

Wie Minerale die Vergangenheit erleuchten

Kurzfassung

Lumineszenzmethoden werden seit mehreren Jahrzehnten zur Datierung geologischer Schichten und archäologischer Funde eingesetzt. Hierbei wird ein Signal genutzt, welches durch ionisierende Strahlung resultierend aus natürlicher Radioaktivität induziert wird. Durch Lichteinwirkung oder Erwärmung kommt es zu einem Löschen des Signals. Das passiert in der Natur z.B. bei der Umlagerung von Sediment oder beim Erhitzen von Artefakten in Herdfeuern. Im Labor werden diese Schritte simuliert, wobei das freigesetzte Signal aufgezeichnet und mit Signal nach Laborbestrahlung verglichen wird. Unter Berücksichtigung der Dosisleistung lässt sich das Alter der Probe berechnen, d.h. die Zeit seit der letzten Sonnenlichtexposition bzw. Erhitzung auf wenige 100°C. Hieraus ergibt sich ein breites Anwendungsfeld im Zeitfenster zwischen wenigen Jahrzehnten und einigen hunderttausend Jahren.

1. Einleitung

Bei der Betrachtung und Rekonstruktion von Ereignissen in der Vergangenheit, sei es in den Erdwissenschaften oder benachbarten Forschungsfeldern (z.B. Archäologie, Paläobiologie), ist die Bestimmung des Alters einer Gesteins- oder Bodenschicht bzw. eines Objektes oft von entscheidender Bedeutung. Hierdurch lassen sich Geschehnisse in verschiedenen Regionen miteinander vergleichen oder Prozessraten abschätzen. Während eine relative Zuordnung in der Regel durch die Fundumstände erfolgen kann (»älter als«), werden numerische Alter meist mittels Hilfe physikalischer Phänomene bestimmt. Am häufigsten angewendet wird in diesem Zusammenhang die Radiokohlenstoffmethode. Bei dieser wird die Konzentration des radioaktiven Isotops des Kohlenstoffs (^{14}C) in organischen Material gemessen, was ein Maß für das Alter seit dem Absterben des Organismus darstellt. Die Methode hat aber drei große Nachteile: 1.) sie reicht nur bis etwa 50.000 Jahre zurück, 2.) organisches Material ist in einigen Regionen nur spärlich vorhanden, z.B. in Wüsten, und 3.) das datierte Material könnte in jüngere Bodenschichten umgelagert worden sein. Damit würde man das Alter der Schicht überbestimmen. Besonders wegen der beiden ersten Punkte besteht großer Bedarf für andere Verfahren der Altersbestimmung.

Bereits in den 1950er Jahren wurde die Eignung des Phänomens der Thermolumineszenz (TL) als Mittel zur Untersuchung der Strahlungsgeschichte von Mineralen untersucht (Daniels et al. 1953, Houtermanns & Stauffer 1957). Aitken et al. (1964) waren die ersten, die Datierungen von Keramik mittels TL vorstellten. Bis Ende der 1970er Jahre wurde die Methode kontinuierlich weiterentwickelt und in vereinfachten Verfahren auch zur Echtheitsuntersuchung von Kunstobjekten verwendet (Fleming et al.

1970). Zudem wurde die Datierung von verschiedenen erhitzten Materialien getestet (Wintle & Oakley 1972). Eine enorme Erweiterung des Anwendungsfeldes erlebte die Methode, als Wintle & Huntley (1979) die ersten Versuche zur direkten Datierung von geologischen Ablagerungen (Sedimenten) präsentierten. Allerdings zeigte die TL-Methode bei Sedimenten noch große Probleme, welche jedoch mit Einführung der optischen Anregung des gemessenen Signals stark reduziert werden konnten (Huntley et al. 1985, Hütt et al. 1988). Hierbei werden zwei Verfahren unterschieden, die als Optisch Stimulierte Lumineszenz (OSL, Anregung mittels Licht im sichtbaren Bereich) und Infrarot Stimulierte Lumineszenz (IRSL) bezeichnet werden. Hatten sich bis dahin nur wenige Labors auf die Methode spezialisiert, kam es Anfang der 1990er Jahre zu einem bis heute anhaltenden Boom. Etwas mehr als 100 Labore weltweit verfügen über die notwendigen Gerätschaften, methodische Weiterentwicklungen sind aber derzeit auf etwa 25 Labore beschränkt. Der große Vorteil der OSL und IRSL sind die direkte Datierung des Ablagerungszeitpunktes von Sedimentpartikeln, der weitaus größere Zeitraum der durch die Methode abdeckt wird, sowie die fast generelle Verfügbarkeit des untersuchten Materials; die Minerale Quarz und Feldspat kommen in Ablagerungen an der Erdoberfläche häufig vor.

Im Folgenden werden zunächst die physikalischen Grundlagen der Methode kurz erläutert. Danach wird die geläufigste Verfahrensweise vorgestellt, bevor anhand von Anwendungsbeispielen das Potential dargestellt, aber auch kurz auf einige mit der Methode verbundene Probleme eingegangen wird. Insgesamt soll dieser Artikel Nichtspezialisten die Methode verständlich näher bringen, ohne auf physikalische und technische Aspekte zu sehr im Detail einzugehen. Als weiterführende Literatur wird auf Preusser et al. (2008), Rhodes (2011) und Roberts et al. (2015) verwiesen.

2. Physikalische Grundlagen

Wenn ionisierende Strahlung auf Atome trifft, werden durch die damit verbundene Energie Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt; sie bewegen sich von Valenzband ins Leitungsband (Abb. 1A). Normalerweise fallen die Elektronen direkt nach der Anregung zurück in den Grundzustand, wobei ein Teil der aufgenommenen Energie in Form von Photonen (Licht) emittiert wird. Dieses fahle Leuchten radioaktiver Stoffe wird als Fluoreszenz bezeichnet. In manchen Materialien, wie den Mineralen Quarz und Feldspat, wird aber ein Teil der Elektronen während der Rekombination an Ladungsdefekten im Kristallgitter eingefangen (Abb. 1B), die als »Elektronenfallen« bezeichnet werden. Die Elektronen bleiben in diesem metastabilen Zustand solange ihnen keine Energie in Form von Wärme oder Licht zugefügt wird. In der Natur entsteht die ionisierende Strahlung durch den Zerfall radioaktiver Isotope der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen, sowie des Kaliums (^{40}K). Mit der Zeit und in Abhängigkeit von der Menge der durch radioaktiven Zerfall freigesetzten Energie, sowie durch kosmische Strahlung, werden mehr und mehr Elektronen an den Fallen akkumuliert. Wird dem Material Energie in Form von Wärme oder Licht zugeführt, werden die gefangenen Elektronen aus den Fallen in das Leitungsband gehoben (Abb. 1C) und rekombinieren dann wieder mit dem Valenzband (Abb. 1D). Während dieses Prozesses wird die latent gespeicherte Energie in Form von Photonen (Licht) emittiert. In der

Natur findet dies bei der Erhitzung von Gegenständen, z.B. beim Brennen von Keramik, oder bei der Exposition von Sedimentkörnern während der Umlagerung statt, z.B. wenn Sandkörner durch Wind verlagert werden. Der gleiche Prozess kann im Labor simuliert werden, wobei gleichzeitig das emittierte Licht gemessen wird. Wird im Labor Wärme zur Anregung verwendet spricht man von TL, werden Photonen zur Stimulation benutzt handelt es sich je nach Wellenlänge des Lichtes entweder um OSL oder IRSL.

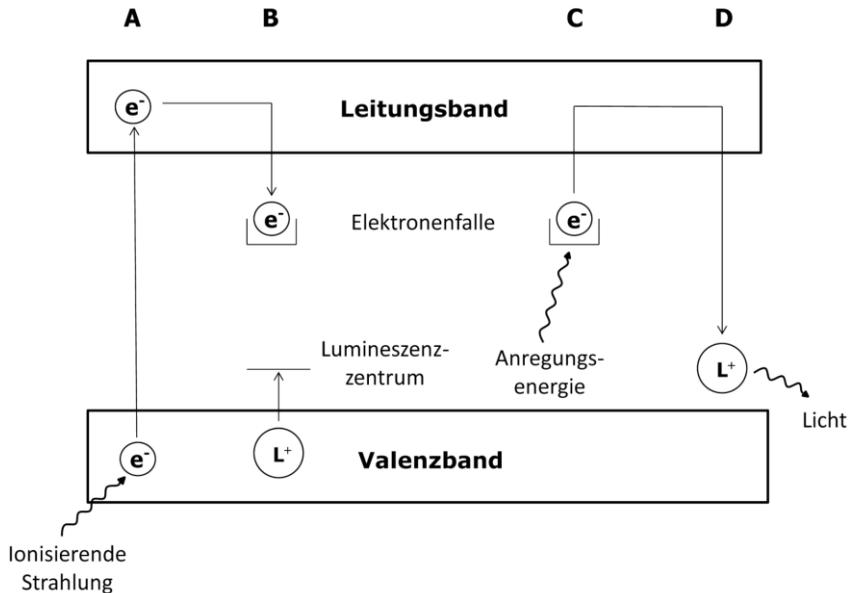


Abb. 1. Vereinfachtes Energiebändermodell zur Erklärung des Phänomens von TL, IRSL und OSL. Erläuterungen im Text.

Das Alter einer Probe, das mit diesen Verfahren ermittelt wird, entspricht entweder dem Zeitpunkt der letzten Erhitzung auf einige 100°C, oder der letzten Tageslichtexposition, die in der Regel dem Datum der Ablagerung eines Sedimentes entspricht. Zur Datierung müssen zwei Parameter bestimmt werden, aus deren Division sich das Alter ergibt: 1.) die Menge an Energie, die mit der Probe seit dem zu datierenden Ereignis interagiert hat (Akkumulierte Dosis) und 2.) die Menge an Energie die pro Zeiteinheit auf die Probe eingewirkt hat (Dosisleistung). Die vereinfachte Formel lautet:

$$\text{Alter (a)} = \frac{\text{Akkumulierte Dosis (Gy)}}{\text{Dosisleistung (Gy a}^{-1}\text{)}}$$

Dabei werden die Energiemenge der ionisierenden Strahlung in der Einheit Gray (1 Gy = 1 J kg⁻¹) und die Zeit in Jahren (anni = a) angegeben. Dabei stützt sich das oben erläuterte Prinzip auf mehrere Grundannahmen. 1.) Bei dem Ereignis, das datiert wer-

den soll, wurden sämtliche gefangenen Elektronen aus dem Fallen befreit; d.h. es war kein latentes TL bzw. OSL/IRSL in der Probe vorhanden. Sollte dies nicht der Fall sein, ist eine Überbestimmung des Alters zu erwarten. 2.) Sämtliche Elektronen sind seit dem Ereignis an den Elektronenfallen verblieben. Bei Verlust eines Teils des Signals ist mit einer Unterschätzung des Alters zu rechnen. 3.) Die Dosisleistung hat sich im Laufe der Zeit nicht verändert. Eine Aufnahme von radioaktiven Isotopen durch die Probe mit der Zeit würde zu einer höheren Dosisleistung und damit zu einer Unterschätzung des Alters führen, während ein Verlust von radioaktiven Isotopen den gegenteiligen Effekt hätte.

Tatsächlich können alle drei Effekte zu fehlerhaften Datierungen führen. Besonders bei Sedimenten, die durch Wasser und von Eis abgelagert wurden, ist die Annahme, dass das Signal vor der Ablagerung gelöscht wurde, nicht immer gegeben (Abb. 2). In Feldspat wird häufig beobachtet, dass ein Teil des Signals mit der Zeit verschwindet. Dieses »Fading« ist besonders bei Mineralen vulkanischen Ursprungs ein Problem und wird als quantenmechanisches Tunneling gedeutet. In Sedimenten kann gelegentlich die Aufnahme oder der Verlust von Uran zu Ungleichgewichten der Zerfallskette führen. Dies ist allerdings meist auf karbonatreiche Sedimente und organische Lagen (Torf) beschränkt. Auch Schwankungen im Wassergehalt können einen bedeutenden Effekt haben.

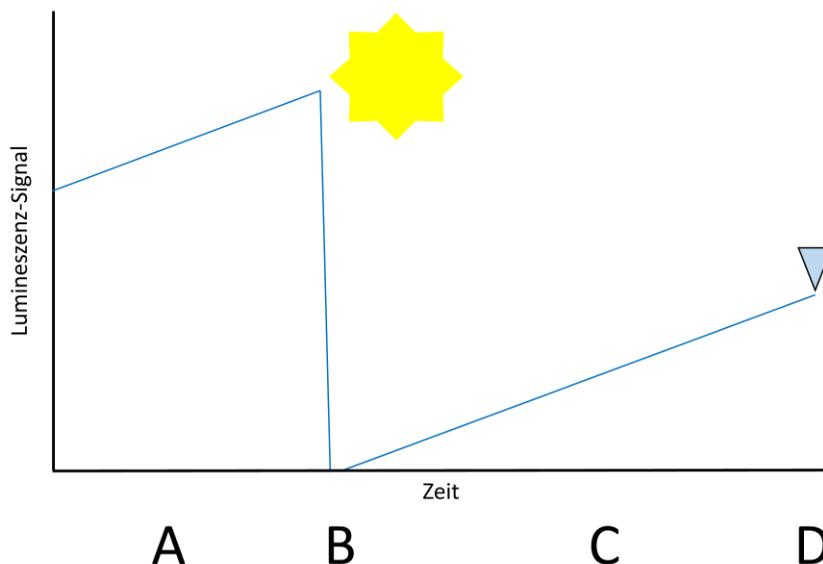


Abb. 2. Das Prinzip des Anwachsens und der Nullstellung von TL-, IRSL- und OSL-Signalen. A: In ihrem ursprünglichen Kontext sind Minerale ionisierender Strahlung ausgesetzt, was zur Akkumulation des Signals führt. B: Bei der Umlagerung von Mineralkörnern werden diese dem Tageslicht ausgesetzt. Dabei wird das gespeicherte Signal gelöscht, falls die Exposition lange genug war. C: Nach Begraben der Mineralkörner wächst in diesen wieder ein Signal an. D: Unter Lichtabschluss werden Proben entnommen, an denen im Labor die Höhe der Akkumulierten Dosis bestimmt wird.

3. Praktische Umsetzung

Die folgende Beschreibung bezieht sich auf die Datierung von Sedimenten mittels OSL und IRSL, der mit Abstand häufigsten Anwendung, wie sie auch im Labor an der Universität Freiburg im Fokus steht. Andere Materialien wie Artefakte und Festgesteinsproben nutzen teilweise abgewandelte Verfahren.

Bei der Probennahme ist darauf zu achten, dass die zu datierenden Sedimentkörner nicht dem Tageslicht ausgesetzt werden. Dies geschieht meist durch Benutzung von opaken Stahl- oder Plastikrohren, wobei das Material an den äußeren Enden später verworfen wird. Zusätzliches Material wird für die Bestimmung der dosisrelevanten Elemente entnommen. Die Aufbereitung der Proben für die Messung der Akkumulierten Dosis erfolgt unter gedämpftem Rotlicht, um ein Löschen des OSL/IRSL Signals zu vermeiden. Bei sandigen Proben wird eine spezifische Korngröße durch Siebung extrahiert (z.B. 100-150 μm), die anschließend durch Behandlung mit HCl entkarbonatisiert wird. Organische Bestandteile werden durch H_2O_2 entfernt, Ton wird durch Dispergierungsmittel (z.B. Na-Oxalat) und Ultraschallbehandlung mobilisiert. Von der gereinigten Probe werden eine Feldspat- und eine Quarzfraktion mittels Dichteflüssigkeit (meist Na-Polywolframat) abgetrennt. Die Quarzfraktion wird weiter mit HF behandelt, um Kontaminationen zu entfernen. Das erhaltene Material wird auf Probenträgern, Edelstahlscheiben mit 10 mm Durchmesser, mittels Silikonöl fixiert, welches durch Stempel aufgetragen wird. Dabei kann die Menge an Körnern durch die Größe des Stempels angepasst werden. Sie beträgt üblicherweise zwischen wenigen Dutzend bis einige Tausend.

Die Messung der Akkumulierten Dosis erfolgt mit einem speziellen Gerät, das im Wesentlichen aus einer Heizplatte, verschiedenen Dioden, optischen Filtern, einem Photomultiplier und einer radioaktiven Quelle besteht (Abb. 3). Vor jeder Messung der OSL/IRSL wird die Probe auf ca. 200-250°C erhitzt, um instabile Komponenten des Signals zu löschen. Für Quarz wird dann die OSL mittels blauen oder grünen Dioden angeregt, für Feldspat erfolgt dies in der Regel durch IR Dioden. Das von der Probe emittierte Licht, die OSL bzw. IRSL (Abb. 4A), wird durch den Photomultiplier aufgezeichnet, wobei das Licht der Stimulationsquelle durch Filter blockiert wird. Nach der Messung des in der Natur akkumulierten Signals wird die Probe für spezifische Zeiträume der Strahlungsquelle ausgesetzt, deren Energie für die jeweilige Geometrie kalibriert ist. Die gewählte Zeit der Bestrahlung ist daher proportional zur applizierten Energiedosis (in Gy). Üblicherweise werden vier unterschiedliche Dosispunkte gewählt (inklusive Null), wobei der mittlere nahe dem erwarteten Wert liegen sollte und der obere größere sein muss, als das Signal der natürlichen Probe. Durch die Messwerte (Anzahl der gezählten Photonen) der künstlichen Bestrahlung wird eine Funktion berechnet, welche die Umwandlung von ionisierender Strahlung in Lumineszenz widerspiegelt. Durch Projektion des gemessenen natürlichen Signals auf diese Funktion (Abb. 4B) kann die Dosis bestimmt werden, welcher die Probe seit dem zu datierenden Ereignis akkumuliert hat. Für TL-Datierungen wird ein ähnliches Verfahren verwendet, wobei das Signal durch Erhitzen der Probe und nicht optisch stimuliert wird.

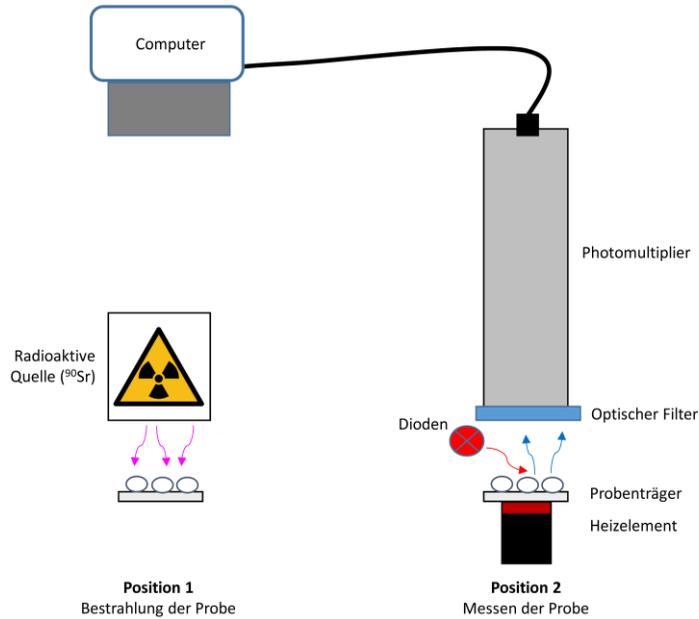


Abb. 3. Schematischer Aufbau eines Gerätes zur TL/OSL/IRSL Messung.

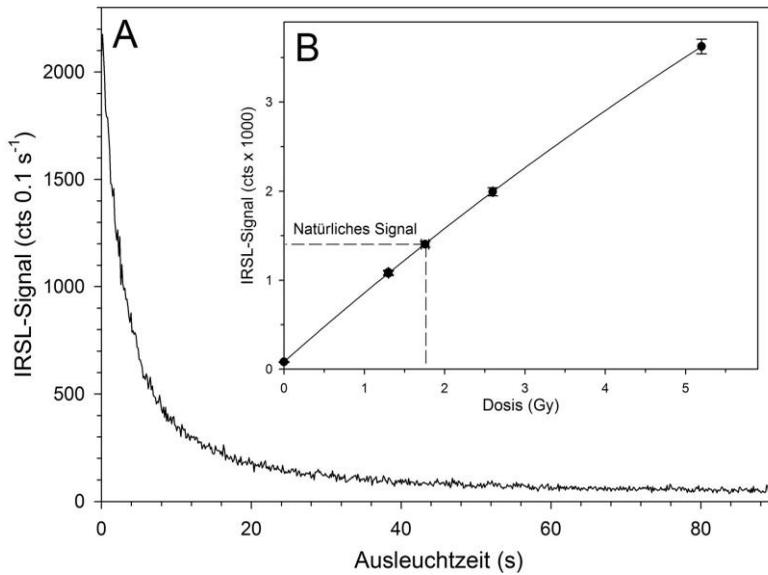


Abb. 4. A) Natürliches IRSL-Signal einer Probe aus der Nähe von Straßburg. Dargestellt sind die Anzahl an gezählten Photonen (counts: cts) gegen die Ausleuchtzeit, d.h. die Zeit, in der das Licht der Stimulationsquelle auf die Probe einwirkt. Das abfallende Signal spiegelt die Rekombination von gefangenen Elektronen wieder, während der Photonen freigesetzt werden (vgl. Abb. 1). B) Zur Bestimmung der Akkumulierten Dosis wird jeweils das IRSL-Signal für unterschiedliche Schritte der Bestrahlung im Labor über den jeweils gleichen Abschnitt der Ausleuchtzeit integriert (hier 0-20 s). Das natürliche IRSL-Signal wird auf die sich aus diesen Werten ergebene Funktion projiziert (aus Preusser et al. 2016).

4. Anwendungsbeispiele

Neben der Datierung von geowissenschaftlichen und archäologischen Proben, werden Lumineszenz-Verfahren auch in der Personen- und Unfalldosimetrie, sowie in der Lebensmittelüberwachung eingesetzt. Personendosimeter werden z.B. in kerntechnischen Anlagen und in der Strahlentherapie verwendet und basieren meist auf Magnesium und Titan dotiertem Lithiumfluorid. Bei Unfällen ist für die nachfolgende Behandlung von Bedeutung, wie hoch die Strahlendosis war, die der Patient ausgesetzt war. Dazu wird die von Gebrauchsgegenständen aufgenommene Dosis bestimmt, z.B. von Chipkarten, wie sie in EC oder Kreditkarten verwendet werden (Woda & Spöttl 2009). Gewürze und andere Lebensmittel werden zur Haltbarmachung, aber auch zu Sterilisierungs- und Quarantäne-zwecken oft hoher ionisierender Strahlung ausgesetzt. Das international häufig angewendete Verfahren muss aber entsprechend gekennzeichnet werden. Um zu überprüfen, dass die Kennzeichnungspflicht nicht verletzt wurde, kann der in den Gewürzen in kleinen Mengen vorhanden mineralische Staub mittels Lumineszenz-Verfahren untersucht werden (Autio & Pinnioja 1990).

Die folgenden Fallbeispiele aus den Geowissenschaften stellen nur eine kleine Auswahl dar und sollen einen ersten Einblick über mögliche Anwendungen liefern. Insgesamt wurden bis heute viele Tausend wissenschaftliche Artikel publiziert, in denen Datierungen mittels TL, OSL und/oder IRSL die Grundlage der zeitlichen Einordnung von geologischen oder archäologischen Fragestellungen darstellen.

Durch den Wind verfrachtete Sedimente stellen das unproblematischste Material für die Datierung mittels Lumineszenz dar, da die Sedimentpartikel während des Transports meist lange und direkt dem Sonnenlicht ausgesetzt sind. Mit Anwendung der IRSL konnten Preusser et al. (2002) zeigen, dass die Ablagerung von Dünenansanden in den Wahiba Sands im Oman vor etwa 150.000 Jahren einsetzte. Es wurden mehrere Phasen der Ablagerung und der Sedimentationsruhe beobachtet, die offenbar durch Schwankungen des Meeresspiegels gesteuert waren. Anhand der Orientierung der Dünen wurde geschlossen, dass das Strömungsmuster in der unteren Atmosphäre während der Vergletscherung der Mittleren Breiten etwa dem heutigen entsprochen haben muss.

Bei der Ablagerung durch Wasser ist die Nullstellung des OSL/IRSL Signal nicht immer für alle Mineralkörner gegeben. Um zu überprüfen, ob dieses Problem bei einer Probe auftritt, werden zahlreiche einzelne Körner datiert. Im Falle einer unvollständigen Rückstellung des Signals bei der Ablagerung, sollte sich dies in einer breiten Streuung der Einzelwerte niederschlagen, wobei die »richtigen« Alter am unteren Ende der Verteilung zu finden sein sollten (Abb. 5). Da die Streuung der Werte durch verschiedene Faktoren, wie die generelle Reproduzierbarkeit und Effekte der Dosisleistung, modifiziert wird, werden komplexe statistische Ansätze gewählt, um den Mittelwert der Akkumulierten Dosis zu ermitteln (Galbraith & Roberts 2012).

Für Flussablagerungen aus der Mitte des 19. Jahrhunderts bei Straßburg konnte bei Verwendung von Einzelkorntechniken, in Kombination mit dem sogenannten Minimalalter-Modell, dass bekannte Alter der Ablagerungen reproduziert werden (Preusser et al. 2016). Diese Teststudie unterstreicht das große Potential der IRSL zur zeitlichen Einordnung von Prozessen in der Formung der Landschaft. Im Gegensatz zu diesen

geologischen sehr jungen Proben steht die OSL-Datierungen von großen Schwemmfächern im zentralen Oman, wo Ablagerungenphasen vor etwa 120.000, 220.000, 320.000 und 420.000 Jahren als Resultat verstärkter Monsun-Zirkulation in der Vergangenheit interpretiert werden (Blechschmidt et al. 2009).

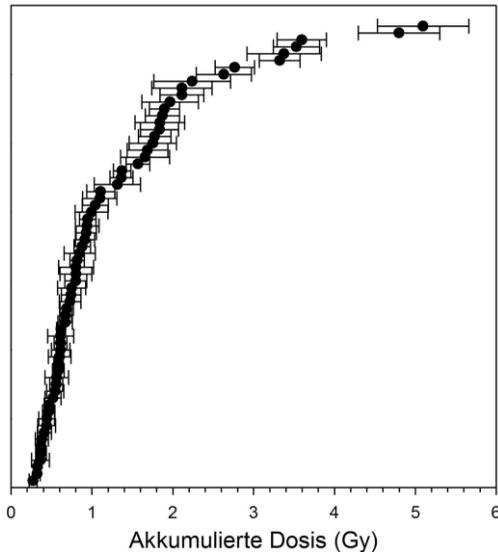


Abb. 5. Beispiel einer Verteilung von wiederholten Einzelkornmessungen der Akku­mulierte Dosis einer Probe aus Rheinsedimenten, die im 19. Jahrhundert abgelagert wurden. Die Streuung der Messergebnisse weist auf eine ungleichmäßige, teilweise unvollständige Rückstellung des IRSL-Signals vor der Ablagerung hin. Mittels des Minimalalter-Modells wird die mittlere Akku­mulierte Dosis extrahiert, die in diesem Fall einem Alter von ca. 150 Jahren entspricht (umgezeichnet nach Preusser et al. 2016).

In der Eifel ist Vulkanismus des Typus Maar häufig vertreten, der im Gegensatz zu den meisten anderen vulkanischen Bildungen nur schwer zu datieren ist. Dies ist aber für eine lückenlose Rekonstruktion der Eruptionsgeschichte des geologisch jungen Vulkanfeldes wichtig (letzte Eruptionen von Maaren vor etwa 10.000 Jahren), was dazu beiträgt die Gründe für die Vulkanaktivität zu verstehen. Das Problem bei der Datierung ist, dass Maare entstehen, wenn im Untergrund Magma auf Grundwasser trifft. Durch Verdampfung des Wassers baut sich schlagartig ein enormer Druck auf, der zur Zertrümmerung des umgebenden Gesteins und zur Sprengung eines Kraters führt. Bei diesem Typus wird aber nur selten Lava gefördert, die normalerweise zur Datierung geeignet wäre. Ein neuer Ansatz der Datierung beruht auf der Hypothese, dass durch die mit der Explosion von Maaren verbundene Druckwelle das OSL/IRSL-Signal in Quarz bzw. Feldspat des Nebengesteins auslöscht werden sollte. Tatsächlich konnten Preusser et al. (2011) das bekannte Alter des Ausbruchs des Ulmener Maars reproduzieren. Eine systematische Untersuchung und Anwendung dieses neuen Ansatzes steht aber noch aus.

5. Zusammenfassung

Die Lumineszenz-Verfahren stellen vielseitige Werkzeuge dar, mit denen das Alter geologischer Schichten oder archäologischer Gegenstände bestimmt werden kann. Große Vorteile sind der Fakt, dass Quarz und Feldspat weit verbreitet sind und dass die Methode ein breites Zeitfenster in einem Bereich abdeckt, der für das Verständnis der Entwicklung unseres Planeten und den Eingriff des Menschen in die natürlichen Prozesse von enormer Bedeutung ist.

Literatur

- Aitken M.J., Tite M.S. & Reid J. 1964. Thermoluminescent dating of ancient ceramics. *Nature* 202: 1032–1033.
- Autio T. & Pinnioja S.Z. 1990. Identification of irradiated foods by the thermoluminescence of mineral contamination. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung* 191: 177–180.
- Blechs Schmidt I., Matter A., Preusser F. & Rieke-Zapp D. 2009. Monsoon triggered formation of Quaternary alluvial megafans in the interior of Oman. *Geomorphology* 110: 128–137.
- Daniels F., Boyd C.A. & Saunders D.F. 1953: Thermoluminescence as a research tool. *Science* 117: 343–349.
- Fleming S.J., Moss H.M. & Joseph A. 1970. Thermoluminescence authenticity testing of some six dynasties figures. *Archaeometry* 12: 57–63.
- Galbraith R.F. & Roberts R.G. 2012. Statistical aspects of equivalent dose and error calculation and display in OSL dating: An overview and some recommendations. *Quaternary Geochronology* 11: 1–27.
- Houtermans F.G. & Stauffer H. 1957: Thermolumineszenz als Mittel zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungsgeschichte von Mineralien und Gesteinen. *Helvetica Physica Acta* 30: 274–277.
- Huntley D.J., Godfrey-Smith D.I. & Thewalt M.L.W. 1985. Optical dating of sediments. *Nature* 313: 105–107.
- Hütt G., Jaek I. & Tchonka J. 1988. Optical dating: K-feldspars optical response stimulation spectra. *Quaternary Science Reviews* 7: 381–385.
- Preusser F., Radies D. & Matter A. 2002. A 160,000-Year record of dune development and atmospheric circulation in Southern Arabia. *Science* 296: 2018–2020.
- Preusser F., Degering D., Fuchs M., Hilgers A., Kadereit A., Klasen N., Krbetschek M., Richter D. & Spencer J. 2008. Luminescence dating: Basics, methods and applications. *E&G Quaternary Science Journal* 57: 95–149.
- Preusser F., Rufer D. & Schreurs G. 2011. Direct dating of Quaternary phreatic maar eruptions by luminescence methods. *Geology* 39: 1135–1138.
- Preusser F., May J.-H., Eschbach D., Trauerstein M. & Schmitt, L. 2016. Infrared Stimulated Luminescence dating of 19th century fluvial deposits from the Upper Rhine River. *Geochronometria* 43: 131–142.
- Rhodes E.J. 2011. Optically stimulated luminescence dating of sediments over the past 200,000 years. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 39: 461–488.
- Roberts R.G., Jacobs Z., Li B., Jankowski N.R., Cunningham A.C. & Rosenfeld A.B. 2015. Optical dating in archaeology: thirty years in retrospect and grand challenges for the future. *Journal of Archaeological Science* 56: 41–60.
- Wintle A.G. & Huntley D.J. 1979. Thermoluminescence dating of a deep-sea ocean core. *Nature* 279: 710–712.
- Wintle A.G. & Oakley K.P. 1972. Thermoluminescence dating of fired rock-crystal from Bellan Bandi Palassa, Ceylon. *Archaeometry* 14: 277–279.
- Woda C. & Spöttl T. 2009. On the use of OSL of wire-bond chip card modules for retrospective and accident dosimetry. *Radiation Measurements* 44: 548–553.