sein kann und der inhomogene Aufbau realer Kristallstrukturen zu einer Verteilung der Haftstellenenergien und Übergangsraten führen kann. Ein solches Verhalten ist im Detail schwer erfassbar, trotzdem lässt sich die durch solche Effekte beeinflusste Lumineszenzkinetik durch eine gestreckte Exponentialfunktion der Form

$$(4.5) \quad A(x) = A_0 e^{[-(x/b)]^\beta}$$

beschreiben. $A(x)$ ist hierbei die zu bestimmende Messgröße, A_0 eine Konstante, x die veränderliche Größe (z.B. Zeit, Dosis, etc.) und b ein Materialparameter (z.B. Lebensdauer, Zerfallskonstante, etc.). β entspricht einem Wert, der die Einflüsse, die im oben genannten Beispiel zur Verteilung der Haftstellenenergien und Übergangsraten führen, in einem materialspezifischen Parameter zusammenfasst. Angewendet auf die sich aus dem Modell von Trautmann (2000) für die Dosischarakteristik der IR-RF ergebende einfach-exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14) ergeben sich die Funktionen in Gl. 4.6

$$(4.6) \quad \begin{aligned} \Phi(t) &= \Phi_0 - \Delta\Phi(1 - e^{[-\delta_t t]^\beta}) \\ \Phi(D) &= \Phi_0 - \Delta\Phi(1 - e^{[-\delta_D D]^\beta}) \end{aligned}$$

Abb. 58 (S. 78) zeigt die Anpassung an eine gestreckte Exponentialfunktion für die Dosiskurve der Probe Sho1.

Wie in Abb. 58 (S. 78) exemplarisch zu sehen, lassen sich die Dosiskurven der IR-RF mit einer gestreckten Exponentialfunktion sehr gut beschreiben. Die Lumineszenzphysik

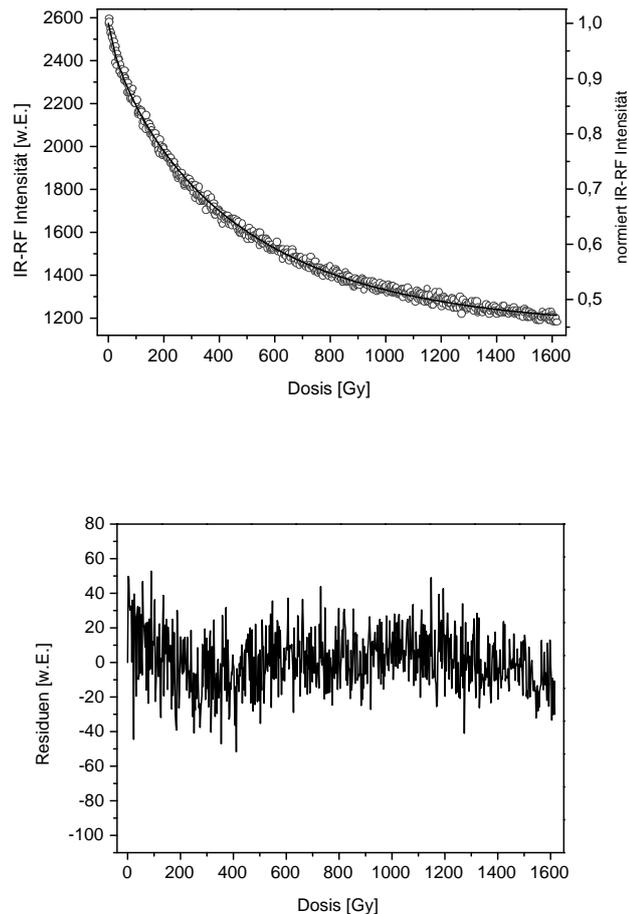


Abb. 58: Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine gestreckte exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9974$

Unten: Differenz zwischen Messwerten und der Kurvenanpassung an die gestreckte exponentielle Funktion

der IR-RF ist jedoch grundsätzlich verschieden von Mechanismen, die den Überlegungen von Pavesi und Ceschini (1993) zugrunde liegen. Während in diesen Untersuchungen die Diffusion von Elektron-Loch-Paaren für den gestörten exponentiellen Verlauf verantwortlich gemacht werden, ist bei der Lumineszenzentstehung der IR-RF nach den Erkenntnissen dieser Arbeit nur die strahlungsinduzierte Konversion des Pb^{2+} in angeregtes $(\text{Pb}^+)^*$ und anschließende strahlende Relaxation in den Grundzustand des Pb^+ dafür zuständig. Falls das nicht einfach exponentielle Verhalten der IR-RF auf ebensolche Verteilungen der Ladungsträgerdiffusionen zurück geht, könnte dies z.B. mit der Bandstruktur in Feldspäten zusammenhängen. Poolton u. a. (2002a) haben darauf hingewiesen, dass je nach der Dichte der Kristalldefekte die Kanten des Leitungs- und Valenzbandes verändert werden können. Die Defektzustände verformen die Potentiale der Bandkanten in Richtung der Bandlücke. Die Autoren haben in Alkalifeldspäten festgestellt, dass sich Anregungszustände von Defekten und die Kante zum Leitungsband durchaus überlappen können, was zu einem Zustand führt, in dem sich Ladungsträger auch in der Bandlücke frei bewegen können, wenn auch mit verringerter Mobilität im

Vergleich zum Leitungsband. Ein solches Verhalten könnte gerade bei den dynamischen Prozessen der Radiofluoreszenz einen Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit der Ladungsträger haben und sich so in den gemessenen Dosisfunktionen äußern.

Für die Anpassung der IR-RF-Dosisfunktionen wird die gestreckte Exponentialfunktion aus mathematischen und methodischen Überlegungen vorgeschlagen. Die Parameter einer Anpassung der Messergebnisse an die Exponentialfunktion mit einem zweiten Term sind nicht reproduzierbar, da als Folge der numerischen Algorithmen unendlich viele Lösungen dafür existieren. Auch wenn letztlich die Fit-Funktionen die Gegebenheiten perfekt widerspiegeln, lassen sich verschiedene Proben nicht ohne weiteres über die Fit-Parameter vergleichen. Darüberhinaus sind die physikalischen Hintergründe bisher spekulativ, d.h. eine Zusammenfassung der „Störungen“ des einfach-exponentiellen Verlaufs in dem Parameter β der gestreckten Exponentialfunktion erscheint auch bezüglich der Vergleichbarkeit verschiedener Proben untereinander sinnvoller.

4.2.2 Änderung der Lumineszenzempfindlichkeit bei Mehrfachbestrahlungen

Durch Schilles (2002) sind Änderungen in der Lumineszenzempfindlichkeit bei Mehrfachbestrahlungen festgestellt worden. Auch wenn sich diese Effekte in veränderten Dosisfunktionen widerspiegeln, muss hierbei immer die Frage gestellt werden, welchen Einfluss dies auf die dosimetrische Messaufgabe hat. Abbn. 59 und 60 (S. 80) zeigen die Dosiskurven der zweifach bestrahlten Proben Sho1 und Sho6.

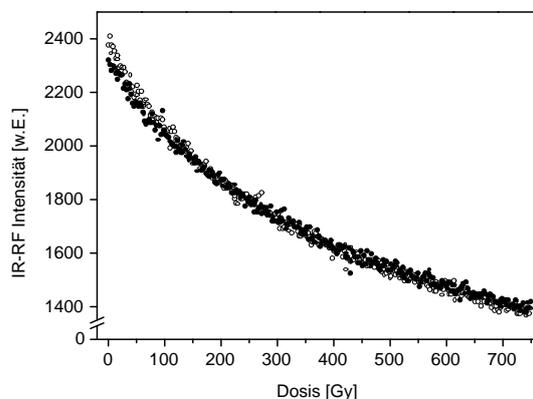


Abb. 59: Dosiskurven der IR-RF zweier Bestrahlungszyklen der Probe Sho1 (1. Zyklus Kreise, 2. Zyklus Punkte)

Die Proben wurden vor der Messung gebleicht und danach die ersten Dosiskurven aufgenommen (schwarze Kreise). Danach wurden die Proben wieder gebleicht und die Dosiskurven regeneriert (schwarze Punkte). Wie in der Abbildung ersichtlich sind die Abweichungen minimal. Eventuelle Schwankungen der Messtechnik (z.B. Ein- und Ausschalten der Hochspannung des Sekundärelektronenvervielfachers zwischen den Bestrahlungszyklen) äußern sich wegen der geringen Signaldynamik der IR-RF auch unweigerlich in verschiedenen Dosiskurven bei Mehrfachbestrahlungen. Aufgrund der Untersuchungen aus Abschnitt 4.1.4.2 (S. 62) ist eine starke Änderung der Dosisfunktionen grundsätzlich nicht zu erwarten.

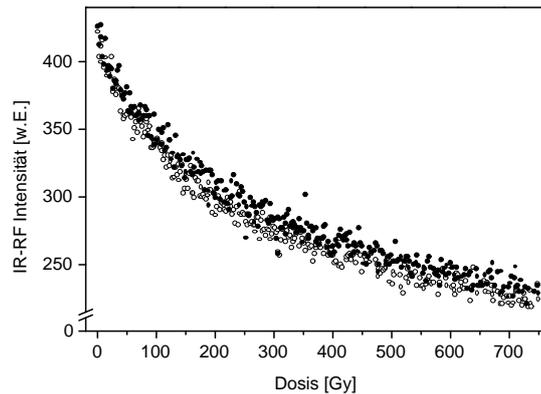


Abb. 60: Dosiskurven der IR-RF zweier Bestrahlungszyklen der Probe Sho6 (1. Zyklus Kreise, 2. Zyklus Punkte)

4.2.3 Thermische Stabilität der Radiofluoreszenz

Wie die bisherigen Untersuchungen und insbesondere Abbn. 47 und 48 (S. 67 und 68) gezeigt haben, ist bei der IR-RF an Kalifeldspäten die dosimetrische Information einzig in der strahlungsinduzierten Konversion des Pb^{2+} in Pb^+ zu suchen. Nach Woksmenzew u. a. (1989) ist die Konzentration des strahlungskonvertierten Pb^+ in Kalifeldspäten temperaturabhängig. Die Intensität der IR-RF ist danach bis zu einer Temperatur T von ca. 500 °C stabil; danach steigt der IR-RF-Strahlungsfluss durch den Prozess $\text{Pb}^+ + T \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ stark an. Beim Impulsheizen der Kalifeldspäte ist bei Untersuchungen durch Trautmann (1999); Trautmann u. a. (1999a) ein nicht erklärbarer Anstieg der Intensität der IR-RF im Temperaturbereich bis ca. 100 °C festgestellt worden.

4.2.3.1 Temperaturabhängigkeit des strahlungskonvertierten Pb^+ in Alkalifeldspäten

Nach den Erkenntnissen über Amazonite (Woksmenzew u. a., 1989) sind die Pb^+ -Zentren stabil bis ca. 500 °C. Bei höheren Temperaturen verliert das Pb^+ -Ion ein Elektron und geht in Pb^{2+} über. Dabei nimmt die Intensität der IR-RF zu, da der Prozess aus Schema 4.1 (S. 62) neu beginnt und die Pb^{2+} -Konzentration die IR-RF-Intensität bestimmt. In Abb. 39 (S.61) wurde bereits das RF-Spektrum einer ausgeheizten Amazonitprobe (4h bei 1000 °C) gezeigt, wobei im Vergleich zum linken Graphen dieser Abbildung deutlich der oben geschilderte Prozess zu sehen ist. Beim Ausheizen des Amazonits kommt es zu dem bekannten Effekt der irreversiblen „Deamazonitisierung“, d.h. die die blau-grüne Farbe bestimmenden Blei-Formationen werden zerstört. Bei den ausgeheizten Proben verschwindet die IR-Photolumineszenz und damit Pb^+ gänzlich. Abb. 61 (S. 81) zeigt die Spektren der gebleichten und der ausgeheizten (4h bei 1000 °C) Probe K7.

Der Vergleich der normierten IR-RF (Pb^{2+}) und der normierten IR-PL (Pb^+) der gleichen Probe im rechten Bild zeigt die erwartete Abnahme und Zunahme der IR-PL (schwarz) bzw. IR-RF (grau). Während die prozentuale Abnahme der Pb^+ -Konzentration und Zunahme der Pb^{2+} -Konzentration bei der Bleichung gleich groß sind, wächst die IR-RF beim Ausheizen im Vergleich zur Verringerung der IR-PL schwächer. Bei den Sedimentproben Sho1 und Bil2 wurde bereits beim Bleichen ein ähnliches Verhalten

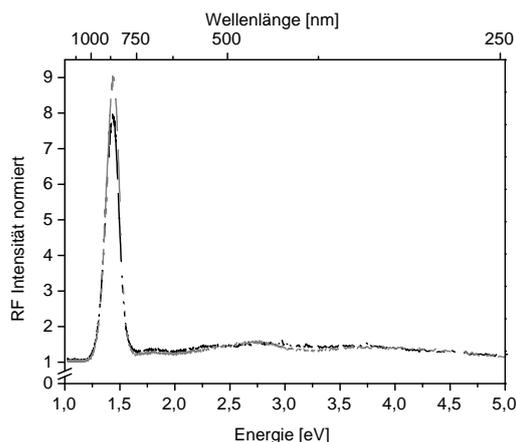


Abb. 61: RF-Spektren der gebleichten (schwarz) und ausgeheizten (grau) (4h bei 1000 °C)

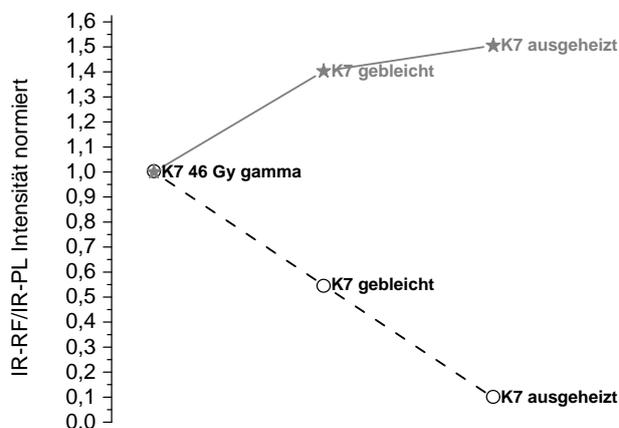


Abb. 62: Vergleich der normierten Intensitäten der IR-RF (grau) und der IR-PL (schwarz) der γ -bestrahlten (46 Gy), gebleichten und ausgeheizten Probe K7

festgestellt (Abb. 49, S. 69). Die Ursache dafür ist nicht bekannt, könnte aber zum Beispiel mit verschiedenen Wirkungsquerschnitten beider Lumineszenzerscheinungen zusammenhängen. Auf jeden Fall aber führt dies wie auch das Aufheizen der Proben zu einer Erhöhung der IR-RF, was höchstwahrscheinlich wie das Bleichen mit der Konversion $\text{Pb}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+}$ in Verbindung gebracht werden kann.

Trautmann (1999) untersuchte die Signale der IR-RF nach einem kurzen Heizimpuls (Heizrate 5 K/s) und sofortiger Abkühlung im Temperaturbereich bis 500 °C. Bei diesen Versuchen hat sich gezeigt, dass die IR-RF der Proben im Temperaturbereich bis ca. 100 °C ansteigt und die Intensität sich dann allmählich verringert (Abb. 63, S. 82).

Trautmann (1999) hat weiterhin ermittelt, dass die Höhe des Anstiegs der IR-RF bei Temperaturerhöhung mit dem Probenalter zusammenhängt und für alte Proben am höchsten ist. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass der temperaturabhängige Abfall der IR-RF bei Temperaturen ab ca. 250 °C auch mit dem Alter verknüpft ist und jüngere Proben den Abfall bei geringeren Temperaturen zeigen als ältere. Die Frage die

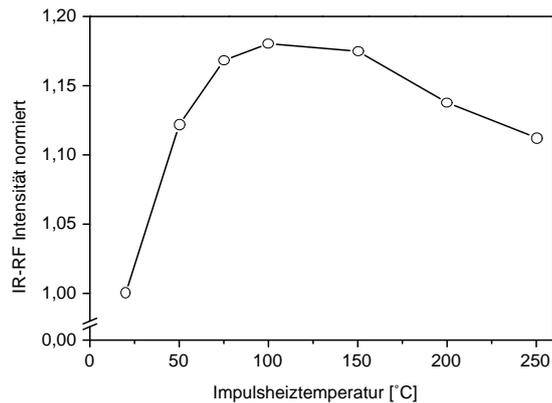


Abb. 63: Impulsheizversuch zur IR-RF an der Probe K7; bis 100 °C kommt es zu einem Anstieg der IR-RF, die bei höheren Temperaturen wieder absinkt

sich bei derartigen Untersuchungen stellt, ist die nach deren Einfluss auf die dosimetrischen Einflüsse dieses Verhaltens. Daher wurden in dieser Arbeit die Einflüsse eines Impulsvorheizens auf die Dosiskurven der IR-RF und auf die Regeneration einer vorher absorbierten Dosis untersucht. Abb. 64 zeigt dieses Verhalten am Beispiel der bestrahlten Probe Sho1.

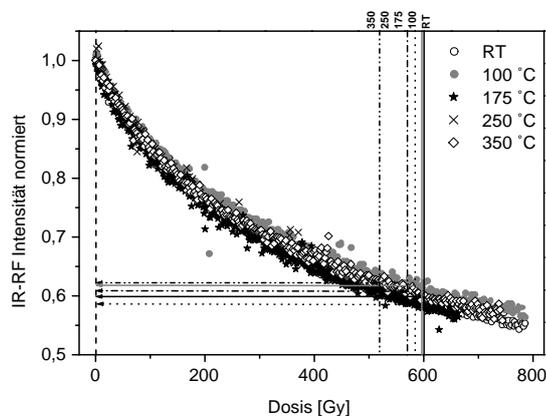


Abb. 64: Einflüsse des Impulsheizens auf 100 °C, 175 °C, 250 °C und 350 °C auf die Dosisrekonstruktion der IR-RF der Probe Sho1

Die zu regenerierende Dosis dieser Probe betrug 600 Gy. Generell ändert sich die Gestalt der Dosiskurven nicht signifikant. Im Temperaturbereich bis 250 °C ist die Änderung der regenerierten Dosis sehr gering (100 °C/595 Gy, 175 °C/590 Gy, 250 °C/575 Gy). Ein größerer Signalverlust ist erst bei einer Vorheiztemperatur von 350 °C zu erkennen (regenerierte Dosis 525 Gy). Das Ansteigen der RF-Signale (Abb. 63) bei den Impulsvorheizversuchen im Temperaturbereich bis 100 °C wurde durch Trautmann (1999) als Entleerung des Elektronenhafterms gedeutet. Da sich durch die Impulsvorheizung der Proben bis 175 °C faktisch die regenerierte Dosis nicht ändert und die Stabilität der

Pb^+ -Zentren untersucht wurde (Woksmenzev u. a., 1989), scheinen die durch Trautmann (1999) beobachteten und auch in Abb. 63 (S. 82) sichtbaren Prozesse nicht mit der Konversion $Pb^+ \rightarrow T \rightarrow Pb^{2+}$ zusammenzuhängen. In diesem Zusammenhang wurde ein weiterer Versuch durchgeführt, der die temperaturbedingte Zerstörung der Pb^+ -Zentren untersuchen sollte. Dazu wurden natürliche Sedimentproben in einem Muffelofen auf die Temperaturen 50 °C, 100 °C, 150 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C und 800 °C jeweils 20 Minuten aufgeheizt und danach die IR-RF als Maß für Pb^{2+} und die IR-PL als Maß für Pb^+ gemessen. Abbn. 65 und 66 zeigen die Zusammenhänge und das Verhältnis Pb^{2+}/Pb^+ am Beispiel der Probe Sho1 (Dosis ca. 600 Gy).

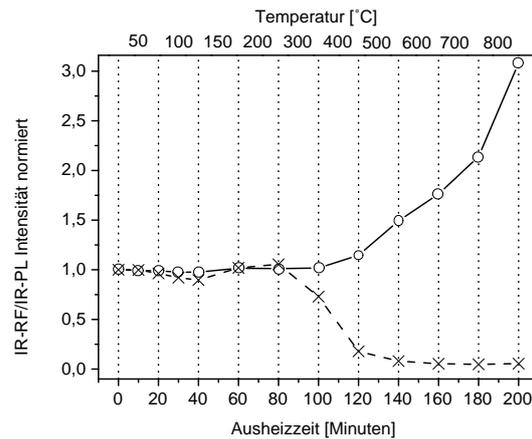


Abb. 65: Normierte Verläufe der IR-RF (Kreise+Linie) und IR-PL (Kreuze+Strichlinie) der Probe Sho1 in Abhängigkeit der Ausheizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen aus Erfurt (2003)

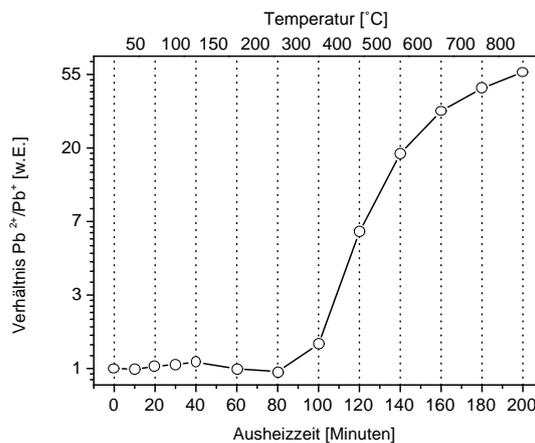


Abb. 66: Verhältnis der IR-RF zur IR-PL der Probe Sho1 aus Abb. 65 als Maß für das Verhältnis Pb^{2+}/Pb^+ aus Erfurt (2003)

Die Resultate bestätigen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Dosisrekonstruktion an Probe Sho1 in Abb. 64 (S. 82), ausserdem kann der Anstieg der IR-RF im Temperaturbereich bis 100 °C nicht bestätigt werden. Die Pb -Zentren sind wie in Abbn. 65 und 66 ersichtlich bis ca. 400 °C stabil. Die Gründe für die starke Zunahme der IR-RF bei hohen Temperaturen im Vergleich zur gebleichten IR-RF sowie des vollständigen

Rückganges der IR-PL bei ausgeheizten Proben im Vergleich zum Intensitätsniveau der IR-PL nach der Bleichung sind nicht geklärt. Zu vermuten ist, dass verschiedene Pb-Strukturen in den Kalifeldspäten mit diesen Erscheinungen zusammenhängen könnten. Die Probe Sho1 aus Abb. 65 (S. 83) wurde nach dem Ausheizen bei 800 °C im RL-Gerät regeneriert, in der Annahme, dass sich die Dosiskurven nach der ausheizbedingten Signalerhöhung um 200% ändern würden.

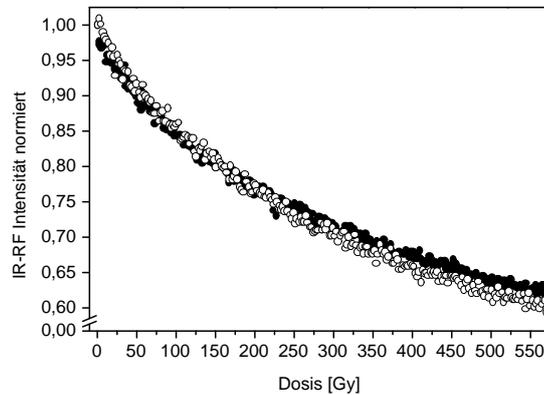


Abb. 67: IR-RF-Dosiskurven der gebleichten (Kreise) und ausgeheizten (Punkte) Probe Sho1

Die normierte Darstellung der gebleichten und ausgeheizten Dosiskurven in Abb. 67 zeigt aber, dass diese Wärmebehandlung zu keiner signifikanten Änderung der IR-RF-Charakteristik führt. Dieses Resultat ist ein Hinweis auf die Nutzbarkeit der IR-RF-Methode zur Datierung thermisch behandelter Kalifeldspatproben (z.B. prähistorische Feuerstellen, vulkanische Gesteine, etc.). Die von dieser Arbeit verschiedenen Ergebnisse von Trautmann (1999) zum Temperaturverhalten der IR-RF hängen eventuell mit der dort durchgeführten Impulsaufheizung der Proben zusammen.

4.2.4 Signaldynamik der IR-RF und Erfassungsgrenzen

Die Genauigkeit eines Messwertes hängt in erster Linie von der Empfindlichkeit der Messmethode ab. In der Lumineszenzdosimetrie wird die Empfindlichkeit von der Signaldynamik der Lumineszenz-Dosischarakteristik bestimmt.

4.2.4.1 Signaldynamik und Empfindlichkeit der IR-RF

Die Thermolumineszenz zeigt an an den in Kapitel 3 (S. 27) beschriebenen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ -Dosimetern im Dosisbereich von ca. 10 Gy eine lineare Signaldynamik von 7 Größenordnungen ($10^0\text{..}10^6$) (Akselrod u. a., 1996). Das führt zu einer extrem hohen Empfindlichkeit, womit Dosisleistungen von einigen mGy pro Jahr in Sedimenten innerhalb weniger Wochen messbar sind und die untere Erfassungsgrenze, wie durch Kalchgruber (2002) bestätigt, im Bereich von mindestens $1 \cdot 10^{-6}$ Gy liegt.

Abb. 68 (S. 85) und 69 (S. 85) zeigen den Vergleich zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ und der Kalifeldspatprobe F1 (Probenbeschreibung siehe Anhang B.1, S. 127). Deutlich sichtbar ist die extrem geringe Signaldynamik der IR-RF. Im gleichen Dosisbereich bis ca. 10 Gy

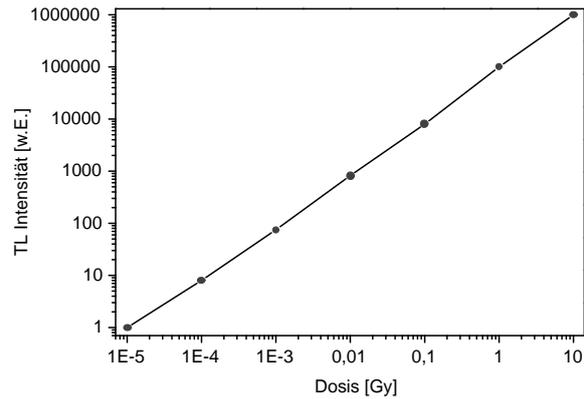


Abb. 68: Signaldynamik der TL von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ im Bereich bis 10 Gy nach Akselrod u. a. (1996)

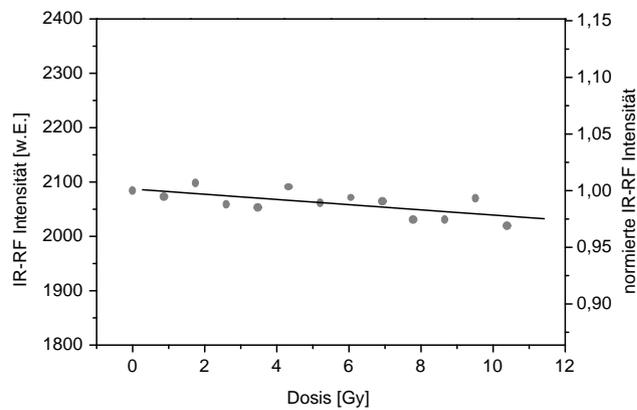


Abb. 69: Signaldynamik des IR-RF im Dosisbereich bis ca. 11 Gy am Beispiel der Sedimentprobe F1 mit linearer Regression

wird das Signal um höchstens 25 % einer Größenordnung verändert. Ausgehend von einem linearen Verlauf der IR-RF in diesem Dosisbereich ergibt der direkte Vergleich der Materialien sowie der dazu gehörigen Methoden eine um den Faktor 4×10^7 geringere Empfindlichkeit der IR-RF an Kalifeldspat im Vergleich zur TL von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$.

4.2.4.2 Untere und ober Erfassungsgrenze der IR-RF

Übertragen auf die Feldspäte bedeutet dies, dass die untere Erfassungsgrenze bei ca. 40 Gy liegt. Das deckt sich mit Datierungsergebnissen aus Abschnitt 5.2 (S. 92), bei denen sich gezeigt hat, dass bei Proben <15 ka (entspricht ca. 25-45 Gy Paläodosi) zumindest statistische Probleme durch die geringe Empfindlichkeit der IR-RF auftreten. Die Beurteilung der oberen Erfassungsgrenze ist schwierig. Die Erkenntnisse über den Mechanismus $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{+}$ lassen aber auf eine hohe thermische Stabilität des dosimetrischen Signals schliessen. Problematisch ist vielmehr die Abnahme der Empfindlichkeit mit steigender Dosis, was schon aus dem dosisabhängigen Verhältnis $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{+}$ in Abb. 47 (S. 67) zu schliessen ist.

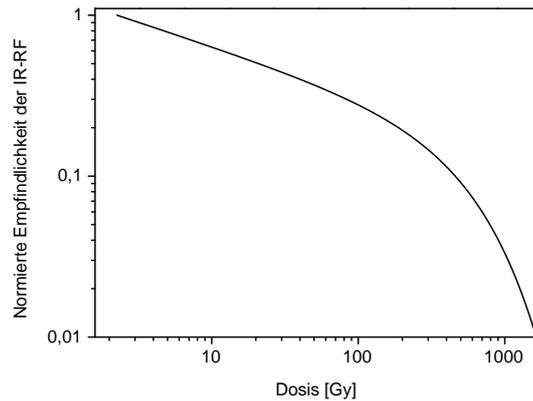


Abb. 70: Normierter Empfindlichkeitsverlauf der IR-RF von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1

Abb. 70 zeigt den normierten Verlauf des Anstiegs $d\Phi_{\text{IR-RF}}/dD$ (1. Ableitung der Gl. 4.6, S. 77) als Maß für die Empfindlichkeit der IR-RF am Beispiel der Probe Sho1 bis zur Sättigungsdosis von ca. 1500 Gy. Diese Empfindlichkeit nimmt durch den exponentiellen Dosisverlauf kontinuierlich ab. Ab ca. 600 Gy ist ebenso mit starken statistischen Unsicherheiten bei der Dosisbestimmung mit IR-RF zu rechnen. Eine solche Dosis kann je nach natürlicher Dosisleistung einem Alter zwischen 200-400 ka entsprechen. In Abb. 5.3.1 (S. 97) wird noch eine Möglichkeit der Ergebniskontrolle und ein weiteres Indiz für die Richtigkeit eines Datierungsergebnisses aufgezeigt werden.

4.3 Diskussion

Dieses Kapitel sollte der Aufklärung der defektstrukturellen und dosimetrischen Eigenschaften der IR-Lumineszenz in Kalifeldspäten dienen. Dabei konnte der Mechanismus der IR-Lumineszenz insbesondere unter Anregung mit ionisierender Strahlung erklärt werden. Weiterhin hat sich bestätigt, dass die Kalifeldspäte ein zweites Emissionsband im IR zeigen. Als Ursache der IR-Lumineszenz werden Pb-Ionen auf den Kationplätzen des Feldspates vermutet, die aus dem divalenten Zustand Pb^{2+} während der Wechselwirkung mit ionisierender Strahlung ein freies Elektron einfangen und damit zu monovalentem Pb^+ konvertieren. Dieser Mechanismus lässt sich zweifelsfrei von der IR-Lumineszenz der Modellsubstanz KCl:Pb ableiten, auch sind mögliche strahlende Übergänge im IR-lumineszenzerzeugenden Pb^+ bekannt.

Zur Aufklärung des dosimetrischen Verhaltens sind frühere Erkenntnisse mit den neuen Resultaten verglichen worden. Auch bietet die Annahme der Pb-Defekte eine gute Basis für derartige Überlegungen. Die Anwendung von Modellen zur Beschreibung der Ladungsträgerkinetik in natürlichen dielektrischen Festkörpern ist aufgrund der Vielzahl zu berücksichtigender Parameter stark eingeschränkt und oftmals fragwürdig. Das Modell von Trautmann (2000) (Abb. 7, Gln. 4.3) kann die Effekte der IR-RF und der

IR-OSL trotzdem recht gut beschreiben, vor allem wesentliche Dinge wie den Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand des IR-RF-Elektronenhaltterms unter Emission des charakteristischen IR-Lichts und den wahrscheinlich lokalen Übergang der IR-OSL. Die Anwendung des KCl:Pb-Modells auf die IR-RF der Kalifeldspäte bietet genauere Möglichkeiten zur Beschreibung der Mikrostruktur des für die IR-RF zuständigen Defektzustandes. Mit dem Konfigurationsdiagramm des Pb^+ (Abb. 45, S. 64) lassen sich beide IR-Emissionen und das IR-PL-Verhalten der Kalifeldspäte erklären. Weiterhin kann das nachgewiesene IR-anregbare Zwischenniveau zwischen Grundniveau und den „lumineszierenden“ Anregungszuständen eine Erklärung für die Unterschiede des Anregungs- und Bleichungsverhalten der IR-RF und IR-OSL an Kalifeldspäten liefern. Von diesem Zwischenniveau würde nach dem Modell von Trautmann (2000) der lokale Übergang in ein benachbartes Rekombinationszentrum erfolgen. Die Verwendung der gestreckten Exponentialfunktionen für die Beschreibung der Dosiskurven ändert grundsätzlich nichts an dem exponentiellen Abklingverhalten der IR-RF bei der Bestrahlung. Das Lumineszenzmodell und das Modell der KCl:Pb passen in ihren generellen Aussagen sehr gut zusammen, beschreiben doch beide den Übergang von Elektronen in Elektronenfallen. Die Erkenntnisse von Poolton u. a. (2002a) haben aber auch gezeigt, wie komplex die Bandstrukturen von Feldspat zu sein scheinen und wieviel Informationen über Parameter bekannt sein müssen, bevor ein vollständiges Modell über die Lumineszenzerscheinungen der Kalifeldspäte erstellt werden kann.

Für den Beweis, dass ausschliesslich Blei die chemische Ursache der IR-Lumineszenz in Kalifeldspäten ist, müssen weitere Proben geochemisch untersucht werden. Das ist bei Sedimentfeldspäten nicht ohne weiteres möglich, da Analysemethoden wie ICP-MS größere Probenmengen benötigen, als i.d.R. bei Proben zur Kalifeldspatextraktion für die Lumineszenzdatierung im Feld genommen werden. Deswegen war dies in der vorgelegten Arbeit nicht möglich. Empfohlen wird für weiterführende Arbeiten daher, mineralogisch charakterisierte Festgesteinsproben zu untersuchen.

Auch die optische Anregung der IR-Lumineszenz muss eingehender untersucht werden, was aber in erster Linie eine Anpassung der vorhandenen Messtechnik erfordert. Hier liegt jedoch ein großes Potential für eine eindeutige Aufklärung der Lumineszenzphänomene, wie es in diesem Kapitel mit den Untersuchungen zur IR-PL angedeutet wurde.

Wesentlich bei den angestellten Untersuchungen und deren Resultaten ist die Feststellung, dass es sich bei Feldspatmineralen und ihren unzähligen Lumineszenz erzeugenden Strukturen um hochkomplexe Festkörper handelt, deren oftmals zu stark abstrahierte physikalische Bewertung im Bereich der Lumineszenzdatierung und dazugehörigen Modellierungen kritisch betrachtet werden muss. Die neuen Erkenntnisse zur IR-Lumineszenz sind jedoch ein großer Fortschritt im Hinblick auf die IR-RF-Radiofluoreszenzmethode, ist es doch im Vergleich zu den konventionell genutzten TL- und OSL-Techniken das erste Lumineszenzdatierungsverfahren dessen grundsätzlicher Mechanismus der Lumineszenzentstehung physikalisch eindeutig und qualitativ und quantitativ problemlos überprüfbar ist.

5

Anpassung der IR-RF-Datierungsmethode und Anwendungsbeispiele

5.1 Datierungsmethodik der IR-Radiofluoreszenz

Die Schlussfolgerungen aus Kapitel 4 sind sehr hilfreich bei der Entwicklung einer zuverlässigen, richtigen und präzisen Datierungstechnik unter Nutzung der IR-RF an Kalifeldspäten. Die Erkenntnisse über die Entstehung der IR-Lumineszenz und die dafür ursächliche Defektstruktur führten zu dem im folgenden Abschnitt 5.1.1 beschriebenen Datierungsprotokoll.

5.1.1 Datierungsprotokoll „IRSAR“

In den ersten Beschreibungen von Trautmann (1999) wird die Extrapolation der Dosisfunktionen aus den additiven Dosiskurven vorgeschlagen (siehe Abb. 71, S. 90). In dieser Abbildung sind die Unterschiede dargestellt, die sich durch die Extrapolation der Gln. 1.11 (S. 14) und 4.2 (S. 71) für die Rekonstruktion der Paläodosis ergeben würden. Klar ist auch, dass numerische Verfahren bei der geringen Empfindlichkeit der IR-RF bei zunehmender Dosis ungenauere Ergebnisse liefern als bei höheren Empfindlichkeiten des Lumineszenz-Dosis-Verhaltens bei niedrigen Bestrahlungsdosen.

In Abb. 71 (S. 90) sind die Ergebnisse der Kurvenanpassung mit der einfach-exponentiellen Funktion (schwarz-gestrichelt) und der Exponentialfunktion mit zwei Termen (grau) und die unterschiedlichen Ergebnisse der Extrapolation der additiven Dosiskurven in den negativen Dosisbereich zur Ermittlung der Paläodosis dargestellt. Aus den Erkenntnissen von Trautmann u. a. (2000a) entwickelten Krbetschek u. a. (2000) eine Messmethodik für die Altersbestimmung quartärer Sedimente mittels IR-RF. Die Autoren haben die sogenannte „Slide-Technik“ vorgeschlagen, das heisst eine Verknüpfung der Dosiskurven aus dem regenerativen und additiven Teil der Dosiskurven. In dieser Arbeit wurde die „Slide-Technik“ auf mehrere Proben angewendet. Dabei hat sich gezeigt,

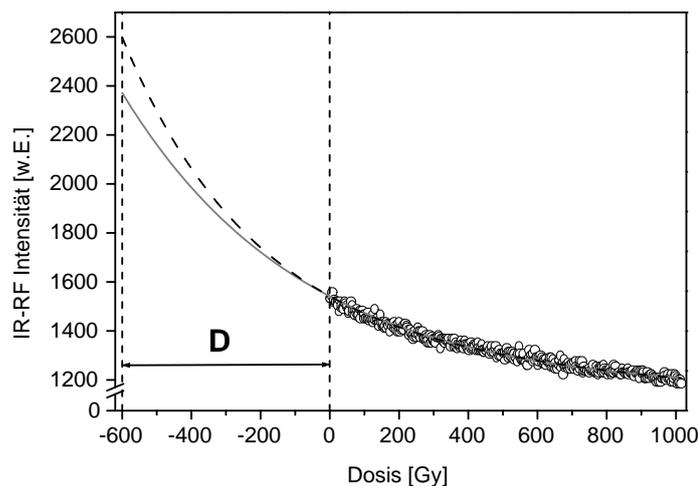


Abb. 71: Additiver Datierungsansatz nach Trautmann (1999); Krbetschek u. a. (2000) am Beispiel der Probe Sho1 (schwarz-gestrichelt: einfach exponentielle Funktion, grau: Exponentialfunktion mit zwei Termen)

dass der regenerative und additive Teil der Dosiskurven in allen betrachteten Fällen die gleiche Funktion widerspiegelt (Abbn. 72 und 73, S. 91), die sich mit dem Ansatz der gestreckten Exponentialfunktion (Gl. 4.6, S. 77) beschreiben lässt.

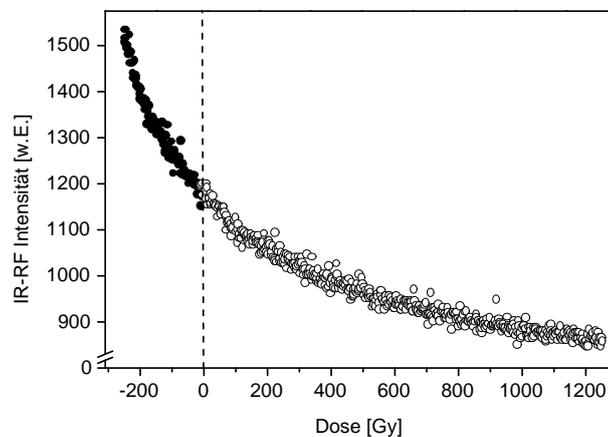


Abb. 72: „Slide“-Dosiskurve der Probe Mar4 (regenerativ: schwarze Punkte, additiv: schwarze Kreise)

Aus diesem Grund wurde durch Erfurt und Krbetschek (2003a) eine Datierungsmethodik vorgeschlagen, die ausschliesslich die Regenerierung der Paläodosen der Proben nutzt. Dieses sogenannte „IRSAR“-Protokoll¹ setzt sich aus folgenden Schritten zusammen:

1. *Probenpräparation der Kalifeldspäte nach Aitken (1985, 1998) mit optionaler Feldspat-Flotation nach Miallier u. a. (1983)*

¹ „Infrared Radiofluorescence Single Aliquot Regenerative-Dose“

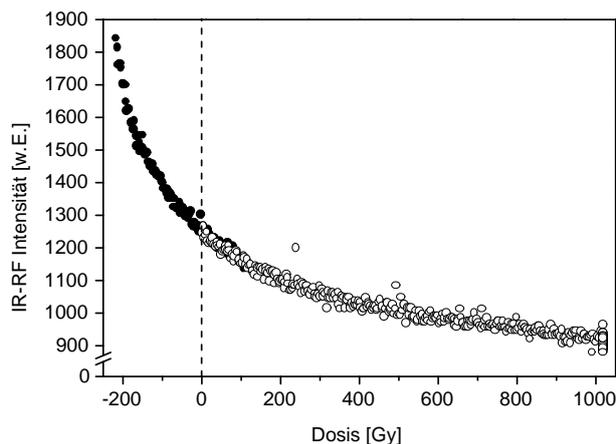


Abb. 73: „Slide“-Dosiskurve der Probe Mar11 (regenerativ: schwarze Punkte, additiv: schwarze Kreise)

2. Messung des natürlichen Signals der IR-RF
3. Bleichung des IR-RF-Signals ($Pb^{2+} \rightarrow Pb^+$) unter solaren Bedingungen (je nach Bleichungslampe ca. 1 Stunde)
4. Wartephase bis zum vollständigen Abklingen der durch das Bleichen angeregten IR-Phosphoreszenz (siehe Abb. 46, S. 66) der nicht bleichbaren Pb^+ -Ionen (ca. 30 Minuten)
5. Regenerierung des natürlichen Signals der IR-RF mit der entsprechenden Zahl an Dosispunkten
6. Kurvenanpassung an die gestreckte Exponentialfunktion aus Gl. 4.6 (S. 77)
7. Berechnung der Bestrahlungszeit bis zur Regenerierung des natürlichen Signals unter Nutzung der Parameter der Kurvenanpassung an Gl. 4.6
8. Berechnung der Paläodoses über die Kalibrierung der verwendeten β -Quellen

Die Flotation der Feldspäte nach Miallier u. a. (1983) führt zu einer höheren Anreicherung der gesamten Feldspatgruppe vor der Dichtentrennung von anderen Mineralen wie Quarz. Daraus resultiert ein höherer Anteil an Kalifeldspäten in den aufbereiteten Proben, was sich in einer höheren IR-Signalintensität im Vergleich zu nicht flotierten Feldspäten äußert. Durch die Fixierung der Proben auf den Probeträgern (siehe Abschnitt 2.3.1.3, S. 22) und die Bleichung der Proben im Gerät können Geometriefaktoren während der Messungen gänzlich ausgeschlossen werden, was zu einer hohen Präzision der Ergebnisse führt.

Wichtig ist die Beachtung des spektralen Bleichverhaltens der Feldspäte. Von Trautmann (1999) und aus Abschnitt 4.1.5 (S. 65) ist bekannt, dass die IR-RF erst bei Wellenlängen < 570 nm wirkungsvoll gebleicht wird. Das hat Konsequenzen auf die Auswahl von Sedimentproben die mittels IR-RF datiert werden sollen. Wassertransportierte Sedimente

müssen daher mit Vorsicht behandelt werden, da die starke UV-Absorption von Wasser für eine ungenügende Bleichung verantwortlich sein kann. Derartige Proben würden daher eine Altersüberschätzung zeigen.

5.2 Datierungsbeispiele und Vergleiche mit unabhängiger Alterskontrolle

In diesem Abschnitt soll ein Vergleich von IR-RF-Datierungsergebnissen (IRSAR) mit Resultation anderer Methoden durchgeführt werden. Dabei werden nur Proben mit gesicherten Altern zwischen 10 ka und 130 ka zur Datierung mittels IR-RF herangezogen. Da für ältere Proben keine zuverlässigen Vergleichsdatierungen existieren, werden Datierungsergebnisse älterer Proben nicht detailliert besprochen, sondern nur in Tabelle 7 (S. 99) aufgelistet. Mit den Datierungsergebnissen soll an dieser Stelle keine detaillierte geologische Diskussion über die Sedimentalter geführt, sondern die ermittelten Alter weitestgehend methodisch bewertet werden. Die Beschreibungen der Proben finden sich in Anhang B.1 (S. 127) sowie für Proben GOS4 und HURL1 auch bei Erfurt u. a. (2003).

5.2.1 Finow F1 und F4

Diese Proben wurden wegen ihres geringen Alters zur Datierung mittels IR-RF gewählt, um die untere Erfassungsgrenze (siehe Abschnitt 4.2.4.2, S. 85) der IR-RF zu überprüfen. Hilgers u. a. (2001) veröffentlichten die Altersdaten, die mittels OSL and Quarz bestimmt wurden. Die Ablagerungsalter der Proben F1 und F4 sind demnach 0,14-0,17 ka (0,19-0,23 Gy) bzw. 4,5-5,8 ka (5,4-6,9 Gy). Abbn. 74 und 75 (S. 93) zeigen die IR-RF-Dosisfunktionen beider Proben mit den angezeichneten Werten des natürlichen Signals und der Bleichung.

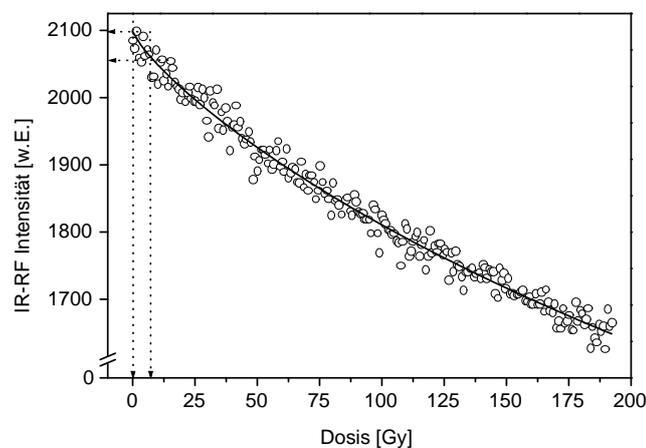


Abb. 74: Dosisfunktion der Probe F1 (IR-RF-Paläodosis $7,1 \pm 3,8$ Gy)

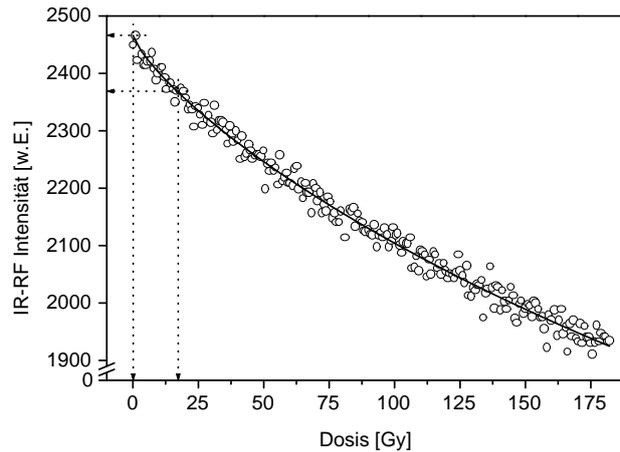


Abb. 75: Dosisfunktion der Probe F4 (IR-RF-Paläodosis $17,0 \pm 7,8$ Gy)

Für die Rekonstruktion der Paläodosen wurden 10 (F1) bzw. 22 (F4) Dosispunkte gemessen. Die mit der IR-RF-Methode ermittelten Alter für die Proben F1 und F4 liegen bei $3,3 \pm 1,8$ ka bzw. $9,5 \pm 4,4$ ka und sind damit im Vergleich zu den Altern von Hilgers u. a. (2001) überschätzt. Das passt zu den Erkenntnissen über die untere Erfassungsgrenze der Methode aus Abschnitt 4.2.4.1 (S. 84), zumal die Fehler der Ergebnisse durch die geringe Empfindlichkeit (die prozentualen Signalunterschiede $\Phi_{\text{gebleicht}}/\Phi_{\text{natürlich}}$ betragen für Probe F1 2% und für Probe F4 4%) der Methode sehr groß sind.

5.2.2 Mainz-Gonsenheim MG1 und MG2

Die Sequenz Mainz-Gonsenheim ist intensiv mit Lumineszenz-Datierungsmethoden untersucht worden (Radtke und Janotta, 1998; Radtke u. a., 2001), weil sich hier eine ausgezeichnete Schicht des Tuffes der letzten Erruption des Laacher-See-Vulkans befindet, dessen Ablagerungsalter sehr genau auf 12,88 ka bestimmt wurde (Stöhr, 1966; Hanke und Maqsud, 1985). Bei den hier untersuchten Proben MG1 und MG2 handelt es sich um die Sedimente, zwischen denen sich der Laacher-See-Tuff befindet.

Für die Rekonstruktion der Paläodosen beider Proben wurden jeweils 90 Dosispunkte gemessen. Die IR-RF-Datierung liefert Paläodosen von $42,4 \pm 6,8$ Gy (MG1) und $41,1 \pm 3,3$ Gy (MG2). Radtke u. a. (2001) ermittelten die Paläodosen $36,6 \pm 1,4$ Gy (MG1) bzw. $44,4 \pm 1,0$ Gy (MG2). Die zugehörigen Lumineszenz-Alter der IR-RF und IR-OSL zeigen daher eine gute Übereinstimmung, wenn sie auch gegenüber des Laacher-See-Tuffes etwas überschätzt sind (IR-RF-Alter: MG1 $\rightarrow 14,5 \pm 2,4$ ka; MG2 $\rightarrow 14,6 \pm 1,5$ ka). Trotzdem wird aufgrund der unteren Erfassungsgrenze der IR-RF empfohlen, derartig junge Proben nicht mittels IR-RF zu datieren.

5.2.3 Gossau GOS4

Die Probe Gossau GOS4 wurde für einen Vergleich der IR-RF mit anderen Methoden gewählt, weil das Alter der Probe mit verschiedenen Techniken durch Schlüchter u. a.

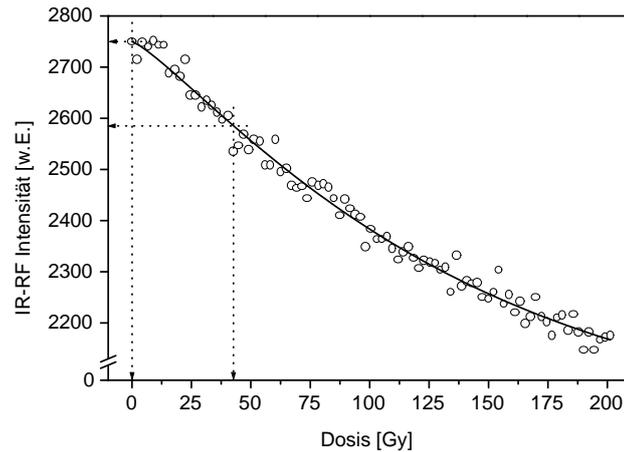


Abb. 76: Dosisfunktion der Probe MG1 (IR-RF-Paläodosis $42,4 \pm 6,8$ Gy)

(1987); Geyh und Schlüchter (1998); Preusser (1999a); Preusser u. a. (2003) sehr genau bestimmt wurde (^{14}C , U/Th, IR-OSL).

Für die IR-RF-Datierung wurden 350 Dosispunkte gemessen. Die Paläodosis von $77,9 \pm 5,9$ Gy ist in guter Übereinstimmung mit der IR-OSL-Dosis von ca. 75 Gy (nach Preusser, 1999a). Bei der IR-RF-Datierung wurde mit $32,9 \pm 3,4$ ka ein Ergebnis erzielt, dass sehr gut mit den ^{14}C - ($\approx 32,0$ ka), IR-OSL- ($29,5 \pm 3,8$ ka) und U/Th-Altern ($34,7 \pm 4,0$ ka) der gleichen Probe übereinstimmt, die durch die oben genannten Autoren bestimmt wurden.

5.2.4 Hurlach HURL1

Die Probe HURL1 stammt aus einem Sandsediment entlang des Flusses Lech in Süddeutschland. Auch diese Probe ist mittels IR-OSL- und U/Th-Methoden erfolgreich datiert worden und diese Ergebnisse sind als gesichert anzusehen. Gleichermäßen stellt diese Eem-zeitliche Probe mit ihrem Alter von ca. 130 ka die Obergrenze für andere Lumineszenzdatierungsverfahren dar.

Für die IR-RF-Datierung wurden 200 Dosispunkte gemessen. Bei der IR-RF-Datierung wurde mit $125,9 \pm 12,2$ ka ein Ergebnis erzielt, dass sehr gut mit dem IR-OSL-Alter ($134,8 \pm 11,6$ ka) und dem U/Th-Alter ($120,3 \pm 5,8$) der gleichen Probe übereinstimmt (Erfurt u. a., 2003; Jerz und Mangelsdorf, 1989).

5.2.5 Übersicht aller IR-RF-Alter sowie der Vergleichsdatierungen

Die Ergebnisse der obigen Datierungen decken sich mit den physikalischen und methodischen Vorhersagen aus Kapitel 4. Abb 80 (S. 98) zeigt eine vergleichende Übersicht der oben besprochenen Ergebnisse mit den dazu gehörigen Vergleichsaltern sowie bereits früherer IR-RF Datierungen (siehe unten).

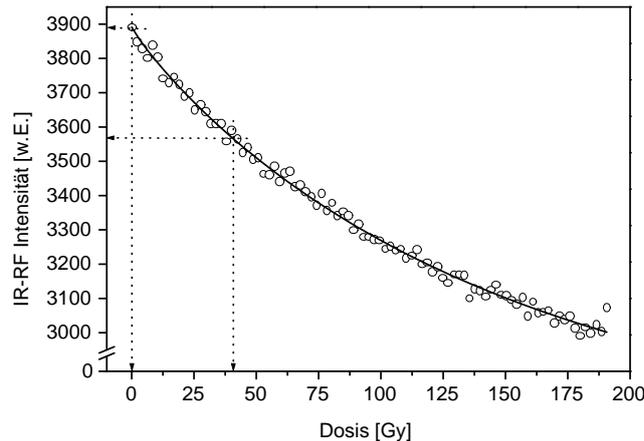


Abb. 77: Dosisfunktion der Probe MG2 (IR-RF-Paläodosierung $41,1 \pm 3,3$ Gy)

Die Proben Es1, Co3 und Grö8 entstammen früheren Datierungen durch Trautmann (1999); Trautmann u. a. (1999a); dort sind nähere Details zu diesen Proben zu finden. Die Probe Zel3 wurde durch Preusser (1999b) datiert und näher beschrieben.

Bis auf F1, F4 und Zel3 zeigen alle Proben gute Übereinstimmungen mit den Vergleichsaltern. Die Abweichungen bei den Proben F1 und F4 wurden bereits diskutiert. Worauf die Unterschiede bei Probe Zel3 zu schliessen sind, ist nicht bekannt.

5.3 Übersicht aller Datierungsergebnisse

Sowohl die untere Erfassungsgrenze als auch die thermische Stabilität der IR-RF lassen die Schlussfolgerung zu, dass die Datierung von Proben mit Paläodosen zwischen ca. 25 Gy bis ca. 450 Gy (entspricht je nach Sedimentdosisleistung Altern zwischen ca. 15 ka und ca. 250 ka) uneingeschränkt möglich ist. In Tabelle 7 (S. 99) sind alle ermittelten IR-RF-Alter aufgelistet.

Tendenziell ist zu erkennen, dass die Fehler der Ergebnisse geringer werden je höher die Paläodosen sind bzw. um so niedriger die Sedimentdosisleistungen sind (vergleiche Paläodosierung und Alter der Probe), was wiederum mit der Lumineszenz-Dosis-Empfindlichkeit der IR-RF zusammenhängt. Die grossen Fehler bei den Proben Wer2 und Pl-1-02-6 hängen auch mit den sehr geringen Intensitäten der IR-RF zusammen, die sich in den Streuungen der Lumineszenzmesswerte manifestieren.

Die Proben Che-3-3, Che-3-5, Che-5-1 und Che-5-2 sind sehr problematisch, zeigen sich doch hier die vermuteten Bleichungsprobleme. Die Alter dieser limnischen und damit wassertransportierten Sedimente sind teilweise stark überschätzt, was auf eine ungenügende Bleichung hindeuten kann. Weiterhin deuten die Messungen der spezifischen Aktivitäten für die Dosisleistungsbestimmung der Probe auf Ungleichgewichtsprobleme, eventuell durch Auswaschungen, hin.

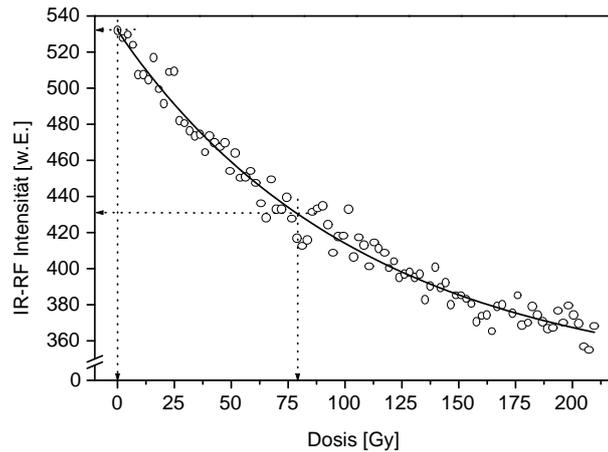


Abb. 78: Dosisfunktion der Probe GOS4 (IR-RF-Paläodosis $77,9 \pm 5,9$ Gy)

Die Alter der Proben Mg1, Mg2, Gos4, Pl-1-02-4, Pl-1-02-6, Hurl1, Pl-1-02-2, Koe10a sind entweder vergleichsdatiert oder gelten als geologisch gesichert. Die Proben mit der Bezeichnung Mar8 bis Mar17 fügen sich recht gut in die geologischen Zusammenhänge des Aufschlusses Markleeberg-Nord (Miersch, 2003). Wie bereits erwähnt ist es schwierig ein Maß für die obere Erfassungsgrenze der Methode festzusetzen. In weiterführenden Arbeiten müssen Proben mit gesicherten Altern > 130 ka systematisch mit der IR-RF untersucht werden, um eine genaue Aussage über die Erfassungsgrenze der Methode machen zu können. Darüber hinaus gibt es aber auch „physikalische“ Indikatoren, mit denen eine IR-RF-Paläodosis verifiziert werden kann. Erstens sollte vor jeder IR-RF-Datierung ein RF-Spektrum der Probe gemessen werden, um die spektrale Zusammensetzung der Lumineszenzemissionen einschätzen zu können. Es hat sich gezeigt, dass die Kalifeldspäte verschiedener mineralischer Zusammensetzung (und Herkunft) auch unterschiedliche Emissionseigenschaften haben (siehe Abb. 52, S. 70). Kalifeldspat-Proben mit sehr geringen IR-Emissionen im Vergleich zu den Emissionen im sichtbaren Bereich sollten mit Vorsicht datiert werden, da durch die Dominanz der Ladungsträgerübergänge im sichtbaren Bereich die physikalischen Eigenschaften der IR-RF anders sein könnten als in Kapitel 4 beschrieben. Zweitens können Proben mit geringen IR-RF-Intensitäten (geringe Pb-Gehalte) bei der Datierung problematisch sein, da wie oben bereits erwähnt, die Statistik der Impulzzählelektronik der Messeinrichtung sehr schlecht ist und sich große Streuungen ergeben können. Ist aber das spektrale Verhalten der RF bekannt, so lässt sich auch abschätzen, eventuell ein anderes IR-Filter mit höherer Transmission (z.B. Schott RG850) für die Datierungsmessung zu verwenden. Dies ist aber nur möglich, falls die rote Emission bei 710 nm nicht so stark ist, dass eine starke Beeinflussung der IR-RF durch das spektrale Transmissionsverhalten eines anderen Filters stattfindet (siehe auch Krbetschek u. a., 2000; Erfurt und Krbetschek, 2003a).

Eine weitere physikalisch sehr wesentliche Möglichkeit zu Verifizierung der IR-RF-Paläodosen wird im folgenden Abschnitt 5.3.1 erläutert.

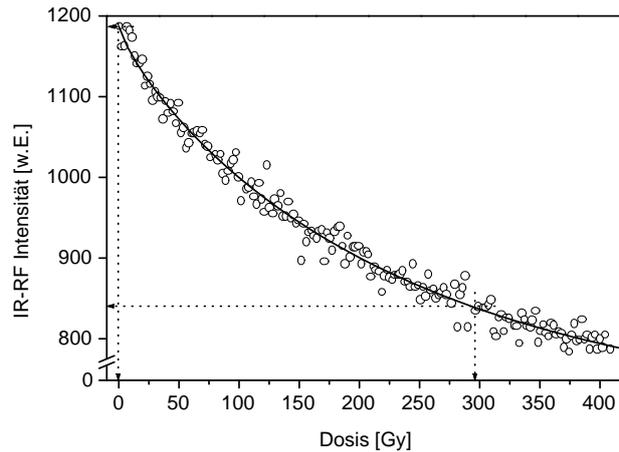


Abb. 79: Dosisfunktion der Probe HURL1 (IR-RF-Paläodosis $295,7 \pm 15,8$ Gy)

5.3.1 Vergleich Bleichungs-/natürliches Signal vs. Paläodosis

In dieser Arbeit wurden in vielen Abschnitten die möglichen Einflüsse des variierenden Defektinventars von Mineralen auf die Lumineszenzeigenschaften sowie deren Einflüsse auf dosimetrische Messaufgaben diskutiert. In Kapitel 4 ist der Mechanismus $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^+$ als Ursache für die IR-RF angenommen worden. Gleichzeitig wurde an 4 Proben gezeigt, wie unterschiedlich die Bleigehalte der Kalifeldspäte sein können. Deswegen ist zu erwarten, dass verschiedene Bleigehalte einen Einfluss auf die IR-RF-Charakteristik des Probenindividiums haben und eine Generalisierung der IR-RF-Eigenschaften wie auch bei anderen lumineszenzdosimetrischen Verfahren an Quarz und Feldspat nicht möglich ist. Auskunft darüber kann eine Darstellung liefern, bei der die normierten Verhältnisse der natürlichen und gebleichten IR-RF-Intensität als Maß der dosimetrischen Information der Einzelprobe über deren ermittelter IR-RF-Paläodosis aufgetragen werden. Für diese Untersuchung wurden die IR-RF-Daten von 31 Sedimentproben aus Tabelle 7 (S. 99) genutzt.

Abb. 81 (S. 100) zeigt ein Ergebnis aus dem mehrere Schlussfolgerungen gezogen werden können. Obwohl die Intensitäten der IR-RF bei den 31 untersuchten Proben stark verschieden sind und damit auch aufbauend aus den Erkenntnissen des Abschnittes 4.1.5.3 (S. 67) auf den Bleigehalt geschlussfolgert werden kann, ist ein eindeutiger funktionaler Zusammenhang erkennbar, der ebenfalls an die gestreckte Exponentialfunktion 4.6 (S. 77) angepasst werden kann (Strichlinie). Daraus ist abzulesen, dass die Empfindlichkeit der Methode nicht von den IR-RF-Intensitäten (Blei-Gehalten) beeinflusst wird. Weiterhin scheint die IR-RF-Dosimetrie ($\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^+$) isoliert von anderen elektronischen Vorgängen in den Feldspäten während der Bestrahlung und Lumineszenzanregung zu sein. Das kann letztlich auch damit zusammenhängen, dass die Übergangswahrscheinlichkeit der IR-RF aufgrund ihrer starken Lumineszenzintensität in den meisten Sedimentproben im Vergleich zu allen anderen RF-Emissionen der Kalifeldspäte am größten ist.

Nicht zuletzt stellt dies ein weiteres Indiz für den vermuteten Übergang $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^+$ dar. Ein solches Ergebnis wäre nicht zu erwarten, wenn mehrere Prozesse sich auf die

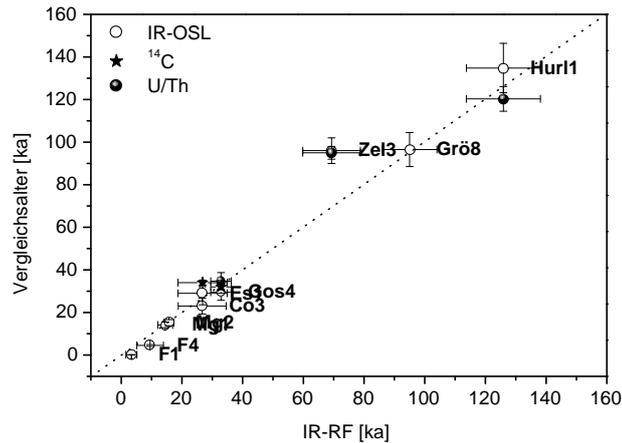


Abb. 80: Übersicht erfolgter IR-OSL-, ^{14}C -, U/Th-Vergleichsdatierungen (nach Hilgers u. a., 2001; Radtke u. a., 2001; Trautmann u. a., 1999a; Schlüchter u. a., 1987; Geyh und Schlüchter, 1998; Preusser, 1999a; Preusser u. a., 2003; Jerz und Mangelsdorf, 1989; Erfurt u. a., 2003) und der IR-RF-Ergebnisse

Stabilität bzw. Intensität der IR-RF auswirken würden. Für die Messmethodik hat diese Erscheinung den Vorteil, dass sich mit der Messung der natürlichen IR-RF und gebleichten IR-RF einer Probe eine Aussage über das zu erwartende Ergebnis machen lässt und Messabläufe zeitlich planbarer werden. Bei den mittlerweile insgesamt 35 mittels IR-RF datierten Proben sind nur drei Proben aus ein und der gleichen Lokalität gefunden wurden, deren Signalverhältnisse nicht in die Darstellung passen (Proben Bil1, Bil2 und Bil3). Was die genaue Ursache hierfür ist, ist bisher nicht bekannt. Probe Mar17 stellt einen tertiären Sand dar, der wesentlich älter als 1 Ma ist. Das Datierungsergebnis liefert ein Alter von ca. 370 ka. Daran ist deutlich die Grenze der Methode zu erkennen, denn mit steigender Dosis nimmt die Empfindlichkeit der Probe in Größenordnungen ab (siehe Abb. 70, S. 86).

5.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde das IRSAR-Datierungsprotokoll beschrieben, dass eine regenerative Bestimmung der Paläodosen der Probenindividuen durchführt. Diese Datierungsmethode hat sich als robustes Verfahren erwiesen und mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln kann festgestellt werden, dass Proben mit Paläodosen zwischen 25 Gy und 450 Gy problemlos datiert werden können. Proben mit Paläodosen <25 Gy und >600 Gy sollten mit dem derzeitigen Wissensstand zur IR-RF-Methode als nicht datierbar betrachtet werden.

Die Minimierung der Fehler der IR-RF ist wie bei jeder anderen Lumineszenzdatierungsmethode durch die Fehler der Dosisleistungskalibrierung der Laborstrahlungsquellen limitiert (maximal 3,8 %, siehe Abschnitt 3.3.3, S. 48). Die Datierungsergebnisse in

Tab. 7: Übersichtstabelle aller IR-RF-Ergebnisse

Probe	IR-RF Dosis [Gy]	IR-RF [ka]	Bemerkungen
F1	7,1±3,8	3,4±1,8	unterhalb der Erfassungsgrenze
F4	17,0±7,8	9,5±4,4	unterhalb der Erfassungsgrenze
Mg1	42,4±6,8	14,5±2,5	IR-RF ≈ Vergleichsalter
Mg2	41,1±3,3	15,7±1,6	IR-RF ≈ Vergleichsalter
Co3	72,2±4,0	30,0±2,5	IR-RF ≈ Vergleichsalter
Es1	72,5±4,1	35,8±3,1	IR-RF ≈ Vergleichsalter
Gos4	77,9±5,9	32,9±3,4	IR-RF = Vergleichsalter
Kmk5	145,4±11,5	55,4±6,3	Altersunterschätzung
Zel3	149,9±15,6	69,3±9,5	Altersunterschätzung
Wer2	157,8±36,0	118,2±29,8	keine Vergleiche
Kli1	174,7±20,1	78,8±11,3	keine Vergleiche
Pl-1-02-4	224,2±18,0	97,1±10,0	geologisch richtig
Che-3-3	227,4±17,4	65,8±6,0	limin. Sediment, Bleichung!
Pl-1-02-6	231,2±36,5	122,3±21,5	geologisch richtig
Kli8	277,2±21,8	121,3±14,4	Eem-zeitlich wie erwartet
Hurl1	295,7±15,8	125,6±12,2	IR-RF = Vergleichsalter
Pl-1-02-2	320,4±25,3	140,2±20,9	geologisch richtig
Mar9	321,4±27,3	146,7±15,7	keine Vergleiche
Wer3	329,1±20,4	156,1±31,4	keine Vergleiche
Mar10	353,5±31,7	163,5±17,8	keine Vergleiche
Mar11	354,0±20,8	153,1±13,2	keine Vergleiche
Che-5-2	377,7±25,5	205,2±19,6	limin. Sediment, Bleichung!
Che-3-5	380,8±14,4	129,3±12,9	limin. Sediment, Bleichung!
Mar8	384,2±34,2	182,4±19,9	keine Vergleiche
Mar12	430,2±34,8	152,2±17,4	keine Vergleiche
Sho6	484,7±34,0	265,2±60,4	keine Vergleiche
Koe10a	547,9±16,2	164,4±15,6	Saale-zeitliches Profil
Che-5-1	551,0±28,3	248,8±35,0	limin. Sediment, Bleichung!
Sho1	631,7±17,2	299,1±21,4	keine Vergleiche
Mar17	807,2±53,5	372,5±36,4	keine Vergleiche

Tabelle 7 beziehen sich immer auf die Messung von jeweils 5 Teilproben pro Probe. Der mittlere Fehler der Proben mit Paläodosen zwischen 25 Gy und 450 Gy liegt bei $12,7\pm 4,3$ %. Das scheint recht groß zu sein, jedoch wurde bei allen Proben auch ein großer Fehler der Wassergehalte der Sedimente angenommen. Da dieser Wassergehalt die Strahlungsabsorption im Sediment wesentlich beeinflusst, hat auch ein großer Fehler dieser Gehalte einen großen Einfluss auf das Ergebnis. Fehler von 10 % sind in der Lumineszenzdatierung zumal durchaus üblich.

Da große Fehler bei der IR-RF meist mit geringen Intensitäten der IR-RF und damit einer schlechten Zählstatistik der Messelektronik zusammenhängen, sind diesbezüglich Optimierungen denkbar. Die Fehler der IR-RF könnten dadurch verringert werden, dass die Intensitäten der IR-RF der Kalifeldspäte entweder durch stärkere Anregungsquellen bzw. durch einen verbesserten Messaufbau vergrößert werden.

Die Ansicht der Verhältnisse des natürlichen zum gebleichten IR-RF-Signal über der

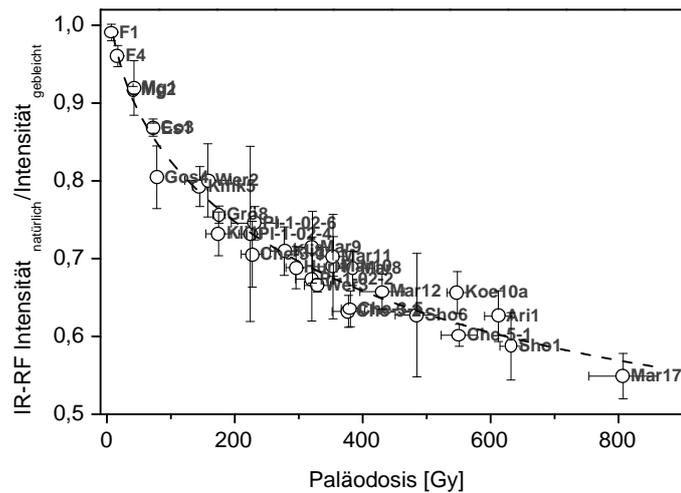


Abb. 81: Darstellung der Verhältnisse der natürlichen und gebleichten IR-RF-Signale über den Paläodosen 31 verschiedener Sedimentproben; deutlich ist der exponentielle Zusammenhang zu erkennen (Kurvenanpassung gestreckte Exponentialfunktion (Strichlinie)) (Erfurt, 2003)

ermittelten Paläodosen ist ein erstaunliches Ergebnis, dass das Potential der neuen Datierungsmethode deutlich unterstreicht. Die daraus zu vermutende Unabhängigkeit der IR-RF von Bleigehalten und sonstigen variierenden Strukturen innerhalb der Kalifeldspäte verschiedener Herkünfte bietet Nutzern der neuen Datierungsmethode neben der einfachen Überprüfbarkeit dosimetrischer Ergebnisse, die Gewissheit eine physikalisch sehr genau interpretierbare Lumineszenzdatierungsmethode zu benutzen.

6

Zusammenfassung

Die Infrarot-Radiofluoreszenz-Methode (IR-RF) an Kalifeldspäten zur Fixierung der letzten Lichtexposition quartärer Sedimente ist ein neuartiges Altersbestimmungsverfahren, dessen grundsätzliche Eignung in vorangegangenen Arbeiten bereits bewiesen wurde. Ziel dieser Dissertation war es, die wesentlichen instrumentellen, dosimetrischen und festkörperphysikalischen Probleme zu lösen und diese neue Methode zu einem Routinewerkzeug der Geochronometrie zu entwickeln.

Alle instrumentellen Voraussetzungen wurden mit dem Entwurf und dem Aufbau des automatisierten Radiolumineszenzgerätes geschaffen. Dieses Gerät ist aufgrund der breitbandigen Empfindlichkeit des verwendeten Detektors in der Lage, verschiedene Lumineszenzemissionen von natürlichen und synthetischen Luminophoren zu messen. Darüber hinaus lässt sich die Photolumineszenz, optisch stimulierte Lumineszenz sowie die Phosphoreszenz bei unterschiedlichen Anregungs- und Emissionswellenlängen messen. Insbesondere bei der optisch angeregten Lumineszenz ist hierbei die Filterauswahl für eine ausgezeichnete Blockung des Anregungslichtes zu gewährleisten.

Die Kalibrierung am Bestrahlungsort erzeugten Dosisleistungen von β -Strahlungsquellen in der konventionellen Lumineszenzdatierung ist ein wesentliches Problem, das einen großen Einfluss auf die Richtigkeit der Methoden hat. Bei dem entwickelten Radiolumineszenzmessgerät ist auch der Einfluss der Präzision sehr groß, da zehn ^{137}Cs -Quellen für die Bestrahlung und gleichzeitige Fluoreszenzanregung der Proben genutzt werden. Die Richtigkeit und Präzision wird wesentlich von den physikalischen Eigenschaften der genutzten Lumineszenzdosimeter bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass natürliche Dosimeter wie Feldspat und Quarz insbesondere für die Kalibrierung mittels Radiofluoreszenz aufgrund ihrer geringen Empfindlichkeit gänzlich ungeeignet sind. Darüber hinaus sind die wesentlichen dosimetrischen Kenngrößen dieser Minerale nicht bekannt. Deswegen wurden gut charakterisierte synthetische Luminophore auf ihre Eignung als Sondendosimeter untersucht. $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ist hierbei am besten für die Sondenmethode und als Substitut für Feldspat geeignet. Die effektive Kernladung ist ähnlich der von Feldspat und die energieabhängige Lumineszenzausbeute der Dosimeter bekannt. Nicht zuletzt ermöglicht die extrem hohe Empfindlichkeit des Materials sehr präzise

Messungen. Bei der Sondenmethode zur Kalibrierung wurde der Versuch unternommen, die Bragg-Gray-Bedingungen so exakt als möglich zu erfüllen. Die ermittelten Dosisleistungen zeigen im Vergleich zur Nutzung natürlicher Dosimeter sehr geringe Fehler.

Die Lumineszenz im IR in Kalifeldspäten ist nicht auf die Radiofluoreszenz beschränkt. Vielmehr lassen sich auch optisch bzw. thermisch angeregte Lumineszenzemissionen nachweisen. Die defektstrukturelle Ursache dieser Erscheinung ist bisher nicht eindeutig geklärt worden. Der bereits vermutete Mechanismus einer IR-lumineszierenden Elektronenhaftstelle konnte in dieser Arbeit bestätigt werden. Es ist hochwahrscheinlich, dass die IR-Lumineszenz strahlende Elektronenübergänge in angeregtem Pb^+ darstellt, welches während der Bestrahlung durch Elektroneneinfang aus Pb^{2+} entsteht und in Kalifeldspäten bis ca. 350 °C stabil ist. Diese Erkenntnis wurde aus der gegenläufigen Abnahme bzw. Zunahme der Infrarot-Radiolumineszenz bzw. Infrarot-Photolumineszenz an Pb^+ geschlussfolgert. Je höher der Gehalt an Pb^{2+} , desto höher ist die Intensität der Infrarot-Radiolumineszenz. Regt man das durch die Bestrahlung erzeugte Pb^+ optisch an, lässt sich feststellen, dass die Intensität dieser Infrarot-Photolumineszenz mit der Bestrahlung ansteigt. Abgeleitet wurde der vorgeschlagene Mechanismus aus Untersuchungen an der Modellsubstanz KCl:Pb , das qualitativ exakt das gleiche Verhalten zeigt. Von dieser Substanz ist ausserdem die Existenz einer zweiten IR-Emission bekannt, die auch bei Kalifeldspäten beobachtet werden kann. Die elektronische Struktur des Pb^+ in KCl:Pb führt zu einer weiteren Schlussfolgerung bezüglich der Infrarot-optisch stimulierten Lumineszenz (IR-OSL) an Kalifeldspäten. Da deren Anregungsmaximum mit dem Emissionsmaximum der IR-RF zusammenfällt, wurde bisher der gleiche Anregungszustand als Ursache vermutet. Von der Struktur in KCl:Pb ist aber ein weiteres von der IR-Lumineszenz unabhängiges Anregungsniveau bekannt, dessen Maximum gleich des Maximums des IR-Lumineszenz-Niveaus ist. Das erklärt die Nichtbleichbarkeit der IR-RF mit IR-Licht, was bei der IR-OSL möglich ist und bisher nicht zweifelsfrei erklärt werden konnte.

Die Annahme von durch Blei hervorgerufenen Kristalldefekten in Kalifeldspäten als Ursache für die IR-Lumineszenz bietet eine gute Ausgangsbasis für weitere detaillierte geochemische und physikalische Untersuchungen zur Festigung dieser Theorie. Insbesondere gilt dies für die Bestimmung des spektralen Anregungsverhaltens der IR-Lumineszenz sowie Absorptionsmaxima die mit Pb in Verbindung gebracht werden können.

Die bisherige Annahme, dass es sich bei dem Dosisverhalten der IR-RF um einen einfach-exponentiellen Vorgang handelt, konnte nicht bestätigt werden. Vielmehr kann die IR-RF mit einer Exponentialfunktion höherer Ordnung bzw. mit einer gestreckten einfach-exponentiellen Funktion exakt beschrieben werden.

Das thermische Verhalten der IR-RF in Kalifeldspäten sowie Untersuchungen zur Empfindlichkeit der Methode lassen Schlussfolgerungen über die Erfassungsgrenzen zu. Dabei konnte experimentell bestätigt werden, dass die untere Erfassungsgrenze bei ca. 40 Gy liegt. Aussagen über die obere Erfassungsgrenze sind weitaus schwieriger, jedoch gilt eine Dosis von ca. 450 Gy gesichert. Datierungen von Proben mit größeren Paläodosen sollten mit dem derzeitigen Wissensstand nicht durchgeführt werden.

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde das Datierungsprotokoll „IRSAR“ entwickelt, das eine Regeneration der im Sediment absorbierten Dosis unter Laborbedingungen darstellt. Mit diesem Protokoll wurde eine große Anzahl an Proben erfolgreich

datiert, von denen in dieser Arbeit diejenigen zu finden sind, für die verschiedene unabhängige Vergleichsdatierungen in der Literatur existieren.

Für eine exakte Lumineszenzdosimetrie an Feldspäten sei aber darauf verwiesen, dass die genaue dosimetrische Charakterisierung dieser Minerale eine herausfordernde physikalische Aufgabe auch im Hinblick auf das geochronometrische Potential des neuentwickelten IR-RF-Messverfahrens bedeutet.

Zukünftig muss auch ein großes Augenmerk auf statistische Überlegungen gelegt werden. Bei der Rekonstruktion der Paläodosis mittels IR-RF werden i.d.R. einige hundert Dosispunkte gemessen. Im Gegensatz dazu „begnügen“ sich konventionelle TL- und OSL-Methoden an Quarz und Feldspat mit 5 bis 10 Dosispunkten. Das hat entscheidende Einflüsse auf die Statistik bei Bestimmung der Paläodosis, insbesondere bei additiven Verfahren, die die Paläodosis über Extrapolationen bestimmen.

Insgesamt ist die Überführung der IR-RF vom Labor in eine Routinemethode gelungen und steht nun als physikalisch weit aufgeklärtes und robustes geochronometrisches Werkzeug der Anwendung in den Geo- und Geisteswissenschaften zur Verfügung.

Literaturverzeichnis

- [Adamiec und Aitken 1998] ADAMIEC, G. ; AITKEN, M.: Dose-rate conversion factors: update. In: *Ancient TL* 16 (1998), S. 37–50
- [Aitken 1979] AITKEN, M. J.: Interlaboratory calibration of alpha and beta sources. In: *PACT* 3 (1979), S. 443–448
- [Aitken 1985] AITKEN, M. J.: *Thermoluminescence Dating*. London : Academic Press, 1985
- [Aitken 1998] AITKEN, M. J.: *An Introduction to Optical Dating*. Oxford : Oxford University Press, 1998
- [Akselrod und Kortov 1990] AKSELROD, M. S. ; KORTOV, V. S.: Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ crystals. In: *Radiat. Prot. Dos.* 33 (1990), S. 123–126
- [Akselrod u. a. 1990] AKSELROD, M. S. ; KORTOV, V. S. ; KRAVETSKY, D. J. ; GOTLIB, V. I.: Highly sensitive thermoluminescent anion-defective α - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ singly crystal detectors. In: *Radiat. Prot. Dos.* 32 (1990), S. 15–20
- [Akselrod u. a. 1998] AKSELROD, M. S. ; LUCAS, A. C. ; POLF, J. C. ; MCKEEVER, S. W. S.: Optically stimulated luminescence of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$. In: *Radiat. Meas.* 29 (1998), S. 391–399
- [Akselrod und McKeever 1999] AKSELROD, M. S. ; MCKEEVER, S. W. S.: A radiation dosimetry method using pulsed optically stimulated luminescence. In: *Radiat. Prot. Dos.* 81 (1999), S. 167–176
- [Akselrod u. a. 1996] AKSELROD, M. S. ; MCKEEVER, S. W. S. ; MOSCOVITCH, M. ; EMFIETZOGLOU, D. ; DURHAM, J. S. ; SOARES, C. G.: A thin-layer $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:C}$ beta TL detector. In: *Radiat. Prot. Dos.* 66 (1996), S. 105–110
- [Arrhenius 1889] ARRHENIUS, S. A.: Über die Reaktionsgeschwindigkeit der Umwandlung von Rohrzucker durch Säuren. In: *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226
- [Bailiff und Barnett 1994] BAILIFF, I. K. ; BARNETT, S. M.: Characteristics of infrared-stimulated luminescence from a feldspar at low temperatures. In: *Radiat. Meas.* 23 (1994), S. 541–545
- [Becker u. a. 1996] BECKER, J. ; BELSKY, A. N. ; BOUTTET, D. ; DUJARDIN, C. ; GEKTIN, A. V. ; HOPKIRK, A. ; IVANOV, S. N. ; KAMENSKIKH, I. A. ; KIRIKOVA,

- N. Y. ; KLIMENKO, V. ; KOLOBANOV, V. N. ; MAKHOV, V. N. ; MARTIN, P. ; MIKHAILIN, V. V. ; MUNRO, I. H. ; MYTHEN, C. ; OREKHANOV, P. A. ; PEDRINI, C. ; SCHROEDER, A. ; SHAW, D. A. ; SHIRAN, N. ; VASILEV, A. N. ; ZIMMERER, G.: Relaxation of electronic excitations in wide bandgap insulators. In: *Proc. SCINT95*. Delft : Delft University Press, 1996, S. 118–125
- [Bell 1980a] BELL, W. T.: Beta source calibration: some problems associated with the utilisation of the gamma irradiation of quartz and other phosphors (Part I). In: *Ancient TL* 10 (1980), S. 2–9
- [Bell 1980b] BELL, W. T.: Beta source calibration: some problems associated with the utilisation of the gamma irradiation of quartz and other phosphors (Part II). In: *Ancient TL* 11 (1980), S. 2–6
- [Bell und Mejdahl 1981] BELL, W. T. ; MEJDAHL, V.: Beta source calibration and its dependency on grain transparency. In: *Archaeom.* 2 (1981), S. 231–240
- [Bequerel 1899] BEQUEREL, H.: Recherches sur les phenomenes de phosphorescence produits par le rayonnement du radium. In: *Comp. Rend.* 130 (1899)
- [Berger u. a. 2000] BERGER, M. J. ; COURSEY, J. S. ; ZUCKER, M. A.: *Datenbank ESTAR: Stopping-Power and Range Tables for Electrons, Protons, and Helium Ions*. URL: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/contents.html>, 2000
- [Berger und Hubbel 1987] BERGER, M. J. ; HUBBEL, J. H.: *XCOM: Photon cross section on a personal computer*. Gaithersburg, USA : U.S. Department of Commerce, NIST, 1987
- [Blasse und Grabmeier 1994] BLASSE, G. ; GRABMEIER, B. C.: *Luminescent Materials*. Berlin : Springer, 1994
- [Bortolot 2000] BORTOLOTT, V. J.: A new modular high capacity OSL reader system. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 751–757
- [Bøtter-Jensen 1997] BØTTER-JENSEN, L.: Luminescence techniques: Instrumentation and methods. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 749–768
- [Bøtter-Jensen 1999] BØTTER-JENSEN, L.: *Development of Optically Stimulated Luminescence Techniques using Natural Minerals and Ceramics, and their Application to Retrospective Dosimetry*. Copenhagen, Copenhagen University, Dissertation, 1999
- [Bøtter-Jensen u. a. 1994] BØTTER-JENSEN, L. ; DULLER, G. A. T. ; POOLTON, N. R. J.: Excitation and emission spectrometry of stimulated luminescence from quartz and feldspars. In: *Radiat. Meas.* 23 (1994), S. 613–616
- [Bragg 1912] BRAGG, W. H.: *Studies in Radioactivity*. New York : McMillan, 1912
- [Bu u. a. 1998] BU, X. ; FENG, P. ; GIER, T. E. ; STUCKY, G. D.: Synthesis and crystal structure of feldspar analogs in beryllsilicate and aluminium-cobalt phosphate systems. In: *Micropor. Mesopor. Mat.* 23 (1998), S. 323–330
- [Chen und McKeever 1997] CHEN, R. ; MCKEEVER, S. W. S.: *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*. London : World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1997

- [Clark und Sanderson 1994] CLARK, R. J. ; SANDERSON, D. C. W.: Photostimulated luminescence excitation spectroscopy of feldspars and mica. In: *Radiat. Meas.* 23 (1994), S. 641–646
- [Clarke u. a. 1999] CLARKE, M. L. ; RENDELL, H. M. ; WINTLE, A. G.: Quality assurance in luminescence dating. In: *Geomorphology* 29 (1999), S. 173–185
- [Colyott u. a. 1997] COLYOTT, L. E. ; AKSELROD, M. S. ; MCKEEVER, S. W. S.: An integrating ultra violet-B dosimeter using phototransferred thermoluminescence from α -Al₂O₃:C. In: *Rad. Prot. Dos.* 72 (1997), S. 87–94
- [Colyott u. a. 1999] COLYOTT, L. E. ; MCKEEVER, S. W. S. ; AKSELROD, M. S.: An integrating UVB dosimeter system. In: *Rad. Prot. Dos.* 85 (1999), S. 309–312
- [Cooke u. a. 1998] COOKE, D. W. ; BENNETT, B. L. ; FARNUM, E. H. ; THOMAS, D. E. ; PORTIS, A. M.: Radioluminescence in amorphous silica: temperature dependence and relaxation. In: *J. Nucl. Mat.* 255 (1998), S. 180–188
- [Daniels u. a. 1953] DANIELS, F. ; BOYD, C. ; SAUNDERS, D. F.: Thermoluminescence as research tool. In: *Science* 117 (1953), S. 343–349
- [Daniels und Saunders 1950] DANIELS, F. ; SAUNDERS, D. F.: In: *Science* 111 (1950), S. 461–466
- [DIN6814 2001] DIN6814: *DIN 6814, Teil3: Begriffe der radiologischen Technik-Dosisgrößen und Dosisseinheiten*. Deutsches Institut für Normung e.V. 2001
- [Dörschel u. a. 1992] DÖRSCHEL, B. ; SCHURICHT, V. ; STEUER, J.: *Praktische Strahlenschutzphysik*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1992
- [Duller 1992] DULLER, G. A. T.: The use of a single aliquot method for intercalibration between radioactive sources. In: *Ancient TL* 10 (1992), S. 8–11
- [Dupny 1975] DUPNY, C. H. S.: *Radiation Damage Processes in Materials*. Groningen : Noordhoff International Publishing, 1975
- [Dütsch 1994] DÜTSCH, C.: *Studienarbeit: Lumineszenzuntersuchungen an ausgewählten Feldspäten des Systems Or-Ab*. TU Bergakademie Freiberg. 1994
- [Dütsch und Krbetschek 1997] DÜTSCH, C. ; KRBETSCHKEK, M. R.: New methods for a better internatl ⁴⁰K dose rate determination. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 377–381
- [Ehlers 1994] EHLERS, J.: *Allgemeine und historische Quartärgeologie*. Stuttgart : Ferdinand Enke Verlag, 1994
- [Erfurt 2003] ERFURT, G.: Infrared luminescence of Pb⁺ centres in potassium-rich feldspars. In: *phys. stat. sol. (a)* 200 (2003), S. 429–438
- [Erfurt und Krbetschek 2002] ERFURT, G. ; KRBETSCHKEK, M. R.: A radioluminescence study of spectral and dose characteristics of common luminophors. In: *Radiat. Prot. Dos.* 100 (2002), S. 403–406

- [Erfurt und Krbetschek 2003a] ERFURT, G. ; KRBETSCHEK, M. R.: IRSAR - A single-aliquot regenerative-dose dating protocol applied to the infrared radiofluorescence (IR-RF) of coarse-grain K feldspar. In: *Ancient TL* 21 (2003), S. 35–42
- [Erfurt und Krbetschek 2003b] ERFURT, G. ; KRBETSCHEK, M. R.: Studies on the physics of the infrared radioluminescence of potassium feldspar and on the methodology of its application to sediment dating. In: *Radiat. Meas.* 37 (2003), S. 505–510
- [Erfurt u. a. 2003] ERFURT, G. ; KRBETSCHEK, M. R. ; BORTOLOTTI, V. J. ; PREUSSER, F.: A fully automated multi-spectral radioluminescence reading system for geochronometry and dosimetry. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 207 (2003), S. 487–499
- [Erfurt u. a. 2000] ERFURT, G. ; KRBETSCHEK, M. R. ; TRAUTMANN, T. ; STOLZ, W.: Radioluminescence (RL) behaviour of Al₂O₃:C - potential for dosimetric applications. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 735–739
- [Erfurt u. a. 2001] ERFURT, G. ; KRBETSCHEK, M. R. ; TRAUTMANN, T. ; STOLZ, W.: Radioluminescence (RL) probe dosimetry using Al₂O₃:C for precise calibration of beta sources applied to luminescence dating. In: *Radiat. Phys. Chem.* 61 (2001), S. 721–722
- [Fain u. a. 1999] FAIN, J. ; SOUMANA, S. ; MONTRET, M. ; MIALLIER, D. ; PILLEYRE, T. ; SANZELLE, S.: Luminescence and ESR dating Beta-dose attenuation for various grain shapes calculated by a Monte-Carlo method. In: *Quat. Geochronology* 18 (1999), S. 231–234
- [Geyh und Schlüchter 1998] GEYH, M. A. ; SCHLÜCHTER, C.: Calibration of the ¹⁴C time scale beyond 22,000 BP. In: *Radiocarbon* 40 (1998), S. 475–482
- [Godfrey-Smith und Cada 1996] GODFREY-SMITH, D. I. ; CADA, M.: IR stimulation spectroscopy of plagioclase and potassium feldspars and quartz. In: *Radiat. Prot. Dos.* 66 (1996), S. 379–386
- [Göksu u. a. 1997] GÖKSU, H. Y. ; BAILIFF, I. K. ; BØTTER-JENSEN, L. ; BRODSKI, L. ; HÜTT, G. ; STONEHAM, D.: Interlaboratory beta source calibration using TL and OSL on natural quartz. In: *J. Nucl. Mat.* 249 (1997), S. 128–132
- [Gorobets u. a. 1989] GOROBETS, B. S. ; GAFT, M. L. ; PODOLSKY, A. M.: *Lumineszenz von Mineralen und Erzen (in Russisch)*. Moskau : Sowjetisches Ministerium für Geologie, 1989
- [Gray 1929] GRAY, L. H.: The absorption of penetrating radiation. In: *Proc. Roy. Soc. A* 122 (1929), S. 647–667
- [Gray 1936] GRAY, L. H.: An ionization method for the absolute measurement of δ -ray energy. In: *Proc. Roy. Soc. A* 156 (1936)
- [Greening 1992] GREENING, J. R.: *Fundamentals of Radiation Dosimetry*. Bristol : IoP Publishing, 1992
- [Hamamatsu 1998] HAMAMATSU: *Photomultiplier Tubes*. Hamamatsu Photonics, 1998

- [Hanke und Maqsud 1985] HANKE, L. ; MAQSUD, N.: Pedologisch-stratigraphische Untersuchungen in Flugsanden westlich von Mainz. In: *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv* 23 (1985), S. 201–222
- [Haustein u. a. 2003] HAUSTEIN, M. ; KRBETSCHKE, M. R. ; ROEWER, G. ; PER-NICKA, E.: Dating archaeometallurgical slags with thermoluminescence. In: *Archaeometry* 45 (2003), S. 519
- [Hilgers u. a. 2001] HILGERS, A. ; MURRAY, A. S. ; SCHLAAK, N. ; RADTKE, U.: Comparison of quartz OSL protocols using Lateglacial and Holocene dune sands from Brandenburg, Germany. In: *Quat. Sci. Rev.* 20 (2001), S. 731–736
- [Huntley u. a. 1985] HUNTLEY, D. J. ; GODFREY-SMITH, D. I. ; THEWALT, M. L. W.: Optical dating of sediments. In: *Nature* 313 (1985), S. 105–107
- [Hütt u. a. 1988] HÜTT, G. ; JAEK, I. ; TCHONKA, J.: Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra. In: *Quat. Sci. Rev.* 7 (1988), S. 381–385
- [Hütt und Jaek 1989] HÜTT, G. ; JAEK, J.: The validity of the laboratory reconstruction of paleodose. In: *Ancient TL* 7 (1989), S. 23–26
- [ICRU37 1984] ICRU37: *Stopping powers for electrons and positrons*. Bethesda : International Commission on Radiation Units and Measurements, 1984
- [ICRU56 1997] ICRU56: *Dosimetry of external beta rays for radiation protection*. Bethesda : International Commission on Radiation Units and Measurements, 1997
- [ICRU60 1998] ICRU60: *Fundamental quantities and units for ionizing radiation*. Bethesda : International Commission on Radiation Units and Measurements, 1998
- [Jaek u. a. 1997a] JAEK, I. ; HÜTT, G. ; VASSILTCHENKO, I.: Luminescence study of Eu- and Cu-doped natural alkali feldspars and quartz and some problems of palaeodosimetry. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 473–477
- [Jaek u. a. 1997b] JAEK, I. ; HÜTT, G. ; VASSILTCHENKO, I. ; NAGIRNYI, V. ; ZAZUBOVICH, S. ; SEEMAN, V.: Luminescence and microstructure of Ga, In and Tl centres in laboratory-doped natural feldspars. In: *J. Lum.* 72–74 (1997), S. 681–683
- [Jerz und Mangelsdorf 1989] JERZ, H. ; MANGELSDORF, J.: Die interglazialen Kalksinterbildungen bei Hurlach nördlich Landsberg am Lech. In: *Eiszeitalter und Gegenwart* 39 (1989), S. 29–32
- [Kalchgruber 2002] KALCHGRUBER, R.: *α -Al₂O₃:C als Dosimeter zur Bestimmung der Dosisleistung bei der Lumineszenzdatierung*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 2002
- [Kitai 1993] KITAI, A. H.: *Solid State Luminescence*. London : Chapman and Hall, 1993
- [Klasens 1946] KLASSENS, H. A.: Transfer of energy between centres in zink sulphide phosphors. In: *Nature* 158 (1946), S. 306–308

- [Krbetschek u. a. 1997] KRBETSCHKEK, M. R. ; GÖTZE, J. ; DIETRICH, A. ; TRAUTMANN, T.: Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 695–748
- [Krbetschek u. a. 1996] KRBETSCHKEK, M. R. ; RIESER, U. ; STOLZ, W.: Optical dating: Some luminescence properties of natural feldspars. In: *Radiat. Prot. Dos.* 66 (1996), S. 407–412
- [Krbetschek und Trautmann 2000] KRBETSCHKEK, M. R. ; TRAUTMANN, T.: A spectral radioluminescence study for dating and dosimetry. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 853–857
- [Krbetschek u. a. 2000] KRBETSCHKEK, M. R. ; TRAUTMANN, T. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: Radioluminescence dating of sediments: Methodological aspects. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 493–498
- [Lund 2003] LUND: *Lunds University Nuclear Data Online Service*. URL: <http://nucldata.nuclear.lu.se/nucldata/>, 2003
- [Marazuev u. a. 1995] MARAZUEV, Y. A. ; BRIK, A. B. ; DEGODA, V. Y.: Radioluminescent dosimetry of α -quartz. In: *Radiat. Meas.* 24 (1995), S. 565–569
- [Marconi 2002] MARCONI: *Online-Datenblatt: Marconi Front Illuminated CCDs*. URL: <http://www.marconitech.com/ccds/>, Februar 2002
- [Marfunin 1979a] MARFUNIN, A. S.: *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Berlin : Springer, 1979
- [Marfunin 1979b] MARFUNIN, A. S.: *Spectroscopy, Luminescence and Radiation Centers in Materials*. Berlin : Springer, 1979
- [Marfunin und Bershov 1970] MARFUNIN, A. S. ; BERSHOV, L. V.: Electron-hole centers in feldspars and their possible crystalchemical and petrological significance. In: *Dokl. Akad. Nauk.* 193 (1970), S. 412–414
- [McCoy u. a. 2000] MCCOY, D. G. ; PRESCOTT, J. R. ; NATION, R. J.: Some aspects of single-grain luminescence dating. In: *Rad. Meas.* 32 (2000), S. 859–864
- [McKeever 1985] MCKEEVER, S. W. S.: *Thermoluminescence of solids*. Cambridge : Cambridge University Press, 1985
- [McKeever und Chen 1997] MCKEEVER, S. W. S. ; CHEN, R.: Luminescence Models. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 625–661
- [McKeever u. a. 1980] MCKEEVER, S. W. S. ; CHEN, R. ; GROOM, P. J. ; DURRANI, S. A.: Dose-rate dependence of thermoluminescence response. In: *Nucl. Instr. Meth.* 175 (1980), S. 43–44
- [McKeever u. a. 1985] MCKEEVER, S. W. S. ; RHODES, J. F. ; MATHUR, V. K. ; CHEN, R. ; BROWN, M. D. ; BULL, R. K.: Numerical solutions to the rate equations governing the simultaneous release of electrons and holes during thermoluminescence and isothermal decay. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), S. 3835–3843

- [Mejdahl 1979] MEJDAHL, V.: Thermoluminescence dating: Beta-dose attenuation in quartz grains. In: *Archeom.* 21 (1979), S. 61–72
- [Mejdahl 1983] MEJDAHL, V.: Feldspar inclusion dating of ceramics and burnt stones. In: *PACT* 9 (1983), S. 351–364
- [Mejdahl 1985] MEJDAHL, V.: Thermoluminescence dating based on feldspars. In: *Nuclear Tracks and Radiation Measurements* 10 (1985), S. 133–136
- [Miallier u. a. 1983] MIALLIER, D. ; SANZELLE, S. ; FAIN, J.: The use of flotation technique to separate quartz from feldspar. In: *Ancient TL* 1 (1983), S. 5–6
- [Miersch 2003] MIERSCH, E.: *Diplomarbeit: Geologisch sedimentologische Analyse fluviatiler Sedimente aus der Frühsaale und dem Frühpleistozän Mitteldeutschlands.* TU Bergakademie Freiberg. 2003
- [Morono und Hodgson 1997] MORONO, A. ; HODGSON, E. R.: On the origin of the F^+ centre radioluminescence in sapphire. In: *J. Nucl. Mat.* 249 (1997), S. 128–132
- [Morono und Hodgson 1998] MORONO, A. ; HODGSON, E. R.: Radiation induced optical absorption and radioluminescence in electron irradiated SiO_2 . In: *J. Lum.* 72–74 (1998), S. 778–780
- [Moscovitch u. a. 1993] MOSCOVITCH, M. ; TAWIL, R.A. ; SVINKIN, M.: Light induced fading in $\alpha-Al_2O_3:C$. In: *Rad.Prot.Dos.* 47 (1993), S. 251–253
- [Murray und Wintle 1979] MURRAY, A. S. ; WINTLE, A. G.: Beta source calibration. In: *PACT* 3 (1979), S. 419–427
- [Nagli und Dyachenko 1986a] NAGLI, L. E. ; DYACHENKO, S. V.: Einflüsse von Pb^{2+} -Ionen auf die Formation von Defekten in $KCl:Pb$ -Kristallen (in Russisch). In: *Fis. Twer. Tel.* 28 (1986), S. 3570–3572
- [Nagli und Dyachenko 1986b] NAGLI, L. E. ; DYACHENKO, S. V.: Luminescence of Pb^+ ions in $KCl:Pb$ crystals. In: *Opt. Spectrosc. (USSR)* 61 (1986), S. 60–62
- [Nagli und Dyachenko 1988] NAGLI, L. E. ; DYACHENKO, S. V.: Influence of v_c^- Vacancy on Luminescence of Pb^+ Centres in Alkali Halides. In: *phys. stat. sol. (b)* 146 (1988), S. 295–301
- [Pagel u. a. 1999] PAGEL, M. ; BARBIN, V. ; BLANC, P. ; OHNENSTETTER, D.: *Cathodoluminescence in Geosciences.* Berlin : Springer, 1999
- [Pavesi und Ceschini 1993] PAVESI, L. ; CESCHINI, M.: Stretched-exponential decay of the luminescence in porous silicon. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 17625–17628
- [Pernicka und Wagner 1979] PERNICKA, E. ; WAGNER, G. A.: Primary and interlaboratory calibration of beta sources using quartz as thermoluminescent phosphor. In: *Ancient TL* 6 (1979), S. 2–7
- [Petö 1996] PETÖ, A.: Relative yields of radioluminescence and thermoluminescence in several TL phosphors. In: *Radiat. Prot. Dos.* 65 (1996), S. 123–126
- [Petö und Kelemen 1995] PETÖ, A. ; KELEMEN, A.: Radioluminescence of $LiF:Mg,Ti$ induced by 4 MeV electrons. In: *Radiat. Meas.* 24 (1995), S. 571–573

- [Petö und Kelemen 1996] PETÖ, A ; KELEMEN, A.: Radioluminescence properties of α -Al₂O₃ TL dosimeters. In: *Radiat. Prot. Dos.* 65 (1996), S. 139–142
- [Petö u. a. 1997] PETÖ, A. ; KELEMEN, A. ; ÖTVÖS, N.: Radioluminescence characteristics of CaSO₂:Dy,Cu. In: *J. Lum.* 72–74 (1997), S. 778–780
- [Pixcellent 2001] PIXCELLENT: *CCD imaging system test report, Pixcellent Imaging Ltd.*, August 2001
- [Pohl 1935] POHL, R. W.: Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. In: *Kolloid-Z.* 3 (1935), S. 257–261
- [Poole u. a. 1975] POOLE, R. T. ; LIESEGANG, J. ; LECKEY, R. C. G. ; JENKIN, J. G.: Electronic band structure of the alkali halides II: Critical survey of theoretical calculation. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), S. 5194
- [Poolton u. a. 1995a] POOLTON, N. R. J. ; BØTTER, L. ; JOHNSEN, O.: Influence on donor electron energies of the chemical composition of K, Na and Ca aluminosilicates. In: *J. Phys.: Cond. Matter* 7 (1995), S. 4751–4762
- [Poolton u. a. 1995b] POOLTON, N. R. J. ; BØTTER-JENSEN, L. ; JOHNSEN, O.: Thermo-optical properties of optically stimulated luminescence in feldspars. In: *Radiat. Meas.* 24 (1995), S. 531–534
- [Poolton u. a. 2001a] POOLTON, N. R. J. ; BULUR, E. ; WALLINGA, J. ; BØTTER-JENSEN, L. ; MURRAY, A. S. ; WILLUMSEN, F.: An automated system for the analysis of variable temperature radioluminescence. In: *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 179 (2001), S. 575–584
- [Poolton u. a. 2001b] POOLTON, N. R. J. ; NICHOLLS, J. E. ; BØTTER-JENSEN, L. ; SMITH, G. M. ; RIEDI, P. C.: Observation of free electron cyclotron resonance in NaAlSi₃O₈ feldspar: direct determination of the effective electron mass. In: *phys. stat. sol. (b)* 225 (2001), S. 467–475
- [Poolton u. a. 2002a] POOLTON, N. R. J. ; OZANYAN, K. B. ; WALLINGA, J. ; MURRAY, A. S. ; BØTTER-JENSEN, L.: Electrons in feldspar II: a consideration of the influence of conduction band-tail states on luminescence processes. In: *Phys. Chem. Minerals* 29 (2002), S. 217–225
- [Poolton u. a. 2002b] POOLTON, N. R. J. ; WALLINGA, J. ; MURRAY, A. S. ; BULUR, E. ; BØTTER-JENSEN, L.: Electrons in feldspar I: on the wavefunction of electrons trapped at simple lattice defects. In: *Phys. Chem. Minerals* 29 (2002), S. 210–216
- [Preusser 1999a] PREUSSER, F.: Luminescence dating of fluvial sediments and overbank deposits from Gossau, Switzerland fine grain dating. In: *Quaternary Geochronology* 18 (1999), S. 217–222
- [Preusser 1999b] PREUSSER, F.: *Lumineszenzdatierung fluviatiler Sedimente: Fallbeispiele aus der Schweiz und Norddeutschland.* Köln, Universität zu Köln, Dissertation, 1999
- [Preusser u. a. 2003] PREUSSER, F. ; GEYH, M. A. ; SCHLÜCHTER, C.: Timing of Late Pleistocene climate change in lowland Switzerland. In: *Quat. Sci. Rev.* 22 (2003), S. 1435–1445

- [Radtke und Janotta 1998] RADTKE, U. ; JANOTTA, A.: Ein Beitrag zur Beurteilung der Aussagekraft von Lumineszenzaltem für die Datierung von spätpleistozänen und holozänen Dünen anhand des Laacher See-Tuffes (12900 J.v.h.): Der Testfall. Düne Mainz-Gonsenheim. In: *Kölner Geographische Arbeiten* 70 (1998), S. 1–18
- [Radtke u. a. 2001] RADTKE, U. ; JANOTTA, A. ; HILGERS, A. ; MURRAY, A. S.: The potential of OSL and TL for dating Lateglacial and Holocene dune sands tested with independent age control of the Laacher See tephra (12880 a) at the Section 'Mainz-Gonsenheim'. In: *Quat. Sci. Rev.* 20 (2001), S. 731–301
- [Randall und Wilkins 1945] RANDALL, J. T. ; WILKINS, M. H. F.: Phosphorescence and electron traps I. The study of trap distributions. In: *Proc. Royal Soc. London* 184 (1945), S. 366–389
- [Reich 1990] REICH, H.: *Dosimetrie ionisierender Strahlung*. Stuttgart : B. G. Teubner, 1990
- [Rendell und Clarke 1997] RENDELL, H. M. ; CLARKE, M. L.: Thermoluminescence, radioluminescence and cathodoluminescence spectra of alkali feldspars. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 263–272
- [Riehl 1971] RIEHL, N.: *Einführung in die Lumineszenz*. München : Verlag Karl Thiemig KG, 1971
- [Rieser 1999] RIESER, U.: *Spektrometrie an Feldspäten als Beitrag zur Aufklärung physikalischer Grundlagen der Lumineszenz-Datierungstechnik*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 1999
- [Rieser u. a. 1994] RIESER, U. ; KRBETSCHKE, M. R. ; STOLZ, W.: CCD camera based high sensitivity TL/OSL spectrometer. In: *Radiat. Meas.* 23 (1994), S. 523–528
- [Robertson und Akber 1992] ROBERTSON, G. B. ; AKBER, R. A.: Thermoluminescence dating of stoneware - calibration of the beta dose. In: *Appl. Radiat. Isotopes* 38 (1992), S. 575–576
- [Rösler 1991] RÖSLER, H. J.: *Lehrbuch der Mineralogie*. Leipzig : Deutscher Verlag d. Grundstoffindustrie, 1991
- [Rutherford 1911] RUTHERFORD, E.: The scattering of α and β particles by matter and the structure of the atom. In: *Phil. Mag.* 21 (1911), S. 669–688
- [Schilles 2002] SCHILLES, T.: *Die Infrarot-Radiolumineszenz von Feldspäten und ihr Einsatz in der Lumineszenzdatierung*. Heidelberg, Ruprecht-Karls-Universität, Dissertation, 2002
- [Schilles und Habermann 2000] SCHILLES, T. ; HABERMANN, J.: Radioluminescence dating: the IR emission of feldspar. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 679–683
- [Schilles u. a. 2001] SCHILLES, T. ; POOLTON, N. R. J. ; BULUR, E. ; BØTTER-JENSEN, L. ; MURRAY, A. S. ; SMITH, G. M. ; RIEDI, P. C. ; WAGNER, G. A.: A multi-spectroscopic study of luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high-temperature annealing. In: *J. of Phys. D: Appl. Phys.* 34 (2001), S. 722–731

- [Schlüchter u. a. 1987] SCHLÜCHTER, C. ; MAISCH, M. ; SUTER, J. ; FITZE, P. ; KELLER, W. A. ; BURGA, C. A. ; WYNISTORF, E.: Das Schieferkohlenprofil von Gossau (Kanton Zürich) und seine stratigraphische Stellung innerhalb der letzten Eiszeit. In: *Viertelj. Schr. Nat. Forsch. Ges. Zürich* 132 (1987), S. 135–174
- [Schmidt 1994] SCHMIDT, W.: *Optische Spektroskopie*. Weinheim : VCH, 1994
- [Schön 1942] SCHÖN, M.: Zum Leuchtmechanismus der Kristallphosphore. In: *Z. Physik* 119 (1942), S. 463–471
- [Smith und Prescott 1981] SMITH, B. W. ; PRESCOTT, J. R.: On the local and international calibration of beta sources. In: *Ancient TL* 14 (1981), S. 2–4
- [Smith und Brown 1987] SMITH, J. V. ; BROWN, W. L.: *Feldspar Minerals*. Berlin : Springer, 1987
- [Speit und Lehmann 1982] SPEIT, B. ; LEHMANN, G.: Radiation defects in Feldspars. In: *Phys. Chem. Min.* 8 (1982), S. 77–82
- [Spooner und Allsop 2000] SPOONER, N. A. ; ALLSOP, A.: The spatial variation of dose-rate from $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ beta sources for use in luminescence dating. In: *Rad. Meas.* 32 (2000), S. 49–55
- [Steffen 2000] STEFFEN, G.: *Farbe und Lumineszenz von Mineralen*. Stuttgart : Enke im Georg-Thieme-Verlag, 2000
- [Stöhr 1966] STÖHR, W. T.: Die Bims-Eruptionen im Laacher-See-Gebiet. In: *Zeitschr. d. Deut. Geol. Ges.* 116 (1966), S. 994–1003
- [Stolz 2002] STOLZ, W.: *Radioaktivität. Grundlagen-Messung-Anwendungen*. Stuttgart : B.G. Verlagsgesellschaft, 2002
- [Telfer und Walker 1978] TELFER, D. J. ; WALKER, G.: Ligand field bands of Mn^{2+} and Fe^{3+} luminescence centres and their site occupancy in plagioclase feldspars. In: *Modern Geol.* 6 (1978), S. 199–210
- [Thome 1998] THOME, K. N.: *Einführung in das Quartär*. Berlin Heidelberg : Springer, 1998
- [Trautmann 1999] TRAUTMANN, T.: *Radiolumineszenzuntersuchungen an Feldspat*. Freiberg, Technische Universität Bergakademie, Dissertation, April 1999
- [Trautmann 2000] TRAUTMANN, T.: A study of radioluminescence kinetics of natural feldspar dosimeters: experiments and simulations. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000), S. 2304–2310
- [Trautmann u. a. 1998] TRAUTMANN, T. ; KRBETSCHKEK, M. R. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: Investigations of feldspar radioluminescence: potential for a new dating technique. In: *Radiat. Meas.* 29 (1998), S. 421–425
- [Trautmann u. a. 1999a] TRAUTMANN, T. ; KRBETSCHKEK, M. R. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: Feldspar radioluminescence: a new dating method and its physical background. In: *J. Lum.* 45 (1999), S. 45–58

- [Trautmann u. a. 1999b] TRAUTMANN, T. ; KRBETSCHKEK, M. R. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: Radioluminescence Dating: A New Tool for Quaternary Geology and Archaeology. In: *Naturwissenschaften* 86 (1999), S. 441–444
- [Trautmann u. a. 2000a] TRAUTMANN, T. ; KRBETSCHKEK, M. R. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: The basic principle of radioluminescence dating and a localised transition model. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 487–492
- [Trautmann u. a. 2000b] TRAUTMANN, T. ; KRBETSCHKEK, M. R. ; DIETRICH, A. ; STOLZ, W.: A systematic study of radioluminescence properties of single feldspar grains. In: *Radiat. Meas.* 32 (2000), S. 685–690
- [Vij 1993] VIJ, D. R.: *Thermoluminescent Materials*. Englewood Cliffs : PTR Prentice Hall, 1993
- [Weißmantel und Hamann 1995] WEISSMANTEL, C. ; HAMANN, C.: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Weinheim : Wiley-VCH, 1995
- [Wintle 1997] WINTLE, A. G.: Luminescence dating: Laboratory procedures and protocols. In: *Radiat. Meas.* 27 (1997), S. 769–817
- [Woksmenzev u. a. 1989] WOKSMENZEV, A. R. ; OSTROUMOV, M. N. ; MARIN, Y. B.: *Amazonit*. Moskau : Nedra, 1989
- [Zimmerman 1971] ZIMMERMAN, D. W.: Thermoluminescence dating using fine grains from pottery. In: *Archaeometry* 13 (1971), S. 29–52

Abbildungsverzeichnis

1	Einfaches Energiebändermodell mit 2 Termen zur Beschreibung der Ladungsträgerübergänge an kristallinen Halbleitern und Isolatoren unter Einbeziehung des Valenz- und Leitungsbandes (nach McKeever (1985))	6
2	Einfaches Energiebändermodell mit 3 Termen zur Beschreibung der Intra- bzw. lokalen Übergänge von Elektronen in kristallinen Halbleitern und Isolatoren (nach McKeever (1985))	9
3	Struktur von Feldspat mit den Tetraederplätzen T_1 ($[\text{SiO}_4]^{4-}$) und T_2 ($[\text{AlO}_4]^{5-}$) sowie M als Kationplatz für K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} zur Ladungskompensation für das durch Al^{3+} substituierte Si^{4+}	11
4	Ternäres Mischungssystem der Feldspatreihe K-Ca-Na (Orthoklas-Albit-Anorthit) aus Rösler (1991)	12
5	Typische RF-Spektren einer Kalifeldspatprobe gebleicht, natürlich, gesättigt; deutlich sind die typischen Emissionsbänder bei 1,43 eV; 1,71 eV; 2,3 eV und 3,0 eV zu erkennen	14
6	IR-RF-Dosiskurven zweier Sedimentproben aus Trautmann (1999)	14
7	Kinetisches Modell der IR-RF und IR-OSL an Feldspäten aus Trautmann (2000)	15
8	Typische Quanteneffizienz der frontbeleuchteten Marconi CCD-Chips aus Marconi (2002)	18
9	Prinzipskizze des automatisierten Radiolumineszenz-Lesegerätes nach Erfurt u. a. (2003): 1-Thermolumineszenz-Heizer, 2-Quellenteller, 3-Probenteller, 4-Probeneinlass, 5-automatischer Filterwechsler, 6-Schott KG3-Wärmeschutzfilter, 7-Faserlichtleiter für Lumineszenzsignal, 8-Faserlichtleiter zur Bleichung, 9-Faserlichtleiter zur optischen Lumineszenzanregung	21
10	Strahlungsquellen- (links) und Probenaufnahmeteller (mit Proben), Maßstab 1:2	22
11	Normiertes Energiespektrum der Betastrahlung von ^{137}Cs nach Lund (2003) .	22
12	Quanteneffizienz des Hamamatsu Sekundärelektronenvervielfachers R943-02 nach Hamamatsu (1998)	23
13	Linienpektrum der Osram HTI-Lampe sowie Farbtemperaturverlauf des Sonnenlichts bei 6000 K (Kundeninformation Osram)	24

14	Radiofluoreszenzspektrum von LiF:Mg,Ti (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	34
15	Radiofluoreszenzspektrum von Al ₂ O ₃ :C (gesättigt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	35
16	Radiofluoreszenzspektrum von CaSO ₄ :Dy (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	35
17	Radiofluoreszenzspektrum von und CaF ₂ :Mn (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	36
18	Radiofluoreszenzspektren von Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn (ausgeheizt) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	36
19	Radiofluoreszenzspektren von BeO (ca. 1 kGy Luftdosis) aus Erfurt und Krbetschek (2002).	37
20	Dosischarakteristik der Hauptemissionen von LiF:Mg,Ti aus Erfurt und Krbetschek (2002)	38
21	Dosischarakteristik der Hauptemission von Al ₂ O ₃ :C aus Erfurt und Krbetschek (2002)	39
22	Dosischarakteristik der Hauptemissionen von CaSO ₄ :Dy aus Erfurt und Krbetschek (2002)	40
23	Dosischarakteristik der Hauptemissionen CaF ₂ :Mn aus Erfurt und Krbetschek (2002)	41
24	Dosischarakteristik der Hauptemission von Li ₂ B ₄ O ₇ :Mn aus Erfurt und Krbetschek (2002)	42
25	Normierte Thermolumineszenzempfindlichkeit (¹³⁷ Cs (E _γ =662 keV)) als Funktion der Strahlungsenergie von Al ₂ O ₃ :C nach Akselrod und Kortov (1990)	43
26	Dosiskurve der Radiofluoreszenz bei 415 nm von Al ₂ O ₃ :C sowie das Prinzip der Einpunkt-Radiofluoreszenz-Kalibrierung der β-Dosisleistung nach Erfurt u. a. (2003) : (a) Bestrahlungszeit zur Regeneration des durch γ-Strahlung generierten Lumineszenzsignals, (b) Lumineszenzsignal erzeugt durch γ-Bestrahlung, (c) Dosiswert der Kalibrierbestrahlung	46
27	Vergleich der energieabhängigen Wechselwirkungsquerschnitte von Al ₂ O ₃ (a) und Luft (b) nach Berger und Hubbel (1987)	47
28	Vergleich der energieabhängigen Massenbremsvermögen von Al ₂ O ₃ (a) und Kalifeldspat (KAlSi ₃ O ₈) (b) nach ICRU37 (1984); Berger u. a. (2000)	48
29	Oben: Ausschnitt aus dem RF-Spektrum der Probe K7 (Beschreibung Anhang B.1, S. 127) im Bereich 1,2-1,9 eV mit Gauss-Verteilung den bekannten Emissionen bei 1,43 eV und 1,71 eV	53

30	Oben: Ausschnitt aus dem RF-Spektrum der Probe K7 (Beschreibung Anhang B.1, S. 127) im Bereich 1,2-1,9 eV mit Gauss-Verteilung den bekannten Emissionen bei 1,43 eV und 1,71 eV und einer weiteren IR-Emission bei ca. 1,35 eV	54
31	RP-Zerfallskurven bei 860 nm und 880 nm im Zeitintervall zwischen 0 μ s bis 20 μ s nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns	55
32	RP-Zerfallskurven bei 900 nm und 920 nm im Zeitintervall zwischen 0 μ s bis 20 μ s nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns	56
33	RP-Spektrum der Probe K7 500 ns nach dem Elektronenpuls mit den Emissionen bei 1,36 eV (915 nm) und 1,43 eV (865 nm)	57
34	RP-Zerfallskurve bei 280 nm im Zeitintervall zwischen 0 μ s bis ca. 3,5 μ s nach einem Elektronenbeschuss von 10 ns	57
35	RP-Spektrum der Probe K7 100 ns nach dem Elektronenpuls mit den Emissionen bei 4,35 eV (285 nm), 2,95 eV (420 nm) und 3,68 eV (320 nm)	58
36	Gesamtes UV-IR Radiophosphoreszenz-Spektrum der Probe K7 angeregt durch einen Elektronenbeschuss von 10 ns Länge	58
37	RF-Spektrum der Probe K7 gemessen mit dem CCD-Spektrometer mit einer ^{137}Cs -Anregungsquelle	59
38	RF-Spektrum der gebleichten Amazonitprobe K2 gemessen mit dem CCD-Spektrometer mit einer ^{137}Cs -Anregungsquelle mit den Emissionen bei 1,35 eV (915 nm); 1,43 eV (865 nm); 1,73 eV (715 nm); 2,25 eV (550 nm); 2,73 eV (450 nm); 3,05 eV (410 nm) und 4,35 eV (285 nm) aus Erfurt (2003)	60
39	RF-Spektrum der gleichen Probe K2 nach Ausheizen 4 Stunden bei 1000 °C. Deutlich ist der starke Anstieg des IR-Emissionsbandes zu sehen, während die UV-VIS-Emissionen weitgehend unverändert bleiben (aus Erfurt (2003))	61
40	TL-Glowkurve bei 865 nm der bestrahlten Probe K7 (ca. 60 Gy)	61
41	RF-Spektrum von KCl:Pb (30 ppm Pb) von ca. 250 nm bis 1000 nm mit den Emissionen bei 1,27 eV (975 nm); 1,33 eV (930 nm); 2,20 eV (560 nm); 3,15 eV (395 nm) und 3,85 eV (320 nm) (aus Erfurt (2003))	62
42	IR-RF-Ausschnitt des Spektrums im linken Bild mit den zwei Emissionen bei 1,27 eV (975 nm) und 1,33 eV (930 nm) (aus Erfurt (2003))	63
43	RF-Spektren von KCl:Pb der unbestrahlten Probe (schwarz) und nach ca. 20 Minuten (dunkelgrau), 100 Minuten (grau) und gesättigt nach 1000 Minuten (hellgrau) (aus Erfurt (2003))	63
44	RF-Dosiskurven der Emissionen bei 1,27 eV (Kreise) und 1,33 eV (Punkte) von KCl:Pb (aus Erfurt (2003))	64
45	Übergänge, links der freien Pb^+ -Ionen und rechts das Energie-Konfigurationsdiagramm der Pb^+ -Ionen in KCl aus Nagli und Dyachenko (1986b)	64

46	Abklingverhalten der optisch angeregten IR-Phosphoreszenz (Anregung bei 365 nm, 465 nm, 545 nm und >830 nm) der mit 40 Gy bestrahlten Kalifeldspatprobe K7 (Beschreibung siehe Anhang B.1, S. 127)	66
47	Intensitäten der IR-RF (graue Sterne) und der IR-PL (schwarze Kreise) der gebleichten und künstlich bestrahlten Probe K7 sowie verschiedener Sedimentfeldspäte aus Erfurt (2003) (Probenbeschreibung siehe Anhang B.1, S. 127) . .	67
48	Darstellung des Verhältnisses Pb^{2+}/Pb^{+} über die natürlich absorbierten Strahlungsdosen der gebleichten und künstlich bestrahlten Probe K7 sowie verschiedener Sedimentfeldspäte aus Erfurt (2003) (unter Nutzung der Intensitäten der IR-RF und IR-PL aus Abb. 47, S. 67)	68
49	Verlauf der IR-RF (Punkte) und IR-PL (Linie) der Probe Bil2 (natürliche Dosis ca. 790 Gy) in Abhängigkeit der Bleichungszeit aus Erfurt (2003)	69
50	Verlauf der IR-RF (Punkte) und IR-PL (Linie) der Probe Sho1 (natürliche Dosis ca. 630 Gy) in Abhängigkeit der Bleichungszeit aus Erfurt (2003)	69
51	Normierte Gesamtkonzentration $Pb^{2+}+Pb^{+}$ (Normierung auf Konzentration zur Bleichungszeit $t=0$) als Funktion der Bleichungszeit (Punkte: Bil2, Kreise: Sho1)	70
52	RF-Spektren der Alkalifeldspäte K4, K6, K7 und K9	70
53	Vergleich der Intensitäten der IR-RF der Proben K4, K6, K7 und K9 mit deren Pb-Gehalten	71
54	Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine einfach exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9901$	72
55	Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine einfach exponentielle Funktion mit 2 Termen (Gl. 4.2, S. 71), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9976$	73
56	Dosiskurve der RF-Emission bei 415 nm von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1	76
57	Dosiskurve der RF-Emission bei 710 nm von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1	76
58	Oben: Dosisverhalten der IR-RF der Sedimentprobe Sho1 (grau) sowie Kurvenanpassung (schwarz) an eine gestreckte exponentielle Funktion (Gl. 1.11, S. 14), Korrelationskoeffizient $R^2=0,9974$	78
59	Dosiskurven der IR-RF zweier Bestrahlungszyklen der Probe Sho1 (1. Zyklus Kreise, 2. Zyklus Punkte)	79
60	Dosiskurven der IR-RF zweier Bestrahlungszyklen der Probe Sho6 (1. Zyklus Kreise, 2. Zyklus Punkte)	80
61	RF-Spektren der gebleichten (schwarz) und ausgeheizten (grau) (4h bei 1000 °C)	81
62	Vergleich der normierten Intensitäten der IR-RF (grau) und der IR-PL (schwarz) der γ -bestrahlten (46 Gy), gebleichten und ausgeheizten Probe K7	81

63	Impulsheizversuch zur IR-RF an der Probe K7; bis 100 °C kommt es zu einem Anstieg der IR-RF, die bei höheren Temperaturen wieder absinkt	82
64	Einflüsse des Impulsheizens auf 100 °C, 175 °C, 250 °C und 350 °C auf die Dosisrekonstruktion der IR-RF der Probe Sho1	82
65	Normierte Verläufe der IR-RF (Kreise+Linie) und IR-PL (Kreuze+Strichlinie) der Probe Sho1 in Abhängigkeit der Ausheizzeit bei unterschiedlichen Temperaturen aus Erfurt (2003)	83
66	Verhältnis der IR-RF zur IR-PL der Probe Sho1 aus Abb. 65 als Maß für das Verhältnis Pb^{2+}/Pb^{+} aus Erfurt (2003)	83
67	IR-RF-Dosiskurven der gebleichten (Kreise) und ausgeheizten (Punkte) Probe Sho1	84
68	Signaldynamik der TL von $Al_2O_3:C$ im Bereich bis 10 Gy nach Akselrod u. a. (1996)	85
69	Signaldynamik des IR-RF im Dosisbereich bis ca. 11 Gy am Beispiel der Sedimentprobe F1 mit linearer Regression	85
70	Normierter Empfindlichkeitsverlauf der IR-RF von Kalifeldspat am Beispiel der Probe Sho1	86
71	Additiver Datierungsansatz nach Trautmann (1999); Krbetschek u. a. (2000) am Beispiel der Probe Sho1 (schwarz-gestrichelt: einfach exponentielle Funktion, grau: Exponentialfunktion mit zwei Termen)	90
72	„Slide“-Dosiskurve der Probe Mar4 (regenerativ: schwarze Punkte, additiv: schwarze Kreise)	90
73	„Slide“-Dosiskurve der Probe Mar11 (regenerativ: schwarze Punkte, additiv: schwarze Kreise)	91
74	Dosisfunktion der Probe F1 (IR-RF-Paläodosis $7,1 \pm 3,8$ Gy)	92
75	Dosisfunktion der Probe F4 (IR-RF-Paläodosis $17,0 \pm 7,8$ Gy)	93
76	Dosisfunktion der Probe MG1 (IR-RF-Paläodosis $42,4 \pm 6,8$ Gy)	94
77	Dosisfunktion der Probe MG2 (IR-RF-Paläodosis $41,1 \pm 3,3$ Gy)	95
78	Dosisfunktion der Probe GOS4 (IR-RF-Paläodosis $77,9 \pm 5,9$ Gy)	96
79	Dosisfunktion der Probe HURL1 (IR-RF-Paläodosis $295,7 \pm 15,8$ Gy)	97
80	Übersicht erfolgter IR-OSL-, ^{14}C -, U/Th-Vergleichsdatierungen (nach Hilgers u. a., 2001; Radtke u. a., 2001; Trautmann u. a., 1999a; Schlüchter u. a., 1987; Geyh und Schlüchter, 1998; Preusser, 1999a; Preusser u. a., 2003; Jerz und Mangelsdorf, 1989; Erfurt u. a., 2003) und der IR-RF-Ergebnisse	98

81	Darstellung der Verhältnisse der natürlichen und gebleichten IR-RF-Signale über den Paläodosen 31 verschiedener Sedimentproben; deutlich ist der exponentielle Zusammenhang zu erkennen (Kurvenanpassung gestreckte Exponentialfunktion (Strichlinie)) (Erfurt, 2003)	100
----	---	-----

Tabellenverzeichnis

1	Gemessene Quanteneffizienz des Marconi EEV CCD 05-10 Flächendetektors nach Pixcellent (2001)	19
2	Dosimetermaterialien und assoziierte Hauptemissionen nach Vij (1993); Akselrod u. a. (1990)	37
3	Maximale β -Energien von ^{137}Cs , ihre Wahrscheinlichkeiten sowie die entsprechenden Verhältnisse der Massenbremsvermögen für die Bestimmung der β -Dosis in Kalifeldspat nach Gl. 3.12	48
4	Korrigierte β -Dosisleistungen der ^{137}Cs -Laborquellen für Feldspat am Bestrahlungsort vom 21.03.2002	49
5	Ergebnisse der Spurenelementanalyse für Pb an den Alkalifeldspäten K4, K6, K7 und K9	68
6	Beschreibung der Modellparameter nach Trautmann (2000)	74
7	Übersichtstabelle aller IR-RF-Ergebnisse	99
8	Bekannte Lumineszenzemissionen und dazu gehörige Defekte in Feldspäten aus Krbetschek u. a. (1997) (PL..Photolumineszenz, RL..Radiolumineszenz,-KL..Kathodolumineszenz, TL..Thermolumineszenz, RP..Radiophosphoreszenz)	125
9	Ergebnisse der Spurenanalytik mittels ICP-MS (Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg) an den Proben K4, K6, K7 und K9 (Probenbeschreibung in Dütsch, 1994); *oberhalb der Erfassungsgrenze	126

A

Anhang I

A.1 Lumineszenzdefekte in Feldspäten

Tab. 8: Bekannte Lumineszenzemissionen und dazu gehörige Defekte in Feldspäten aus Krbeschek u. a. (1997) (PL..Photolumineszenz, RL..Radiolumineszenz, KL..Kathodolumineszenz, TL..Thermolumineszenz, RP..Radiophosphoreszenz)

Aktivator	Spektralbereich	ZWL	Methode
Tl ⁺	UV	280 nm	PL
Pb ²⁺	UV	300 nm	RL
Ce ³⁺	UV, blau-grün	355 nm, 490 nm	KL
Eu ²⁺	blau	420 nm, 470 nm	KL, TL, RL
Cu ²⁺	blau	420 nm	KL, TL, RL
Al-O ⁻ -Al	blau	450-480 nm	TL, RL
Si-O ⁻ -Si	blau	450-480 nm	KL
Ti ⁴⁺	blau	450-460 nm	KL
Ga ³⁺	blau-grün	500 nm	KL
O ⁻ -Si... M ⁺	blau-grün	500-510 nm	TL, RL
Fe ²⁺	grün-gelb	550 nm	KL
Mn ²⁺	grün-gelb	540-570 nm	KL
Fe ³⁺	rot	680-705 nm	KL, RL, RP
Sm ³⁺ , Dy ³⁺ , Tb ³⁺ , Nd ³⁺	blau bis rot	mehrere Bänder	KL, TL

A.2 Ergebnisse der Spurenanalytik mittels ICP-MS

Tab. 9: Ergebnisse der Spurenanalytik mittels ICP-MS (Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg) an den Proben K4, K6, K7 und K9 (Probenbeschreibung in Dütsch, 1994); * oberhalb der Erfassungsgrenze

Element	K4 [ppm]	K6 [ppm]	K7 [ppm]	K9 [ppm]	NW-Grenze [ppm]
Li	nn	nn	nn	13,6	5,0
Be	nn	nn	nn	7,4	5,0
Mg	48,7	55,0	74,6	37,5	5,0
Ti	36,9	23,9	24,4	19,2	5,0
Mn	2,4	10,8	2,1	10,0	0,5
Fe	376	233	267	470	2,5
P	nn	nn	nn	1030	50
Cu	115	113	127	89,2	0,5
Ga	30,0	24,7	10,6	87,1	0,5
Ge	1,04	3,35	nn	0,70	0,5
Rb	268	653	306	4850	0,5
Sr	148	54,4	1520	15,8	0,5
Y	nn	1,19	0,69	nn	0,5
Cs	nn	3,94	3,30	154	0,5
Sn	nn	nn	nn	nn	0,5
Ba	433	775	4590*	27,5	0,5
La	0,25	1,69	0,39	0,54	0,05
Ce	0,32	1,84	0,24	1,04	0,05
Pr	nn	0,18	nn	0,17	0,05
Nd	0,07	0,60	0,07	0,51	0,05
Sm	nn	0,15	nn	0,05	0,05
Eu	0,35	0,13	0,93	nn	0,05
Gd	nn	0,17	nn	0,10	0,05
Tb	nn	nn	nn	nn	0,05
Dy	nn	0,19	0,06	0,05	0,05
Ho	nn	nn	nn	nn	0,05
Er	nn	0,10	0,05	nn	0,05
Tm	nn	nn	nn	nn	0,05
Yp	nn	nn	nn	nn	0,5
Lu	nn	nn	nn	nn	0,05
Tl	1,04	2,65	1,74	35,9	0,5
Pb	15,2	13,3	108	2,7	0,5
Th	0,9	nn	0,7	2,8	0,5
U	nn	nn	nn	1,2	0,5

B

Anhang II

B.1 Probenbeschreibungen

Alle Proben, Festgesteins- und Sedimentproben, wurden mit Standard-Techniken aufbereitet, um Kalifeldspäte aus den Proben zu extrahieren. Diese Techniken sind von Aitken (1985, 1998) und die optionale Flotation des Feldspat-Quarz-Gemisches von Miallier u. a. (1983) beschrieben worden.

B.1.1 Festgesteine (Mineralogische Sammlung der TU Bergakademie Freiberg)

Die Beschreibungen dieser Festgesteinsfeldspäte sind der Studienarbeit von Dütsch (1994) entnommen.

B.1.1.1 Amazonit K2

Herkunftsort Karelien (Russland): Der Amazonit ist ein bläulich-grüner undurchsichtiger Mikroklin mit makroskopisch sichtbarer perthitischer Entmischung von weißem Albit. Unter dem Mikroskop im Dünnschliff ist der Feldspat farblos mit einer nur undeutlich erkennbaren Spaltbarkeit. Unter gekreuzten Nicols ist die für den Mikroklin typische feinstlamellare polysynthetische Gitterverzwilligung nach dem Albit- und Periklingesetz gut zu beobachten. Der Kalifeldspat zeigt fleckenartige unregelmäßige Entmischungen von Albit, mit feinen Zwillingslamellen nach dem Albitgesetz, die parallel zu denen des Mikroklin verlaufen. Daneben treten noch hypidiomorphe bis idiomorphe Albitkristalle mit nur teilweiser Zwillingsbildung auf. Der Feldspat hat ein frisches Aussehen ohne erkennbare Umwandlungserscheinungen. An Einschlüssen wurden nur kleine Flüssigkeits- und Gasbläschen beobachtet.

Ergebnis der Röntgenanalyse: Makroperthit mit 87,1% Mikroklin ($\text{Or}_{97}\text{Ab}_3$) und 12,9% Albit ($\text{Or}_5\text{Ab}_{95}$); Gesamtprobe $\text{Or}_{88,4}\text{Ab}_{11,6}$, $\Delta_{\text{Mikroklin}}=0,96$; keine Verunreinigungen

B.1.1.2 Mikroklin K4

Herkunftsort Bundesstaat New York (USA): Der Mikroklin ist in Form von bis ca. 3 cm großer farblos-undurchsichtiger, prismatischer Kristalle ausgebildet. Im Durchlicht zeigt sich gute Spaltbarkeit mit deutlichen Umwandlungserscheinungen entlang der Spaltrisse, die den sonst farblosen Kristall trüben. Unter gekreuzten Nicols weist er starke Albitentmischung auf, die meist in Form von Spindeln oder Adern vorliegt. Größere Entmischungen lassen deutlich Zwillingslamellierung nach dem Albitgesetz erkennen. Dagegen ist die typische Zwillingsgitterung des Wirtsminerals nur undeutlich erkennbar.

Ergebnis der Röntgenanalyse: Mikroperthit mit 87,7% Mikroklin ($\text{Or}_{97}\text{Ab}_3$) und 12,3% Albit ($\text{Or}_3\text{Ab}_{97}$); Gesamtprobe $\text{Or}_{86,9}\text{Ab}_{13,1}$, $\Delta_{\text{Mikroklin}}=0,86$; keine Verunreinigungen

B.1.1.3 Mikroklin K6

Herkunftsort Schlesien (Polen): Makroskopisch tritt der Mikroklin in Form bis zu 4 cm großer, rosafarbener, undurchsichtiger, prismatischer Kristalle in Erscheinung. Im Dünnschliff ist er farblos und durch eine Vielzahl kleinster Einschlüsse getrübt. Eine Spaltbarkeit ist nur stellenweise deutlich zu erkennen. Bei gekreuzten Polarisatoren zeigt er keine Zwillingsbildung, dafür ist gut eine Entmischung in Form eingeregelter Albitspindeln zu beobachten. Daneben liegt noch eine sehr feine, unregelmäßige Albitentmischung im K-Feldspat vor. An Einschlüssen wurden Glimmer, Pyroxene, Hämatit sowie viele nichtidentifizierte Mikroeingeschlüsse gefunden.

Ergebnis der Röntgenanalyse: Mikroklin 85,6% (Or_{100}) und 14,4% Albit ($\text{Or}_2\text{Ab}_{98}$); Gesamtprobe $\text{Or}_{86,3}\text{Ab}_{13,7}$, $\Delta_{\text{Mikroklin}}=0,89$; keine Verunreinigungen

B.1.1.4 Orthoklas K7

Herkunftsort Uri (Schweiz): Im Handstück zeigt sich der Adular als farbloser, durchscheinender bis durchsichtiger K-Feldspat. Im durchlichtmikroskopischen Bild ist er farblos ohne sichtbare Umwandlungserscheinungen. Die Spaltbarkeit ist nur stellenweise ausgeprägt. Bei gekreuzten Nicols findet man aderförmige Übergänge zu Mikroklin mit typischer Zwillingsgitterung. Der Orthoklas selber ist unverzwillingt. Als Einschlüsse treten neben Flüssigkeits- und/oder Gaseinschlüssen sehr kleine, nichtidentifizierte Mineraleinschlüsse auf.

Ergebnis der Röntgenanalyse: Mikroklin 100% ($\text{Or}_{97}\text{Ab}_3$), $\Delta_{\text{Orthoklas}}=0$; keine Verunreinigungen

B.1.1.5 Orthoklas K9

Herkunftsort Sachsen (BRD): Bei der Probe handelt es sich um die Var. Paradoxit (Breithaupt (1866): „weil die Ansichten über seine Entstehung so widersprechend waren“). Der Paradoxit liegt als fleischroter, undurchsichtiger Feldspat vor und bildet bis zu 0,5 cm große primatische Kristalle aus. Unter dem Polarisationsmikroskop findet man hypidiomorphe bis idiomorphe K-Feldspatkristalle (teilweise säulig gestreckt, unverzwillingt und unzoniert, die in einer feinkörnigen Grundmasse aus richtungslos miteinander verwachsenen Quarz- und K-Feldspatkörnchen schwimmen. Daneben treten noch büschelartig miteinander verwachsene Mineralaggregate auf, die Umwandlungsprodukte des Feldspat darstellen (Kaolinit). Weiterhin wurden noch Pyroxene, Hämatit und Apatit

gefunden sowie viele Flüssigkeits- und Gas- und Mineraleinschlüsse.

Ergebnis der Röntgenanalyse: Mikroklin 93,5% (Or_{100}) und 6,5% Albit ($\text{Or}_3\text{Ab}_{97}$); Gesamtprobe $\text{Or}_{93,7}\text{Ab}_{6,3}$, $\Delta_{\text{Mikroklin}}=0,78$; neben Feldspäten wurden in der Probe noch Quarz und Kaolinit gefunden

B.1.2 IR-RF-Datierungsproben aus Kapitel 5

Die Probenbeschreibungen entstammen den Arbeiten von Preusser (1999a); Hilgers u. a. (2001); Radtke u. a. (2001)

B.1.2.1 Finow F1 und F4

Herkunftsort Finow (Brandenburg, BRD): Die Proben wurden aus einem „Postdüne“ genannten Dünenhorizont entnommen. Die Probe F1 stammt aus dem obersten rezenten Teil der Düne und es wird angenommen, dass diese Materialablagerung die Folge von höchstens 200 Jahren alten Verschiebungen aus höher gelegenen Bereichen der Düne ist. Die Probe F4 stammt aus diesem höher gelegenen Bereich und ist ca. 5 ka alt.

B.1.2.2 Gossau GOS4

Herkunftsort Gossau (Schweiz): Das Profil Gossau liegt nordöstlich des Zürichsees im Schweizer Voralpenland. Der Aufschluss ist bekannt für seine Schieferkohlen, bei denen es sich um durch Eisauflast kompaktierte Torfe handelt, die ursprünglich ins Riss-Würm-Interglazial gestellt, später jedoch mit dem Mittelwürm korreliert wurden. Das Profil ist von zentraler Bedeutung für die Erforschung der im Schweizer Alpenland herrschenden klimatischen Bedingungen während der letzten Eiszeit.

B.1.2.3 Hurlach HURL1

Herkunftsort Hurlach (BRD): Diese Probe stammt aus mit Sinterablagerungen assoziierten Sandschicht entlang des Fluss Lech, Bayern. Das Sediment wird dem letzten Interglazial (ca. 115-130 ka) zugeordnet

B.1.2.4 Mainz-Gonsenheim MG1 und MG2

Die Dünensektion „Mainz-Gonsenheim“ befindet sich ca. 2 km südlich des Rhein in einer äolischen Sandschicht. Das Material stammt aus pleistozänen Flussterrassen, durch Winderosion während der späten Weichseiszeit dort abgelagert wurden. Durch eine ausgeprägte Schicht des Laacher-See-Tuffes (12,88 ka) befindet sich zwischen den Proben MG1 und MG2 eine sehr genaue unabhängige Alterskontrolle.