

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich - Mathematischen
Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Physiker Diplom-Geologe
Rainer Weißhaar
aus Ravensburg / Oberschwaben

2000

Isotopengeochemie des Heidelberger Neckarschwemmfächers

U/Th-Ungleichgewichte und Pb-Isotopie quartärer klastischer Sedimente

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini
Prof. Dr. Rainer Altherr

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Oktober 2000

Zusammenfassung

An einem 280 m tiefen Bohrkern aus dem Bereich des Heidelberger Neckarschwemmfächers wurden die langlebigen Radionuklide ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th und ^{232}Th und Blei-Isotopenverhältnisse mithilfe der Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS) untersucht. Anomal positive $\delta^{234}\text{U}$ -Werte können mit einer post-depositionalen Urananreicherung aus dem Grundwasser durch authigene Bildung von Eisenhydroxiden erklärt werden. Mit den Uran-Isotopenwerten der drei Grundwasserleiter wird dieser Eintrag parametrisiert und bilanziert. Mithilfe der Blei-Isotopenstudie werden primäre U/Th-Massenverhältnisse des unverwitterten Ausgangsmaterials in den Quellgebieten abgeleitet. In zwei Proben mit negativen $\delta^{234}\text{U}$ -Werten kann der sekundäre Uraneintrag aus dem Grundwasser vernachlässigt werden und ^{230}Th -Exzeß-Alter stimmen gut mit den stratigraphisch postulierten Altern überein. Ein theoretisches Modell zur Datierung natürlicher Grund- und Oberflächengewässer wird anhand der Grundwasserdaten des Heidelberger Neckarschwemmfächers kalibriert.

Abstract

The succession of quaternary Neckar-River alluvial fan sediments (Southern Germany) have been studied in a 280 m deep sediment core to investigate measurements of the longer lived U/Th series radionuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th and ^{232}Th) and Pb-isotope ratios using thermal ionization mass spectrometry (TIMS). Anomalous positive $\delta^{234}\text{U}$ values indicating post-depositional uranium-uptake from groundwater are explained by authigene Fe-hydroxid formation. U-isotope ratios of three aquiferes are investigated to paramterize and make up the balance of the post-depositional enrichment. Stable lead isotopes are used to calculate primary U/Th-mass ratios of the unweathered source material. The secondary uranium-uptake of two samples with negative $\delta^{234}\text{U}$ values the post-depositional uranium-uptake from groundwater can be neglected and ^{230}Th -exzess derived ages are in good agreement with stratigraphically postulated ages. A theoretical model dating auqiferes is calibrated with uranium isotope values from Neckar alluvial fan aquiferes.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Geologische Grundlagen	7
2.1	Tertiär und Quartär im Oberrheingraben	7
2.1.1	Bildung des Oberrheingraben	7
2.1.2	Der Neckar und sein Einzugsgebiet	9
2.2	Der Heidelberger Neckarschwemmfächer	10
2.2.1	Geschichte der Erforschung	10
2.2.2	Formale Beschreibung des Sedimentationsraumes eines Schwemmfächers	12
2.2.3	Hydrologie des Heidelberger Neckarschwemmfächers	14
3	Methodische Grundlagen und Analytik	17
3.1	Physikalische Grundlagen des radioaktiven Zerfalls	17
3.2	Geochemie von Uran und Thorium	18
3.3	Das Uran-Thorium-Blei-System	20
3.4	Thermionen-Massenspektrometrie	23
3.4.1	Allgemeine Grundlagen der Massenspektrometrie	23
3.4.2	Die Massenspektrometer-Systeme MAT26x von Finnigan	24
3.4.3	Das Finnigan MAT262 (U/Th)	25

3.4.4	Das Finnigan MAT261 (Pb)	29
3.5	Probenpräparationsverfahren	31
3.5.1	Aufschluß-Verfahren	31
3.5.2	Ionenchromatographische Separationsverfahren	33
3.5.3	Aufbereitung von Wasserproben	35
4	Darstellung und Diskussion der Ergebnisse	37
4.1	Die Trinkwasserbohrung VTB280-Entensee	37
4.1.1	Profilaufnahme	37
4.1.2	Klimatologische Interpretation des Profils	38
4.1.3	Probenauswahl für die Altersbestimmung	42
4.2	Geochemische Untersuchungen	43
4.3	Herleitung der Gleichungen zur Altersbestimmung	46
4.3.1	Grundlagen der Th/U-Datierung von klastischen Sedimenten	46
4.3.2	Ableitung der primären U/Th-Verhältnisse	48
4.4	Diskussion der Th/U-Ungleichgewichte	49
4.4.1	Die Tiefenprofile der VTB280-Entensee	49
4.4.2	Erweiterung der Theorie zur Bildung von radioaktiven Ungleichgewichten in fluviatilen Sedimentprofilen	52
4.4.3	Parametrisierung des postdepositionalen Uraneintrages	56
4.5	Diskussion der Blei-Isotopendaten	59
4.6	Datierungsansätze	64
4.6.1	^{230}Th -Exzeß-Alter der ungestörten Proben	64
4.6.2	Exemplarische $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Studie an stark überprägten Proben	66
4.7	Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser	69
5	Fazit	73

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	3
5.1 Evaluation des geochronologischen Potentials dieser Ansätze	73
5.2 Die Relevanz klastisch-fluviatiler Sedimentprofile als kontinentale Klimaarchive	74
6 Ausblick	75
A Bohrprotokoll der VTB280-Entensee	77
B Profilaufnahme der VTB280-Entensee	78
C Informationen zur Analytik	83
C.1 Mikrowellenprogramme	83
C.2 TIMS-Experimente	85
C.2.1 Uran	85
C.2.2 Thorium	87
C.2.3 Blei	89
C.3 Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der Spikes	92
C.3.1 $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ -Doppelspike	92
C.3.2 ^{229}Th -Spike	92
C.4 Die Oxidkorrektur von Uran und Thorium	93
C.5 Blankbestimmungen	94
C.5.1 Uran und Thorium	94
C.5.2 Blei	94
C.6 Verfahren zur Bestimmung der chemischen Ausbeute	95
C.7 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit	97
C.8 Referenzmessungen	98
C.8.1 α -spektrometrische Vergleichsmessungen	98
C.8.2 Pb-Standardmessungen am SRM981	98

D Daten	99
D.1 Röntgenfluoreszenzanalyse	99
D.2 Atomabsorptionsspektrometrie	101
D.3 ICP-MS	102
D.4 Uran und Thorium	103
D.5 Blei	104
Anhang	77
Literaturverzeichnis	105
Abbildungsverzeichnis	111
Tabellenverzeichnis	113

Kapitel 1

Einleitung

Die klimatischen Bedingungen der Erde unterlagen im Laufe der Jahrtausende natürlichen Veränderungen von unterschiedlichem Ausmaß und unterschiedlicher Dauer, die z. T. erhebliche Auswirkungen auf die ökologischen Umweltbedingungen hatten (*Johnsen et al.*, 1992; *Mayewski et al.*, 1994). Die Klima- und Umweltphysik versucht Ursachen vergangener Klimaveränderungen zu rekonstruieren, um auf diese Weise Prognosen für die Zukunft aufzustellen. Für die Klimarekonstruktion werden natürliche Archive verwendet, die neben der möglichst kontinuierlichen Speicherung klimarelevanter Parameter, eine zeitliche Einordnung der Informationen mithilfe absoluter Datierungsverfahren erlaubt. Neben etablierten Klimaarchiven (z. B. Baumringe, See- und Meeressedimente sowie Gletscher und polare Eisschilde) spiegeln klastische Sedimentprofile in tektonischen Senken die ökologischen Umweltbedingungen bei der Sedimentbildung wider. Dabei können sowohl isotopengeochemische Fraktionierungsprozesse bei Verwitterung, Transport und Deposition studiert, als auch geoökologische Zustände bei der Sedimentbildung rekonstruiert werden.

Der Heidelberger Neckarschwemmfächer ist für eine exemplarische Untersuchung dieser Prozesse von besonderem Interesse. Der Neckar hat an seinem Austritt in die Rheinebene auf der kontinuierlich absinkenden Grabenscholle während des Tertiärs und Quartärs klastische Sedimente von beinahe 4000 m Mächtigkeit aufgeschüttet.

Die geologische Erforschung des Heidelberger Neckarschwemmfächers hat eine lange Tradition. Auf Anregung von Professor Salomon wurde in den Jahren 1913 bis 1918 beim heutigen Heidelberger Thermalbad die historische Heidelberger Radium-

Sol-Therme in einer Tiefe von 1022 m erbohrt. Seither sind zahlreiche Veröffentlichungen mit Interpretationen des Profils der Thermalbohrung erschienen (*Salomon, 1927; Bartz, 1951; Fezer, 1998*). Eine große Anzahl an Trinkwasserbohrungen der Stadtwerke Heidelberg ergänzen die Informationen über den Aufbau des Heidelberger Neckarschwemmfächers. Die Abfolge von tonigen und kiesigen Horizonten haben in allen Bohrkernprofilen eine auffallend ähnliche Struktur, die sich in den oberen 500 m bei Annahme einer gleichmäßigen Subsidenz- und Sedimentationsrate von etwa $0,7 \text{ mm a}^{-1}$ erstaunlich gut mit dem Verlauf der stabilen Sauerstoff-Isotope aus Ozeansedimentkernen (*Fezer, 1998*) korrelieren läßt. Ein sehr vereinfachendes Bild, das die komplexen Sedimentationsprozesse eines terrestrischen Deltas weitgehend unberücksichtigt läßt, wurde von *Fezer (1998)* zur Interpretation vorgeschlagen. Danach kommt es während Warmzeiten (Dominanz der chemischen Verwitterung in den Quellgebieten) zur Bildung und Sedimentation von tonigen Partikeln. Während der kälteren Klimaperioden werden durch Frostverwitterung gröbere Sedimente gebildet und abgelagert. Diese Interpretation der Tiefenprofile des Heidelberger Neckarschwemmfächers wird jedoch aufgrund der unsicheren zeitlichen Einordnung der Horizonte unterhalb der Reichweite der ^{14}C -Datierung (*Löscher, 1978; Löscher et al., 1983*) mangels absoluter Datierungsverfahren stark kritisiert.

In diesem Altersbereich besteht die potentielle Möglichkeit der Datierung über Ungleichgewichtszustände in den natürlichen Zerfallsreihen. Da die isotopengeochemischen Fraktionierungsprozesse jedoch weitgehend unbekannt sind, muß zur Entwicklung des neuen Datierungsverfahrens zunächst das Verhalten der relevanten Radionuklide bei Verwitterung, Transport und Deposition untersucht werden. In der vorliegenden Arbeit werden diese Fraktionierungsprozesse anhand eines 280 m tiefen Bohrkernes aus dem Bereich des Heidelberger Neckarschwemmfächers exemplarisch studiert. Dabei soll das geochronologische Potential eines neuen Ansatzes - der Kombination von U/Th-Ungleichgewichtszuständen in den natürlichen Zerfallsreihen mit radiogenen Blei-Isotopen - evaluiert werden.

Kapitel 2

Geologische Grundlagen

2.1 Tertiär und Quartär im Oberrheingraben

Das Erdmittelalter (Mesozoikum) wird in die Systeme Trias, Jura und Kreide unterteilt. Sie stehen für einen Zeitbereich zwischen 250 Ma bis 65 Ma vor heute (*Stanley, 1994*). In Mitteleuropa sind die Gesteine aus dieser Zeit hauptsächlich durch marine Ablagerungen der Tethys repräsentiert, einem Meer, das von E die kontinentalen Bereiche des heutigen Mitteleuropas transgredierte und den Afrikanischen vom Eurasischen Kontinent trennte. Im Oberen Jura setzte im heutigen Mitteleuropa eine Phase kontinentaler Verwitterung und Abtragung ein, die sich während der Kreide über das Tertiär, teilweise bis heute fortsetzt. Tektonische Ereignisse führten dazu, daß seit dem Alttertiär der Oberrheingraben und der Molassetrog kontinentale und marine Sedimente aufnahmen.

Die Verwitterung und Abtragung ging während des Tertiärs unter warmen klimatischen Bedingungen vor sich, jedoch bei wechselnder Feuchtigkeit, zeitweilig auch ausgesprochener Trockenheit (*Walter, 1995*). Schrittweise Verschlechterung des Klimas leitete zu den Kaltzeiten des Quartärs über (2.1).

2.1.1 Bildung des Oberrheingrabens

Der Oberrheingraben erstreckt sich als NNE-SSW (rheinisch) streichender junger tektonischer Einbruch vom Südrand des Taunus bis zum Schweizer Jura bei Basel. Er ist

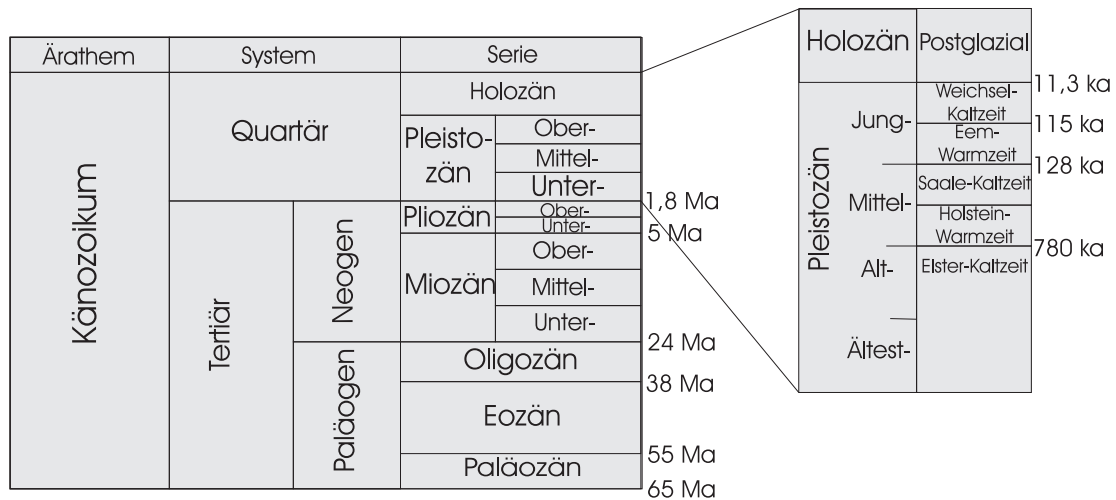


Abb. 2.1: Stratigraphische Gliederung des Tertiärs und Quartärs in Mitteleuropa (nach Brinkmann (1991) und Wagner (1990)).

etwa 300 km lang und durchschnittlich 35-40 km breit.

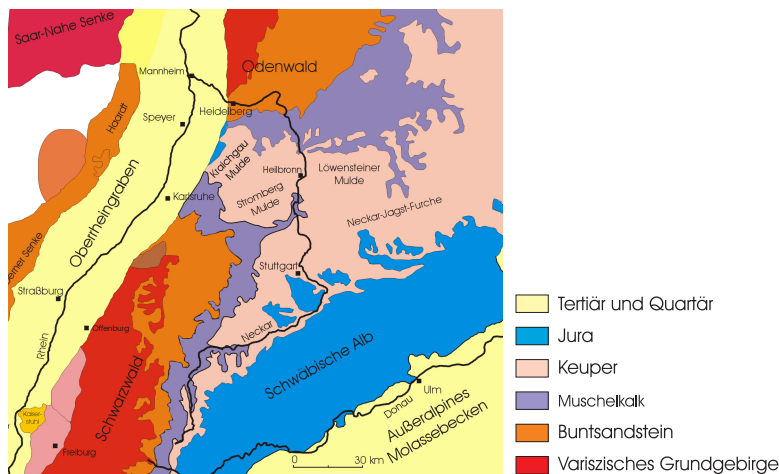


Abb. 2.2: Geologische Karte von Süddeutschland. Der Neckar entspringt bei Villingen-Schwenningen am E-Rand des Schwarzwaldes. Er erodiert auf seinem Weg bis zur Mündung in den Rhein bei Mannheim verschiedene Schichten des mesozoischen Schwäbischen Schichtstufenlandes, hauptsächlich jedoch Triassische Schichten. Beim Austritt des Neckars in die Rheinebene bei Heidelberg hat sich ein bis zu 4000 m mächtiger Schwemmfächer gebildet.

Im tektonischen Gesamtbild Westeuropas bildet der Oberrheingraben ein Teilstück einer von der Nordsee bis zum Mittelmeer reichenden, mehrfach abgesetzten und sich

gabelnden überregionalen Bruchzone. Nach Norden findet er seine in der Senkungszone der Wetterau etwas nach Osten versetzte Fortsetzung in der Hessischen Senke. Ein nordwestlicher Zweig gewinnt nach einer Reihe von weniger deutlichen NW-SE streichenden Störungen im Rheinischen Schiefergebirge in der Niederrheinischen Bucht wieder größere Bedeutung. Im Süden verspringt die Bruchzone des Oberrheingrabens im Schweizer Jura nach Westen. Dort bilden der Bresse-Graben und der Rhône-Graben seine Fortsetzung bis zum Mittelmeer.

Die auf voller Breite im Tertiär und Quartär aufgefüllte Senke des Oberrheingrabens wird an beiden Flanken von Grundgebirgsrümpfen des Variszikums und deren permomesozoischer Bedeckung begrenzt. Dazu gehören im Westen die Vogesen, das Pfälzer Bergland und die Haardt, im Osten der Schwarzwald, der Kraichgau und der Odenwald (siehe Abb. 2.2).

Im Paläozän, Unter- und Mitteleozän herrschten im Gebiet des Oberrheingrabens wie auch sonst in Südwestdeutschland festländische Verhältnisse. Mitteleozäne Binnenseen zwischen Basel und Frankfurt deuten jedoch die bereits beginnende Grabenbildung an (Walter, 1995).

In direktem Zusammenhang mit der Grabenbildung standen Tertiäre vulkanische Ereignisse. Der Kaiserstuhl vor dem Ostrand der südlichen Oberrheintal-Ebene wurde während dieser Zeit gebildet.

Die Sedimentationsgeschichte des Oberrheingrabens ist vor allem durch seine unterschiedliche Entwicklung in seinem südlichen, mittleren und nördlichen Grabenabschnitt gekennzeichnet. Während im Obereozän und Unteroligozän der südliche Trog eine stärkere Absenkung erfuhr, verlagerte sich vom Mitteloligozän an der eigentliche Absenkungsbereich nach Norden. Die Gesamtmächtigkeit der Tertiären Ablagerungen im Oberrheingraben beträgt zwischen 1800 und über 3000 m.

2.1.2 Der Neckar und sein Einzugsgebiet

Der Neckar entspringt in Villingen-Schwenningen und legt bis zu seiner Mündung in den Rhein bei Mannheim eine Strecke von 367 km zurück. Er hat ein hydrologisches Einzugsgebiet von ca. 14000 km² (Handtke, 1990). Die Anlage des Neckars geht ins frühe Oligozän zurück und steht in direktem Zusammenhang mit den ersten Einbrüchen des Oberrheingrabens und Hebungen in den Randbereichen. Schon zur jüngeren Ter-

tiärzeit muß, tektonischen Anlagen folgend, ein größeres Gewässer durch ein breites Tal geflossen sein. Dies geht aus den ältesten Flußablagerungen im Neckar-System hervor (Höhenschotter an der unteren Enz und am Neckar) (*Olbert, 1975; Blümel, 1983*).

Der Neckar erodiert verschiedene geologische Einheiten der Germanischen Trias, des jurassischen schwäbischen Schichtstufenlandes, des kristallinen variszischen Grundgebirges und vereinzelt kleineren Einheiten, wie z. B. den Heidelberger Granit oder den Basalt des Katzenbuckels (vgl. Abb. 2.2). Beim Austritt des Neckars in die Rheinebene hat sich ein bis zu 4 000 m mächtiger Schwemmfächer gebildet.

Ausräumung und Schuttlieferung waren im Neckargebiet beachtlich und erstreckten sich über lange Zeit. Obwohl der Schwemmfächer weit nach Süden reicht, floß der Neckar zeitweise längs der Bergstraße nach Norden. Bereits *Mangold (1892)* erkannte aufgrund von Flußschlingen mit engen Krümmungsradien und Geröllfracht, daß der Neckar noch am Ende der Würm-Eiszeit erst bei Trebur WNW von Darmstadt in den Rhein mündete.

2.2 Der Heidelberger Neckarschwemmfächer

2.2.1 Geschichte der Erforschung

Bereits *Mangold (1892)* verfaßte erste Abhandlungen über *Die Älteren Neckarbetten in der Rheinebene*. Ältere Bohrungen, die mehr als 100 m Teufe erreichten sind nur sehr wenige bekannt. Erst die Erdölexploration hat in den Anfängen des 20. Jahrhunderts das Interesse auf die Grabenfüllungen gelenkt (z. B. auf das Erdölgebiet bei Pechelbronn). Auf Anregung des damaligen Leiters vom Geologischen Institut der Universität Heidelberg, Herrn Prof. Salomon (siehe Abbildung 2.3, rechts), wurde in den Jahren 1913 bis 1918 im Stadtgebiet Heidelberg eine 1022 m tiefe Bohrung niedergebracht, die tatsächlich, wie von ihm vorhergesagt, Thermalwasser förderte.

Im Jahre 1927 faßte Prof. Salomon in seiner Veröffentlichung über die Erbohrung der Heidelberger Radium-Sol-Therme und ihrer geologischen Verhältnisse (*Salomon, 1927*) die neuen wissenschaftlichen Erkenntnisse zusammen (siehe Abbildung 2.3). Die von ihm erstellte und interpretierte Stratigraphie der Bohrung wurde von *Bartz (1951)* nochmals überarbeitet und mit neueren Ergebnissen in die Stratigraphie der Grabenfüllungen des Oberrheingrabens eingehängt.



Abb. 2.3: Titelblatt der Originalveröffentlichung über die Erbohrung der Heidelberger Radium-Sol-Therme und ihrer geologischen Verhältnisse von *Salomon* (1927) und Portrait des Autors (rechts).

Seit dieser Zeit sind eine große Zahl an Veröffentlichungen über Studien zur Sedimentation der Neckarschwemmfächer-Sedimente erschienen (e. g. *Bartz*, 1951; *Fezer*, 1998). Unterstützt durch eine Vielzahl von Bohrungen, die von den Stadtwerken Heidelberg durchgeführt wurden, konnten die obersten 300 m des Heidelberger Neckarschwemmfächers räumlich repräsentativ untersucht werden. Prof. *Fezer* stellte eine auffällige Strukturähnlichkeit der Abfolge von feineren und gröberen Horizonten zur Abfolge von stabilen Sauerstoff-Isotopenprofilen von marinen Sedimenten fest (siehe hierzu *Fezer* (1998) und eigene Ergebnisse in Kapitel 4.1.2). Diese Interpretation wird mangels absoluter Datierungsverfahren stark angezweifelt. ^{14}C -Datierungen der obersten Schichten bis in eine Tiefe von 10 m (*Löscher*, 1978) und rezente Subsidenzraten-Messungen ergaben ein Absinken der Grabenscholle von ca. $0,7 \text{ mm a}^{-1}$ (*Zippelt & Mälzer*, 1981) und bestätigen die klimatische Interpretation in den oberen Bereichen. Unterhalb der Reichweite der ^{14}C -Datierung gibt es noch kein Verfahren zur absoluten

Altersbestimmung des Zeitpunktes der Sedimentation.

2.2.2 Formale Beschreibung des Sedimentationsraumes eines Schwemmfächers

Ein Schwemmfächer ist ein sehr komplexes Sedimentationssystem. Die gleichmäßige Absenkung der Grabenscholle und ein Fluß, der kontinuierlich diese Subsidenz durch Sedimentation ausgleicht, entsprechen nicht dem realen Sedimentationsprozeß. Insbesondere die Sedimentation ist kein kontinuierlicher Prozeß, sondern wird sowohl durch die Verfügbarkeit des Transportmediums Wasser, als auch durch singuläre Ereignisse, wie z.B. tektonische Ereignisse kontrolliert. Auch Erosionsprozesse sind bei Hochwasserereignissen durchaus denkbar. In diesem Abschnitt wird der formale mathematische Zusammenhang zwischen Subsidenz und Sedimentation hergeleitet.

Die Subsidenzrate $\sigma(x,y,t)$ kann wie folgt beschrieben werden:

$$\sigma(x, y, t) = \frac{dz}{dt} \quad (2.1)$$

x und y sind die Koordinaten der Oberfläche (GOK), z die vertikale Komponente, und t die zeitliche Abhängigkeit der Subsidenzrate. Während eines Zeitintervalls ΔT senkt sich dann die Grabenscholle um $Z(x,y,T)$ mit

$$Z(x, y, T) = \int_0^T \sigma(x, y, t) dt. \quad (2.2)$$

Entsprechend läßt sich die Sedimentationsrate $\sigma^*(x, y, t)$ beschreiben:

$$\sigma^*(x, y, t) = \frac{dz^*}{dt} \quad Z^*(x, y, T) = \int_0^T \sigma^*(x, y, t) dt \quad (2.3)$$

Bei zeitlich konstanter Subsidenz- und Sedimentationsrate ergibt sich eine lineare Tiefe-Alters-Beziehung ($Z^{(*)}(x, y, T) = \sigma^{(*)}(x, y)_{const} \cdot T$). Erosionsereignisse werden durch negative Werte von $\sigma^*(x, y, t)$ beschrieben. Das Referenzniveau ist die heutige Oberfläche (GOK). Bei einem Überwiegen der Subsidenz gegenüber der Sedimentation bildet sich im Mündungsbereich ein Wasserfall. Im umgekehrten Fall - bei einer stärkeren Sedimentation staut sich der Fluß an der Mündung durch abgelagertes Sedimentmaterial auf. Da keiner der beiden Fälle im Mündungsbereich des Heidelberger Neckarschwemmfächers beobachtet wird, ist die Subsidenz $Z(x,y,T)$ im Mittel gleich der Netto-Sedimentation $Z^*(x,y,T)$.

$$Z(x, y, T) = Z^*(x, y, T) \quad \int_0^T \sigma(x, y, t) dt = \int_0^T \sigma^*(x, y, t) dt \quad (2.4)$$

Damit ist das Sedimentationssystem Heidelberger Neckarschwemmfächer allgemeingültig beschrieben. Aufbauend auf diese allgemeinen Zusammenhänge können vereinfachende Modelle und Szenarien für σ und σ^* entworfen werden.

In Abbildung 2.4 sind vier mögliche Sedimentations-Szenarien dargestellt. In Abbildung 2.4a) wird eine gleichmäßige Subsidenzrate angenommen, die durch eine kontinuierlich gleichmäßige Sedimentation ausgeglichen wird. Dieses sehr einfache Modell wird von *Fezer* (1998) als Grundlage für die von ihm vorgeschlagene klimatische Interpretation der Profile verwendet.

Im zweiten Modell wird keine gleichmäßige Subsidenzrate angenommen. Der Fall, daß es durch tektonische Ereignisse zu einem abrupten Abrutschen der Grabenscholle kommt, ist durchaus denkbar. Dies führt zu einer verstärkten Sedimentation.

Das dritte Modell bezieht die Verfügbarkeit des Transportmediums in das Sedimentationsmodell mit ein. Die Sedimentationsrate ist sehr stark abhängig vom transportierenden Medium. Dabei müssen vor allem Hochwasserereignisse betrachtet werden. Das Wasser ist dabei nicht nur für den Antransport des Materials verantwortlich, sondern kann auch für die Erosion von bereits deponiertem Material verantwortlich sein. Dies ist im vierten Modell durch die negativen Sedimentationsraten dargestellt.

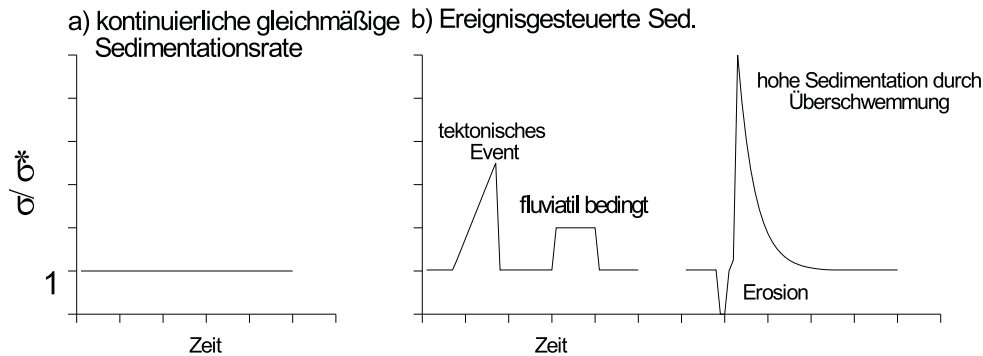


Abb. 2.4: Es sind vier Modelle für das Sedimentations-System eines Schwemmfächers dargestellt. Bei a) handelt es sich um den einfachsten Fall - die gleichmäßige Subsidenz wird durch kontinuierliche Sedimentation ausgeglichen. Man erhält eine lineare Tiefe-Alters-Beziehung. Bei b) sind drei ereignisgesteuerte Sedimentations-Szenarien dargestellt. Das Abrutschen einer Grabenscholle führt zu einer diskontinuierlichen Sedimentation und zu einer stufenförmigen Tiefe-Alters-Beziehung. Die Sedimentation kann insbesondere durch die Verfügbarkeit des transportierenden Mediums gesteuert sein (fluviatil bedingt). Die Möglichkeit, daß Sedimentationsraten negative Werte annehmen (Erosion), besteht beispielsweise bei Hochwasserereignissen.

2.2.3 Hydrologie des Heidelberger Neckarschwemmfächers

Die grundwasserführenden quartären und tertiären Lockergesteine im Oberrheingraben des Rhein-Neckar-Raumes gliedern sich rechts- und linksrheinisch in folgende Einheiten (siehe auch Abbildung 2.5):

Der *Obere Grundwasserleiter* (OGWL) besteht vorwiegend aus sandigen Kiesen und kiesigen Sanden, wobei der Kiesanteil nach W geringer wird. Die Mächtigkeit des OGWL steigt von W nach E an und nimmt auf das *Heidelberger Loch*¹ hin zu. Dort erreicht er mit beinahe 100 m Mächtigkeit den Höchstwert. Im größten Teil des rechtsrheinischen Gebietes ist der OGWL 25-50 m mächtig, während er linksrheinisch auf 20-25 m und teilweise unter 10 m abnimmt.

Der *Obere Zwischenhorizont* trennt über weite Strecken den OGWL vom Mittleren Grundwasserleiter (MGWL). Er ist maximal etwa 35 m, meist jedoch 10-20 m mächtig. Im S und NE des Rhein-Neckar-Gebietes fehlt der Obere Zwischenhorizont auf großen

¹Da sich im Bereich Heidelberg der Rheingraben besonders stark abgesenkt hat, spricht man hier vom *Heidelberger Loch*.

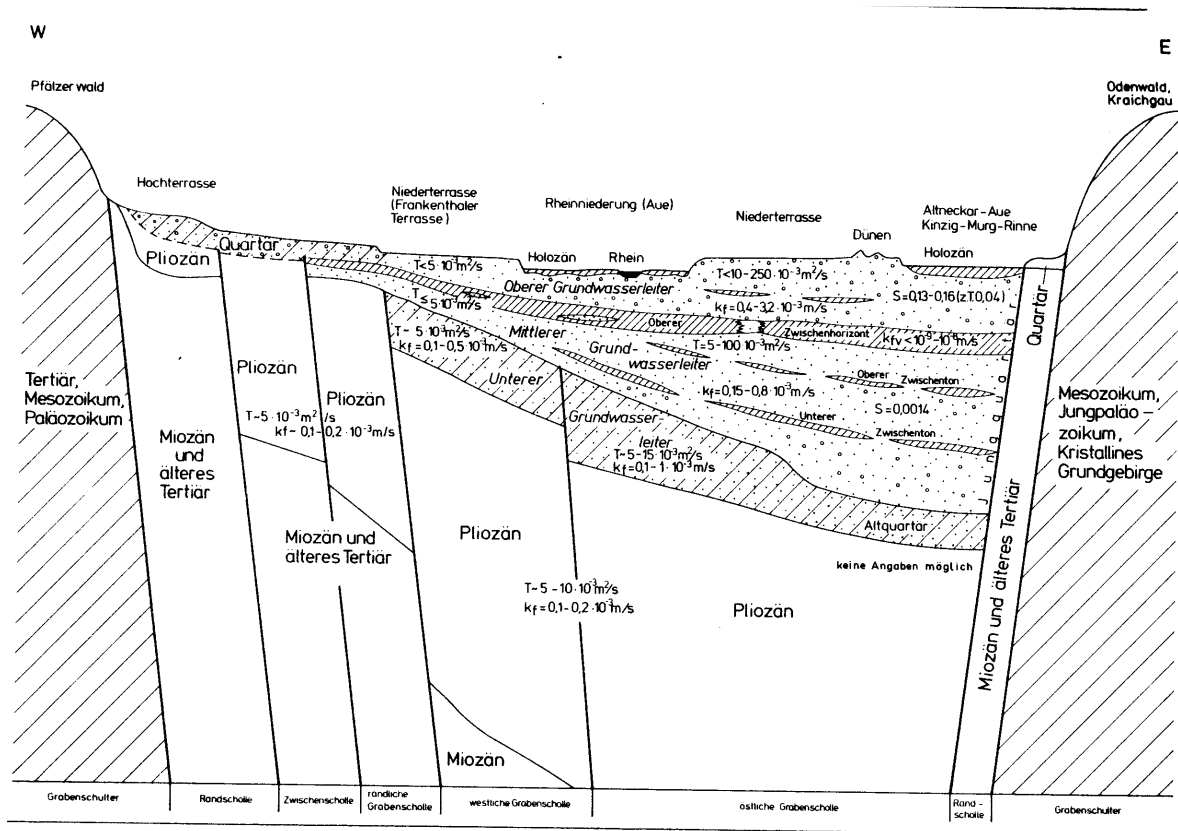


Abb. 2.5: Hydrologisches Profil mit hydraulischen Kennwerten der Grundwasserleiter des Heidelberger Neckarschwemmfächers, aus der hydrologischen Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung durch den Heidelberger Neckarschwemmfächer Rhein-Neckar-Raum (1987).

Flächen, im W streicht er zur Oberfläche hin aus. In einigen Bereichen besteht der Obere Zwischenhorizont aus Sanden und Schluffen mit erhöhter Durchlässigkeit, hier spricht man von sog. hydraulischen Fenstern, mit enger hydraulischer Verbindung zwischen OGWL und MGWL. Bereichsweise bildet der OGWL und der MGWL ein zusammenhängendes Grundwasserstockwerk.

Der *Mittlere Grundwasserleiter* (MGWL) umfaßt die unteren jungquartären Schichten zwischen der Sohlfläche des Oberen Zwischenhorizonts und der Oberfläche des Unterer Grundwasserleiters (UGWL). Es besteht, wie zuvor beschrieben, hydraulische Verbindung zum OGWL, aber auch zum UGWL, wo dieser vorwiegend kiesig-sandig ausgebildet ist. Westlich der Ausstrichzone des oberen Tons im linksrheinischen Gebiet bilden der MGWL und der UGWL großräumig eine hydraulische Einheit. Die Mächtig-

keit des MGWL nimmt von W nach E von 50 m auf 150 m zu, das Maximum erreicht er mit etwa 190 m im *Heidelberger Loch*.

Der *Untere Grundwasserleiter* (UGWL) besteht überwiegend aus einer Wechselfolge von Tonen, Schluffen und Sanden des Altquartärs. Seine Mächtigkeit beträgt im allgemeinen etwa 80 bis 120 m.

Für die Grundwassernutzung kommen die drei Stockwerke des quartären und, insbesondere linksrheinisch, auch der darunter liegende pliozäne Grundwasserleiter in Betracht.

Kapitel 3

Methodische Grundlagen und Analytik

3.1 Physikalische Grundlagen des radioaktiven Zerfalls

Die Zerfallsrate eines radioaktiven Nuklids mit einem stabilen Tochternuklid ist zu einem beliebigen Zeitpunkt t proportional der Anzahl an Mutteratomen. Die Proportionalitätskonstante λ wird Zerfallskonstante genannt. Formal läßt sich dieser Zusammenhang als Differentialgleichung darstellen:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N \quad (3.1)$$

Die Lösung dieser gewöhnlichen Differentialgleichung 1. Ordnung führt zur exponentiellen Schreibweise des radioaktiven Zerfallsgesetzes:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (3.2)$$

Bei den natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen zerfällt die Tochter ebenfalls (vgl. Abbildung 3.1). Die Zerfallsrate der Tochter ergibt sich dann aus der Differenz zwischen ihrer Produktionsrate durch Zerfall des Mutternuklids und der eigenen Zerfallsrate:

$$-\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_1 - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (3.3)$$

In einem für einige Millionen Jahre bezüglich der Glieder der natürlichen Zerfallsreihen geschlossenen System stellt sich ein Zustand von säkularem radioaktiven Gleichgewicht ein, so daß die Zerfallsrate (oder Aktivität) jedes Nuklids gleich derjenigen des Mutternuklids ist.

$$\text{Aktivität} = \lambda_0 \cdot N_0 = \lambda_1 \cdot N_1 = \lambda_2 \cdot N_2 = \dots = \lambda_n \cdot N_n \quad (3.4)$$

Die Häufigkeit jedes Nuklids ist direkt proportional zu seiner Halbwertszeit (d. h. umgekehrt proportional seiner Zerfallskonstanten). Die Aktivitätsverhältnisse aller Glieder einer Zerfallsreihe sind im säkularen Gleichgewicht eins.

Durch Fraktionierung (d. h. durch Akkumulation- und Verlustprozesse) einzelner Glieder einer Zerfallsreihe, kann es zur Störung des säkularen Gleichgewichtszustandes kommen. Das hat zur Folge, daß die Aktivitätsverhältnisse aufeinanderfolgender Glieder von eins abweichen. Diese Ungleichgewichtszustände streben nach der Schließung des Systems mit der Zeit wieder einem Gleichgewichtswert zu. Dabei zerfällt die Überschuß-Aktivität (entsprechend wächst die Defizit-Aktivität) gemäß dem radioaktiven Zerfallsgesetz (siehe Formel 3.2). Diese zeitliche Abhängigkeit nutzen viele Anwendungen in der Geochronologie (*Ivanovich et al.*, 1992). Bei der Datierung von natürlichen Karbonaten, Manganknollen und Meeressedimenten haben sich Ungleichgewichtsmethoden bei der Datierung etabliert (*Bollhöfer*, 1996, *Frank*, 1997, *Strobl*, 1994). Bisher gab es jedoch noch keine Anwendung zur Datierung terrestrischer fluviatil-klastischer Sedimente.

3.2 Geochemie von Uran und Thorium

Die drei in der Natur vorkommenden radioaktiven Zerfallsreihen werden nach ihren Ausgangs-Isotopen ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th benannt. In unverwitterten Gesteinen findet der radioaktive Zerfall der Mutternuklide und die Produktion durch den Zerfall der

Töchter unter Bedingungen eines geschlossenen Systems statt (Plater *et al.*, 1992) - es herrscht (ausreichend hohes Alter vorausgesetzt) säkulares radioaktives Gleichgewicht. Physiko-chemische Verwitterungsprozesse an der Erdoberfläche führen zu radioaktiven Ungleichgewichten in den natürlichen Zerfallsreihen sowohl im Ausgangsgestein, als auch in den sich daraus bildenden Sedimenten und den in Kontakt stehenden Fluiden. Für Prozesse im Altersbereich bis 300 ka bietet sich in der ^{238}U -Zerfallsreihe die Betrachtung der Ungleichgewichtszustände zwischen den Nukliden ^{238}U , ^{234}U und ^{230}Th an (vgl. Abbildung 3.1 und Tabelle 3.1).

	Zerfallskonstante [a^{-1}]	Halbwertszeit [a]
^{230}Th	$9,195 \cdot 10^{-6}$	75 383
^{232}Th	$4,9475 \cdot 10^{-11}$	$14,01 \cdot 10^9$
^{234}U	$2,835 \cdot 10^{-6}$	244 496
^{235}U	$9,8485 \cdot 10^{-10}$	$0,704 \cdot 10^9$
^{238}U	$1,55125 \cdot 10^{-10}$	$4,47 \cdot 10^9$
^{231}Pa	$2,133 \cdot 10^{-5}$	32 250

Tab. 3.1: Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten der langlebigeren Glieder der natürlichen Zerfallsreihen.

Thorium (einschließlich radiogenes ^{230}Th) ist extrem unlöslich in den meisten natürlichen Fluiden bei niedrigen Temperaturen (Langmuir & Herman, 1980). Beim Kontakt mit wässrigen Fluiden bleibt es fest an das detritische Material gebunden, hat also zunächst die Aktivität des primären Ausgangsmaterials. Die Mobilität von Uran ist sehr stark von den lokalen Redox-Bedingungen abhängig (Ivanovich *et al.*, 1991; Osmond & Ivanovich, 1992; Shaw *et al.*, 1994). Bei oxidierenden Verhältnissen ist Uran in natürlichen Fluiden außerordentlich gut löslich und wird in der sechswertigen Form als Uranylkomplex $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ transportiert (Langmuir, 1978; Borole *et al.*, 1982; Zielinski *et al.*, 1987; Palmer & Edmond, 1993).

Ein weiterer Prozeß, der zur Bildung von Ungleichgewichtszuständen in oberflächennahen Bereichen in der ^{238}U -Zerfallsreihe führt, ist die bevorzugte Auslaugung des ^{234}U gegenüber der Mutter ^{238}U . Der hierfür verantwortliche Prozeß ist der α -Recoil-Effekt. Dabei kann das durch radioaktiven Zerfall gebildete ^{234}U aufgrund des Gitterschadens durch den Rückstoßimpuls des α -Zerfalls bevorzugt oxidiert und gelöst werden (Cherdyntsev, 1955; Osmond & Cowart, 1976). Aus diesem Grund herrscht in natürli-

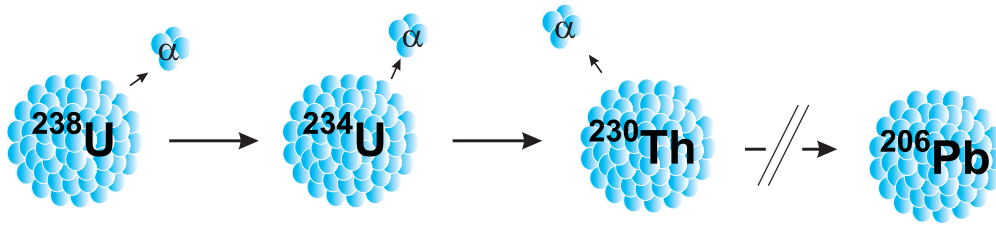


Abb. 3.1: Zerfallsschema der natürlichen ^{238}U -Zerfallsreihe mit den beiden langlebigeren Zwischengliedern ^{234}U und ^{230}Th und dem stabilen Endglied ^{206}Pb .

chen Aquiferen und in den Ozeanen ein Aktivitätsüberschuß an ^{234}U gegenüber ^{238}U (z. B. *Andrews & Kay*, 1982; *Banner et al.*, 1990). Das Aktivitätsverhältnis der beiden Uran-Isotope wird für gewöhnlich in δ -Notation angegeben:

$$\delta^{234}\text{U}[\text{‰}] = \left[\frac{a(^{234}\text{U})}{a(^{238}\text{U})} - 1 \right] \cdot 1000 \quad (3.5)$$

3.3 Das Uran-Thorium-Blei-System

Uran, Thorium und Blei sind als Spurenelemente in nahezu jedem irdischen Gestein vorhanden. Aufgrund der großen Ionenradien werden sie den inkompatiblen Elementen zugeordnet, sie reichern sich also bei magmatischen Prozessen in Restschmelzen an. Die Besonderheit des Uran-Thorium-Blei-Systems liegt in den speziellen kernphysikalischen Beziehungen. Alle natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen, die heute auf der Erde nachweisbar sind (also noch nicht aufgrund zu geringer Halbwertszeiten ausgestorben sind) gehen von Uran- und Thorium-Isotopen aus und enden über mehr oder weniger langlebige Zwischenprodukte in stabilen Blei-Isotopen (siehe Abbildung 3.2). Diese Konstellation ist einmalig unter den isotopengeologisch relevanten radioaktiven Mutter-Tochter-Systemen.

Die Erde hat bei ihrer Entstehung eine bestimmte Menge Blei mit einer kosmischen Isotopenverteilung ererbt und in ihre kondensierende Materie integriert (Urblei oder primordiales Blei, vgl. Tabelle 3.2). In jedem irdischen Gestein oder Mineral mit einem signifikanten Bleigehalt ist daher immer ein gewisser Anteil dieses primordialen Bleis vorhanden. Neben den drei Blei-Isotopen (^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb), die in ihrer Häufig-

keit durch irdischen Uran- und Thorium-Zerfall beeinflusst werden, existiert ein weiteres stabiles Isotop ^{204}Pb , das nicht Endglied einer natürlichen Zerfallsreihe ist. Seine Häufigkeit gibt daher Auskunft über den Anteil an primordiales Blei und erlaubt die Normierung des Radiogenblei-Zuwachses. In Abbildung 3.2 sind die verschiedenen Komponenten, die zur Isotopenzusammensetzung des Bleis beitragen schematisch dargestellt.

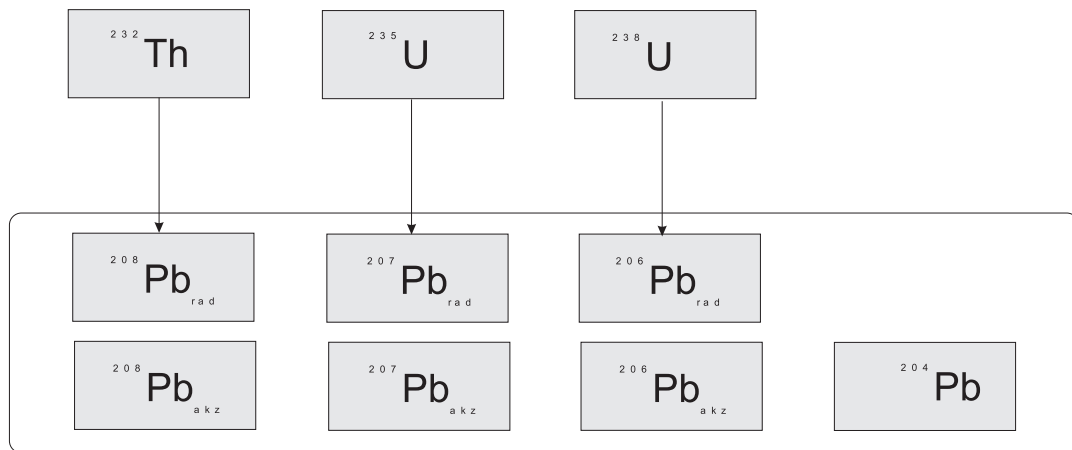


Abb. 3.2: Schematische Darstellung der Beziehungen im Element-System Uran-Thorium-Blei. Dem akzessorischen Blei, welches sich aus einem primordialen Anteil und einem durch den Uran- und Thorium-Zerfall gebildeten zusammensetzt, wird eine in situ gebildete radio-gene Bleikomponente hinzugefügt.

Ausgehend von der primordialen Blei-Isotopensignatur versuchen verschiedene globale Entwicklungsmodelle den radiogenen Bleizu-wachs über die Zeit zu beschreiben. Das Holmes-Houtermans-Modell ist ein einfacher einstufiger Entwicklungsansatz unter konstanten Milieubedingungen. In den folgenden Beziehungen (Gleichung 3.6 bis 3.8) wird die heute übliche Nomenklatur im Uran-Thorium-Bleisystem eingeführt:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \alpha = \alpha_0 + \mu \cdot (e^{\lambda_{238} \cdot T_{\text{Erde}}} - e^{\lambda_{238} \cdot t}), \mu = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{heute}} \quad (3.6)$$

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = \beta = \beta_0 + \mu \cdot \epsilon \cdot (e^{\lambda_{235} \cdot T_{\text{Erde}}} - e^{\lambda_{235} \cdot t}), \epsilon = \left(\frac{^{235}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{heute}} \quad (3.7)$$

$$\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = \gamma = \gamma_0 + \mu \cdot \chi \cdot (e^{\lambda_{232} \cdot T_{\text{Erde}}} - e^{\lambda_{232} \cdot t}), \chi = \left(\frac{{}^{232}\text{Th}}{{}^{238}\text{U}}\right)_{\text{heute}} \quad (3.8)$$

Die primordiale Blei-Isotopie ist in Tabelle 3.2 dargestellt. In Abbildung 3.3 ist die Blei-Isotopenentwicklung mit unterschiedlichen Milieu-Indizes dargestellt. Ausgehend von dem Holmes-Houtermans-Modell wurden modifizierte Modelle entwickelt, die mehrere Entwicklungsphasen und Milieuveränderungen berücksichtigen (*Holmes*, 1946; *Houtermans*, 1946).

α_0	9,307	<i>Tatsumoto et al.</i> , 1973
β_0	10,294	<i>Tatsumoto et al.</i> , 1973
γ_0	29,476	<i>Tatsumoto et al.</i> , 1973

Tab. 3.2: Primordiale Bleizusammensetzung nach *Tatsumoto et al.* (1973).

Radiogene Blei-Isotope werden innerhalb der Gesteine und Minerale durch radioaktiven Zerfall der natürlichen, instabilen Nuklide des Urans und Thoriums dem bei der Gesteins- oder Mineralbildung aus der Vorgeschichte der Gesteinsquellen übernommenen akzessorischen Blei hinzugefügt. Die Produktion wird hierbei durch das Gesetz des radioaktiven Zerfalls beschrieben:

$${}^{206}\text{Pb}_{\text{heute}} = {}^{206}\text{Pb}_{\text{akzessorisch}} + {}^{238}\text{U} (e^{\lambda_{238} \cdot t} - 1) \quad (3.9)$$

$${}^{207}\text{Pb}_{\text{heute}} = {}^{207}\text{Pb}_{\text{akzessorisch}} + {}^{235}\text{U} (e^{\lambda_{235} \cdot t} - 1) \quad (3.10)$$

$${}^{208}\text{Pb}_{\text{heute}} = {}^{208}\text{Pb}_{\text{akzessorisch}} + {}^{232}\text{Th} (e^{\lambda_{232} \cdot t} - 1) \quad (3.11)$$

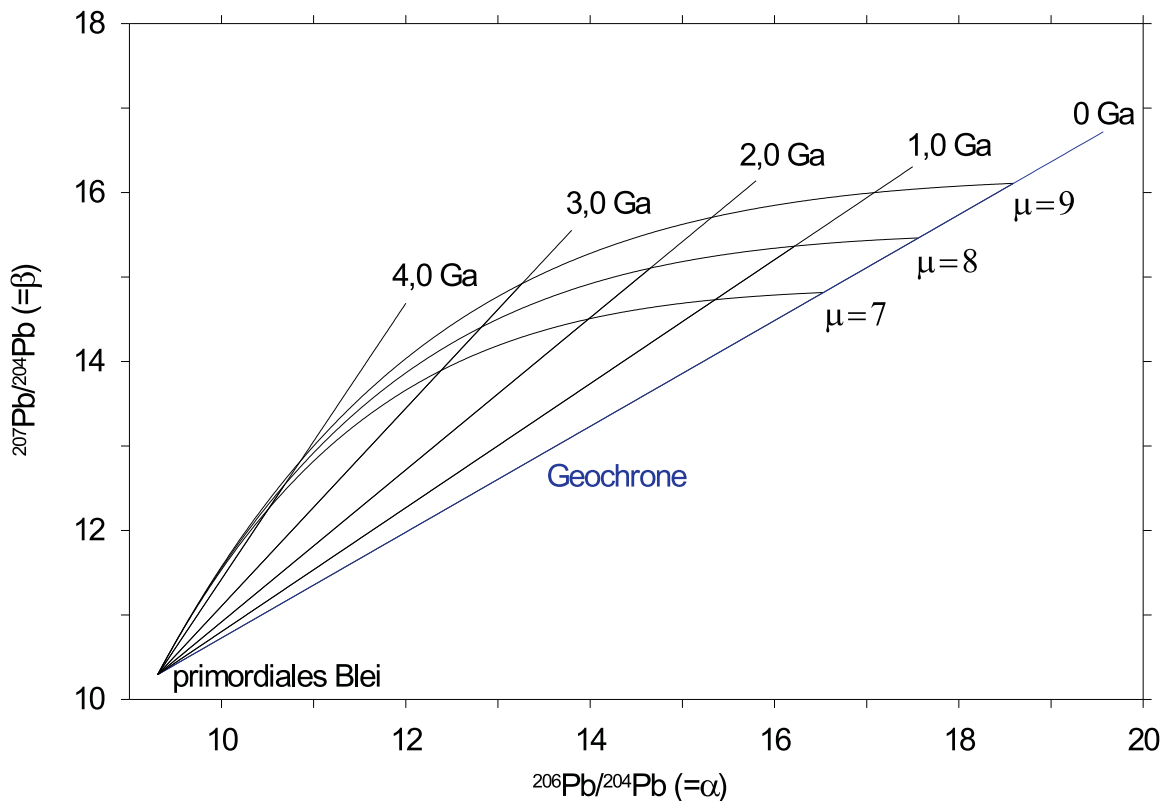


Abb. 3.3: Darstellung von drei Blei-Entwicklungslinien mit unterschiedlichen chemischen Milieu-Indizes, und Isochronen im (α, β) -Diagramm, berechnet nach dem Holmes-Houtermans-Modell (nach Kober, 1983, verändert).

3.4 Thermionen-Massenspektrometrie

3.4.1 Allgemeine Grundlagen der Massenspektrometrie

Für die Analyse von Elementen und Isotopensystemen werden hochpräzise Massenspektrometer verwendet. Das Prinzip hierbei ist einfach: die aus einer speziellen Ionenquelle austretenden ionisierten Teilchen werden beschleunigt und durch elektromagnetische Felder massen- und ladungsspezifisch getrennt. Ein Auffängersystem mit integrierter Zähl- und Auswertungs-elektronik sorgt für die Verarbeitung der Signale. Die Apparaturen befinden sich unter Hochvakuum, um den Signaluntergrund möglichst gering zu halten und unerwünschte Streuungen der Ionen an Fremdatomen zu vermindern.

3.4.2 Die Massenspektrometer-Systeme MAT26x von Finnigan

Die Reihe der Feststoffmassenspektrometer mit thermischer Ionisierungseinheit wurde bei MAT (Meß- und Analysetechnik) im Jahre 1977 mit dem MAT260 begonnen. Seither sind im Jahre 1981 das MAT261, mit dem ersten Multi-Element- und Multi-Collector-System und 1989 als konsequente Weiterentwicklung das MAT262 auf den Markt gekommen (Abbildung 3.4).

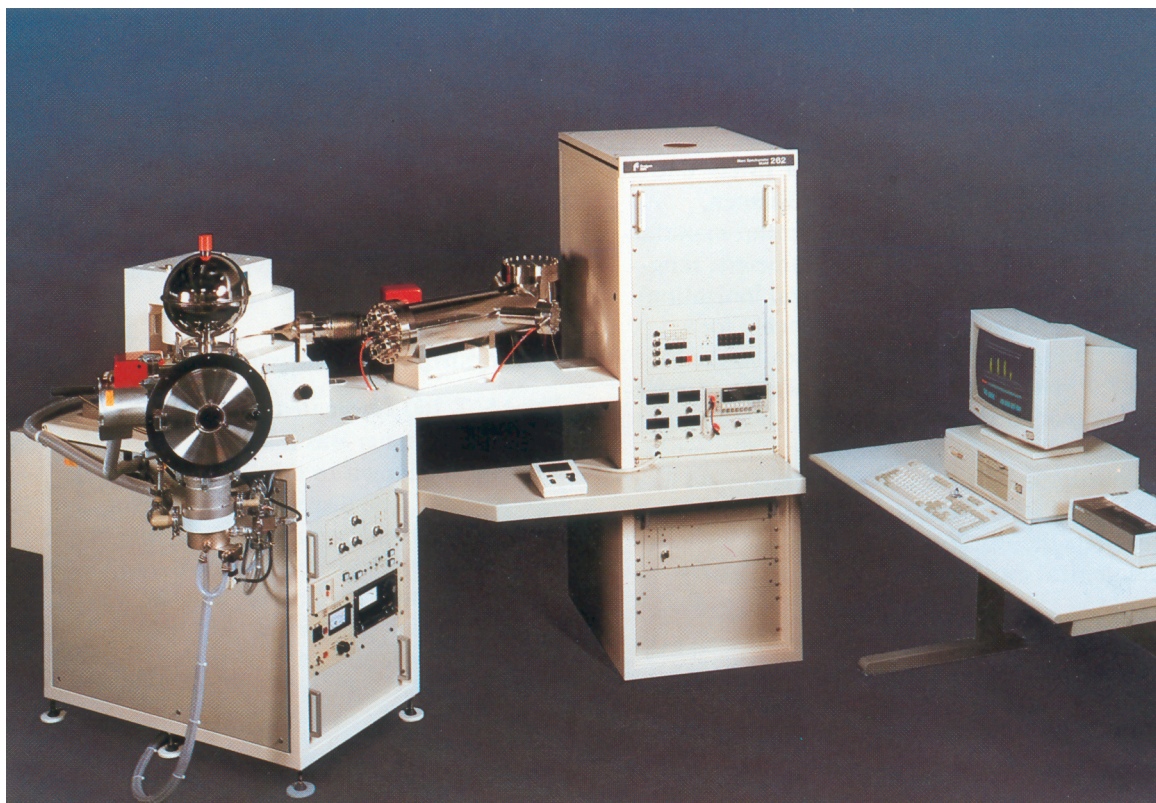


Abb. 3.4: Das Finnigan MAT262 Thermionen-Massenspektrometer.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Messungen der Uran- und Thorium-Isotope am MAT262 der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Institut für Umweltphysik durchgeführt. Für die Blei-Isotopenstudie stand das MAT261 im Laboratorium für Geochronologie der Universität Heidelberg zur Verfügung.

3.4.3 Das Finnigan MAT262 (U/Th)

In diesem Abschnitt wird das MAT262 und seine spezifische Konfiguration zusammenfassend vorgestellt. Spezielle Aspekte zum Aufbau und Inbetriebnahme dieser Maschine sind den Arbeiten von *Bollhöfer* (1996) und *Frank* (1997) zu entnehmen. In Abbildung 3.5 ist der Aufbau nochmals schematisch dargestellt.

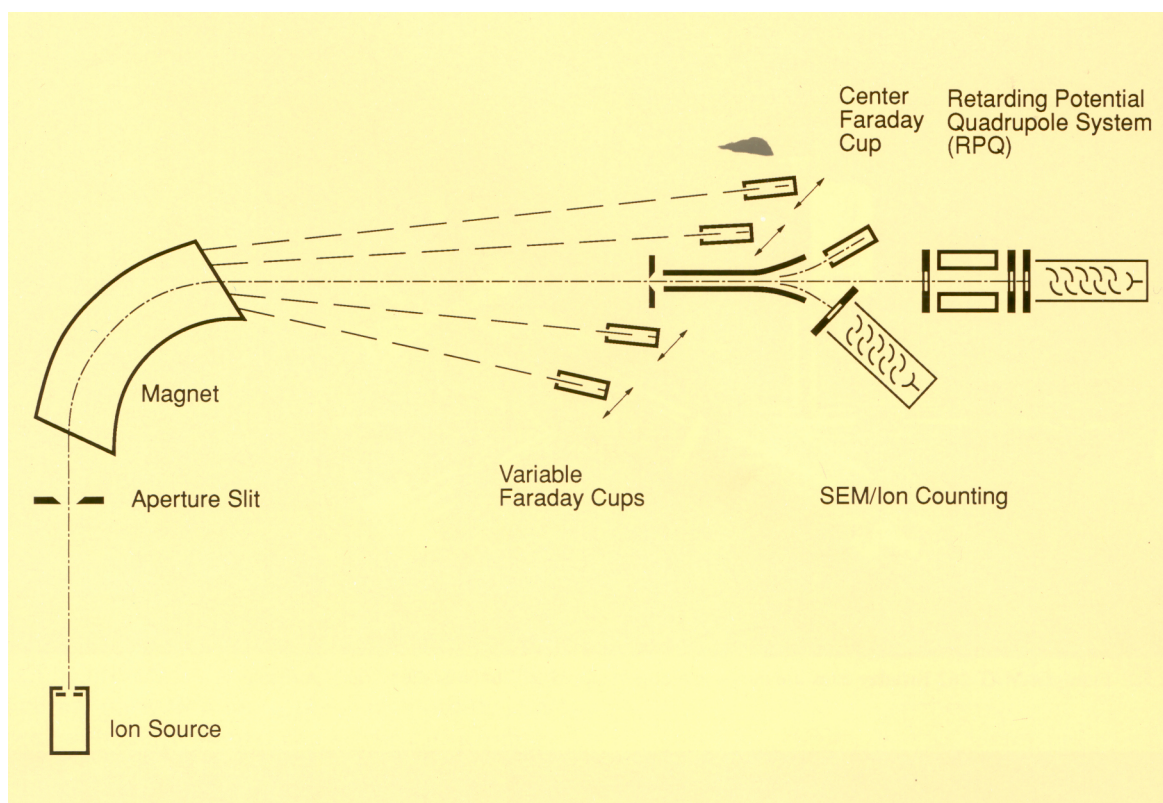


Abb. 3.5: Schematischer Aufbau des MAT262-Massenspektrometers. Ausgehend von der Ionquelle werden die beschleunigten Ionen durch ein Blendensystem fokussiert und in einem Magnetfeld ladungs- und massenspezifisch getrennt. Die Detektion der Ionenströme erfolgt entweder mit Faraday-Cups oder mit Sekundärelektronenvervielfachern.

Nach einer chemischen Separationsprozedur, auf die in Abschnitt 3.5.2 näher eingegangen wird, werden die Proben in Nitratform auf einen Rheniumdraht (Filament) aufgebracht und durch einen elektrischen Strom erhitzt. Dadurch verdampfen die Atome ab einer elementspezifischen Temperatur (siehe Tabelle 3.3).

Mit einem zweiten Rheniumdraht (Doppelfilamenttechnik) werden die Atome ioni-

Element	Atomzahl	Elektronenaus- trittsarbeit (eV)	Ionisierungs- energie (eV)	Schmelzpunkt (°C)
Re	75	4,96 - 5,75	7,88	3 180
Th	90	3,4 - 3,73	6,08	1 750
Pa	91		5,89	1 572
U	92	3,63 - 3,9	6,05 - 6,19	1 132,3 - 1 135

Tab. 3.3: Spezifische Kenngrößen von Rhenium, Thorium und Uran (aus *Chen et al.* (1992) und *Lide* (1995)).

siert. Hierdurch wird eine Erhöhung der Ionisierungswahrscheinlichkeit β (s. u.) erreicht, da die Ionisation mit steigender Temperatur zunehmend in der Gasphase erfolgt. Die Ionenausbeute kann über die Boltzmann-Statistik durch den Übergang der Saha-Langmuir-Gleichung (für niedrige Temperaturen beschreibt sie die Einbandtechnik und somit die Oberflächenionisation):

$$\beta = \frac{n_+}{n_0} = \left\{ 1 + \frac{g_0}{g_+} \cdot e^{\frac{(W-W_i)}{kT}} \right\}^{-1}$$

in die Eggert-Saha-Gleichung (für hohe Temperaturen)

$$\beta = \frac{n_+}{n_0} = g_i \cdot e^{-\frac{W_i}{2kT}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/4}}{n_0^{1/2} h^{3/2}} \cdot e^{\frac{(W-W_i)}{kT}} = 4,91 \cdot 10^{10} \frac{T^{3/4}}{n_0^{1/2}} \cdot e^{\frac{(W-W_i)}{kT}}$$

berechnet werden, mit:

g_0, g_+, g_i	statistische Gewichte der elektronischen Grundzustände von Atom bzw. Ion
n_+	Anzahl der ionisierten Atome
n_0	Teilchenzahldichte der evaporierten Atome
W	Elektronenaustrittsarbeit des Filamentmaterials (Rhenium)
W_i	Ionisierungsenergie des Elements
k	Boltzmann-Konstante: $k = 1,380658 \cdot 10^{-23}$ J/K.

Die Doppelfilamenttechnik ermöglicht ein kontrolliertes Abdampfen und Ionisieren der Probe. Die Ionenquelle und der gesamte Analysatorkreis befinden sich in einem Hochvakuum der Größenordnung 10^{-8} mbar welches durch eine Kombination von Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe und Kryopumpe zustandekommt. Das Probenkarussell kann mit maximal 13 Proben bestückt werden. Zum Wechseln des Probenmagazins wird die Ionenquelle durch ein Ventil vom Analysatorkreis getrennt und belüftet.

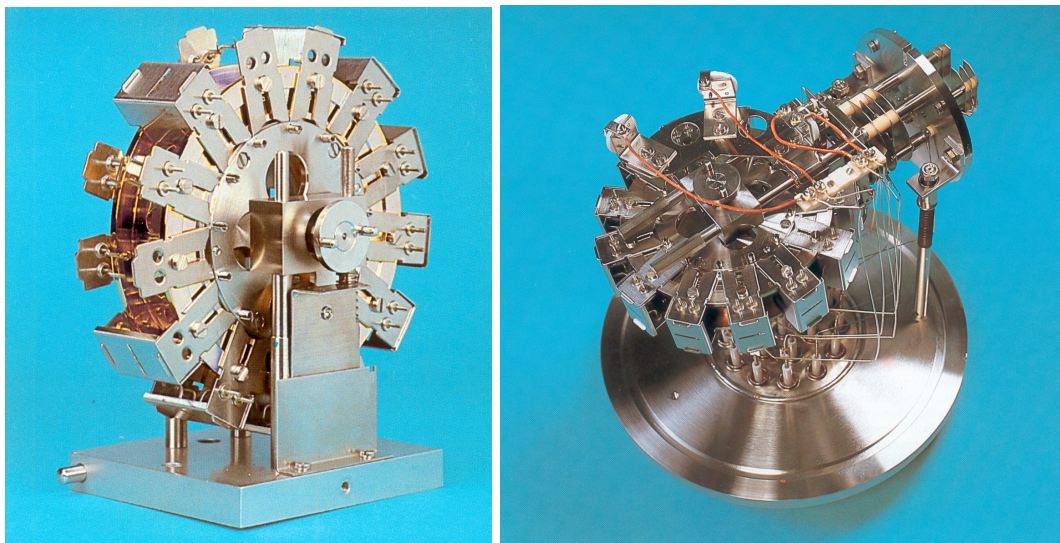


Abb. 3.6: Probenmagazin (links) und Ionenquelle (rechts) für 13 Proben (Finnigan MAT)

Die aus der Ionenquelle austretenden thermischen Ionen werden durch eine Hochspannung von 10 kV beschleunigt. Sie werden nach Passieren eines fokussierenden Linsensystems in einem wassergekühlten 90° Sektor-Magnetfeld mit 23 cm Radius und einer magnetischen Feldstärke bis zu 1 Tesla in Teilstrahlen gemäß ihrer spezifischen Ladung (q/m) getrennt.

Zum Nachweis der Ionenströme stehen beim MAT262 drei unterschiedliche Detektorsysteme zur Verfügung. Der Nachweis erfolgt für niedrige Ströme bis 10 mV über Sekundärelektronenvervielfacher (SEV), wobei hier die Möglichkeit besteht durch das Feld eines *Retarding Potential Quadrupole (RPQ)* die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen. Für Ströme über 10 mV stehen 7 Faraday-Cups zur Verfügung (ein fixierter und 6 frei positionierbare Cups). Die Ladungsströme fließen über einen Hochohmwiderstand ($10^{11}\Omega$) zur Erde ab. An diesem Widerstand wird mit einem Elektrometerverstärker der Spannungsabfall gemessen.

Für die Kalibration des Detektorsystems wird zunächst das elektronische Rauschen der Cups durch die Bestimmung der *Baseline* korrigiert. Um die Faraday-Cups untereinander zu eichen, wird an den Ausgängen der Cups ein artifizielles Signal angelegt, welches nach dem Durchlaufen der Verstärker auf den festen Faraday-Cup (Cup5) normiert wird (*Gain-Calibration*).

Die Regelung des Magnetfeldes zwischen 0 und 1 Tesla erfolgt über einen 16 bit Digital-Analog-Converter (2^{16} Kanäle). Über einen 10-bit DAC kann die Hochspannung um $\pm 0,5\%$ verändert werden. Der zu einer Hochspannung von 10 kV korrespondierende Referenz-HV-DAC-Wert beträgt 512. Mithilfe von Referenzmassen werden diese HV-DAC-Werte kalibriert (*Reference Mass Calibration*). Während einer Messung wird über die sog. *Peak-Center*-Routine dieser Wert neu ermittelt, um die sich zeitlich ändernde Systemdrift auszugleichen. Dieser neue Wert sollte bei 511 ± 15 liegen. Die eigentliche Anpassung dieses Wertes (Peak-Center) erfolgt über die Änderung der Hochspannung.

Für die Kalibration der Faraday-Cups mit den Sekundärelektronenvervielfachern (ICM *Ion Counting Method* und RPQ-*Retarding Potential Quadrupol*) muß ein Konversionsfaktor (*Yield-Faktor*) bestimmt werden. Der Faktor wird durch abwechselndes Messen eines Ionenstrahls auf dem festen Faraday-Cup und dem entsprechenden Multiplier bestimmt. Die Intensität sollte hierbei mindestens 5 mV (um ein stabiles Signal auf dem Faraday-Cup zu erhalten) und maximal 10 mV (um den SEV nicht zu beschädigen) betragen. Durch den hohen Verschleiß der Dynoden der SEVs und die Drift der Maschine muß dieser Faktor auch während einer Messung in regelmäßigen Abständen neu bestimmt werden. Während der Uran-Messung kann die zeitliche Drift des Konversionsfaktors anhand des natürlichen $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Isotopenverhältnisses ($7,2527 \cdot 10^{-3}$) überprüft werden. Dadurch besteht auch die Möglichkeit, nach der Messung alle Cup/SEV-Verhältnisse auf den natürlichen Uran-Wert zu normieren (*Yield-Korrektur*). Thorium hat kein natürliches Referenzverhältnis auf das normiert werden kann. Hier muß der vom Spektrometer bestimmte Konversionsfaktor übernommen werden.

Am MAT262 besteht die Möglichkeit Isotopenverhältnisse sowohl im statischen Modus (gleichzeitige Messung der Isotope auf unterschiedlichen Detektoren), als auch im Peak Jump Modus (die einzelnen Isotope werden nacheinander auf die Detektoren gelenkt) zu messen. Der halbstatische Modus stellt eine Mischung der beiden Meßmodi dar. Gemessen werden mehrere *Blocks*, die jeweils aus 10 Einzelmessungen (*Scans*) auf den verschiedenen Massen bestehen. Im Anhang C.2 sind alle MAT-Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden dargestellt.

Die *Offline-Evaluation* bietet die Möglichkeit, die Daten nach der Messung noch einmal auszuwerten. Hierbei werden alle Einzelmeßwerte der Isotopenverhältnisse nochmals bestimmt, aufgetragen und sowohl Mittelwert, als auch Standardabweichung berechnet. Mithilfe einer statistischen Test-Prozedur (2σ -Test) können sog. *Outlier* erkannt und bei der Berechnung des Mittelwertes nicht weiter berücksichtigt werden.

Die Verfahren zur Eichung der Spike-Lösungen des $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ -Doppelspikes und des ^{229}Th -Spikes sind bei *Bollhöfer* (1996) und *Frank* (1997) beschrieben und wurden im Labor regelmäßig wiederholt (Eichstädter, pers. Mit.). Die aktuellen Konzentrationen und Background-Ratios der Spikelösungen sind ebenfalls im Anhang C.3 dargestellt.

3.4.4 Das Finnigan MAT261 (Pb)

Als Vorgängermodell des MAT262 ist der prinzipielle Aufbau des MAT261 nicht wesentlich verschieden. Die Faraday-Cups sind jedoch nicht beweglich. Bei *Kober* (1983) ist die Konfiguration ausführlich beschrieben. Hier soll lediglich auf Unterschiede zu den bereits am MAT262 erläuterten Abläufen bei der Messung eingegangen werden.

Die Pb-Isotopenanalysen werden mithilfe der Single-Filamenttechnik durchgeführt. Hierzu werden die ionenchromatographisch separierten Proben (das Verfahren ist in Abschnitt 3.5.2 beschrieben) auf ein zuvor ausgeglühtes Rheniumfilament aufgebracht. Zunächst wird mit einer Glaskapillaren kolloidales Silika-Gel in Suspension als feiner Film auf das Zentrum des Rhenium-Bandes aufgetragen (*Kober*, 1983). Anschließend kann das Bleisalz in einem Mikrotropfen (einige μl) Phosphorsäure (10%ig) aufgenommen und in das Silikagel eingebettet werden. Durch einen Filamentstrom wird das Silika-Gel getrocknet und der Heizfaden bis zur schwachen Rotglut erhitzt. Wenn die Proben nach dieser Prozedur noch Restfeuchtigkeit haben, ist es nötig sie vor der Messung im Ausheizgerät ca. 30 min auf Sub-Meßtemperatur auszuglühen, um eine Verunreinigung der Ionenquelle auf jeden Fall zu vermeiden.

Mithilfe einer genau festgelegten Heizprozedur (siehe Experimente im Anhang C.2) wurden die Proben in 20 min sukzessive auf Meßtemperatur (1200 °C) gebracht. Die Beibehaltung eines in allen Teilschritten festgelegten und einer bei allen Messungen genau befolgten Heizprozedur ist unbedingt nötig (wg. Diskriminierungsprozessen während einer Messung). Die eigentliche Messung wird erst nach optischer Temperaturkontrolle mithilfe eines Pyrometers und Fokussierung des Ionenstrahls gestartet.

Die Erfassung der Daten erfolgt im statischen Modus in 10 Blocks mit jeweils 10 Scans (vgl. Messungen der Uran- und Thorium-Isotope im Abschnitt 3.4.3 und Experimente im Anhang C.2).

Pb-Isotopenverhältnisse können massenspektrometrisch extrem genau gemessen werden. Aus diesem Grund müssen insbesondere Diskriminierungsprozesse während der Messung berücksichtigt werden. Die Fraktionierung wird mithilfe des Pb-Isotopenstandards (SRM981) als Referenz bestimmt. Hierzu wird der Isotopenstandard mit identischer Ladetechnik auf die Filamente gebracht. Es muß darauf geachtet werden, daß identische Heizprozeduren bei Probe- und Isotopenstandard-Analysen verwendet werden, um gleiches Fraktionierungsverhalten von Probe und Standard zu erreichen. Die Extrapolation der Regressionsgeraden der Isotopenverhältnisse zum Zeitpunkt des Meßbeginns ergibt die Abweichungen von den Soll-Werten nach *Catanzaro et al.* (1968). Die Standardmessungen am SRM981 belegen Diskriminierungsprozesse der Meßapparatur mit einem mittleren Diskriminierungsfaktor von $1,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ pro Masseneinheit gegenüber den *triple filament*-Messungen von *Catanzaro et al.* (1968) (siehe Abbildung 3.7). Alle Meßergebnisse wurden nach der *Off-Line*-Auswertung am Meß-PC mit diesem Wert korrigiert.

Datum	$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler
20.05.99	0,059138	0,000013	0,913589	0,000015	2,16170	0,000042
21.05.99	0,059222	0,000016	0,914656	0,000123	2,163803	0,000184
08.06.99	0,059100	0,000009	0,913851	0,000025	2,163181	0,000041
10.06.99	0,059154	0,000003	0,913445	0,000014	2,160406	0,000066
10.06.99	0,059156	0,000005	0,913355	0,000012	2,160130	0,000017
03.03.00	0,059138	0,000012	0,913437	0,000016	2,160624	0,000035
04.03.00	0,059178	0,000004	0,913879	0,000037	2,161322	0,000026
Mittelwert	0,059155	0,000009	0,913744	0,000035	2,161595	0,000059
<i>Catanzaro et al. (1968)</i>	0,059042	0,000037	0,91464	0,00033	2,1681	0,0008

Tab. 3.4: Messungen des Isotopenstandards SRM981 und Literaturvergleichswerte von *Catanzaro et al.* (1968).

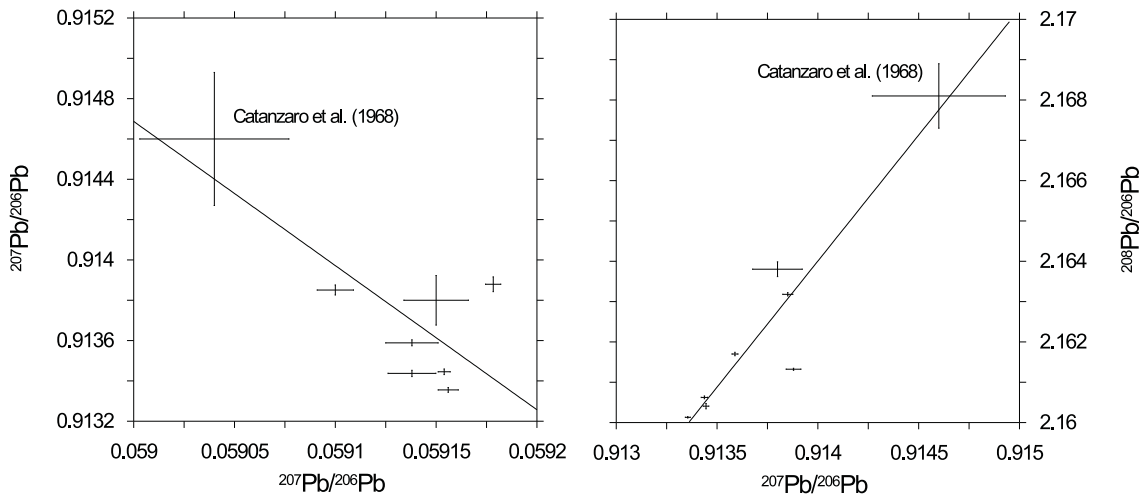


Abb. 3.7: Analysen des NBS-Bleiisotopen-Standards SRM981. Die Messungen belegen Diskriminierungsprozesse der Meßapparatur mit einem mittleren Diskriminierungsfaktor von $1,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ pro Masseneinheit gegenüber den *triple filament*-Messungen von *Catanzaro et al. (1968)*. Die Trendlinien in den beiden Auftragsungen sind Regressionsgeraden durch alle eingetragenen Datenpunkte und durch die Analyse von *Catanzaro et al. (1968)*. Der aus den dargestellten Analysen abgeleitete Diskriminierungsfaktor wurde zur Korrektur aller Bleiisotopenanalysen, die im Rahmen dieser Arbeit gemessen wurden, eingesetzt. Durch diese Prozedur werden alle Werte auf die Analysenwerte von *Catanzaro et al. (1968)* normiert.

3.5 Probenpräparationsverfahren

3.5.1 Aufschluß-Verfahren

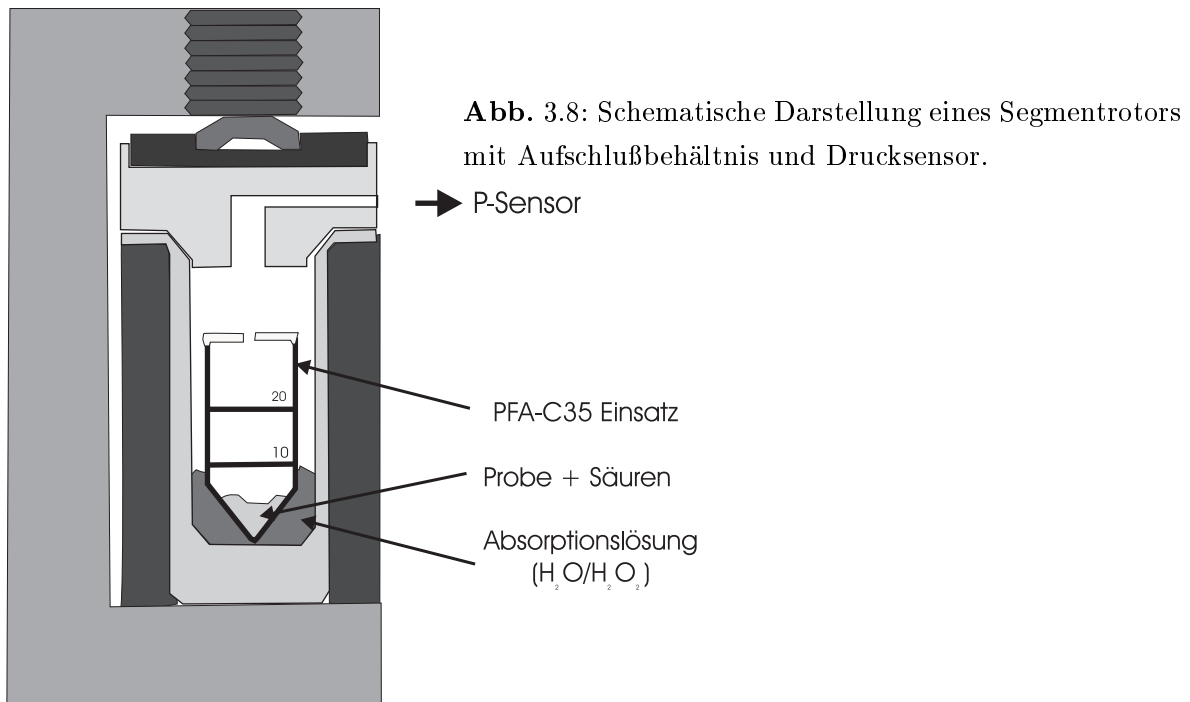
Zunächst mußte das Sedimentmaterial der Bohrung in einem Achatmahlgefäß mit einer Scheibenschwingmühle gemahlen (Partikelgröße $< 5 \mu\text{m}$) werden. Dieser Schritt wurde durchgeführt um das Sedimentmaterial zu homogenisieren (vgl. Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit in Anhang C.7). Anschließend wurden ca. $100 \mu\text{g}$ des Pulvers abgewogen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Aufschlußverfahren mit einem speziell für den Laborbereich gestalteten kommerziellen Mikrowellengerätes entwickelt. Hierbei handelt es sich um ein Gerät der *Mikrowellen-Laborsysteme GmbH (MLS)*, Gerätetyp *MLS Ethos mit Terminal M240*. Das Gerät bietet die Möglichkeit in speziellen Hochdruckbehältnissen chemische Reaktionen druck- und temperaturkontrolliert ablaufen

zu lassen. Dadurch kann die Verwendung von Reagenzien, die beispielsweise zum Aufschließen von geologischen Materialien verwendet werden, erheblich reduziert werden. Außerdem wurde in Heidelberg ein *Abdampfrotor (MCR8)* installiert, mit dem in einem zweiten Schritt unter Vakuum (bis zu 50 mbar) Aufschlußchemikalien abgedampft und in einem Kreislauf neutralisiert und rekondensiert werden können. Dadurch wird sowohl die Laborluft, als auch die Umwelt weniger belastet.

Zunächst mußte die gesamte Infrastruktur für die Verwendung des Gerätes im Geochemielabor der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am Institut für Umweltphysik aufgebaut werden. Dazu gehörte auch die Entwicklung von speziellen Mikrowellenprogrammen (siehe Anhang C.1). Das Probenmaterial wird in spezielle unten konisch zulaufende Teflonbehältnisse (PFA C35-Einsätze) eingewogen (gegebenenfalls wurde Spike zugegeben und ebenfalls gewogen). Durch Zugabe von 3 ml konz. HNO_3 (65%ig suprapur), 1 ml HCl (38%ig instrapur) und 1 ml HF (48%ig pA) als Aufschlußsäuren wurden an den in dieser Arbeit untersuchten Proben optimale Aufschlußergebnisse erzielt. Die Behältnisse werden anschließend mit einem TFM-Deckel versehen und in ein mit Absorptionslösung gefülltes Druckgefäß (TFM-100) verschlossen. Die Absorptionslösung (hier etwa 3 ml H_2O und 3 ml H_2O_2) verhindert, daß die Probe während des Druckaufschlusses durch eine kleine Öffnung im TFM-Deckel als Gas entweicht und im Druckgefäß rekondensiert. Die Druckgefäße werden mit einem HTC-Druckmantel gesichert und mit dem durch eine Tellerfeder verschlossenen Deckel in ein Segment des Blockrotors verschraubt. Ein Referenzbehältnis wird mit einem Drucksensor (APC-80/E) zur Steuerung der Reaktion versehen (siehe Abbildung 3.8).

Nach Ablauf des Aufschlußprogrammes (siehe Anhang C.1) sollte etwa zwei Stunden gewartet werden, bevor die Behältnisse geöffnet werden, da sich der Druck (bis zu 15 bar) erst abbauen muss. Zum Öffnen der Gefäße sollten die Sicherheitshinweise der Firma MLS unbedingt eingehalten werden. Nach dem Öffnen der Gefäße werden die TFM-Deckel von den Einsätzen entfernt und anstelle der Druckmäntel spezielle WEFLON-Mäntel angebracht. WEFLON ist ein mit Kohlenstoff dotierter TEFLON, der mikrowellenaktiv ist, d. h. das Material erwärmt sich beim Betrieb in der Mikrowelle. Diese Eigenschaft wird beim Abdampfen der Reagenzien ausgenutzt. Nachdem der mit 8 Probenbehältnissen bestückte Abdampfrotor im Mikrowellengerät plaziert und über den PTFE-Vakuumschlauch mit der Vakuumpumpe und der Rekondensationseinheit verbunden ist, kann das Abdampfprogramm (siehe Anhang C.1) gestartet werden. Anschliessend werden die Proben entsprechend ihrer weiteren Verwendung mit Säuren



wieder aufgenommen. Bei Bedarf kann nochmals ein kurzes Mikrowellen-Programm zum Löslichkochen (siehe Anhang C.1) gestartet werden.

Durch die Verwendung der Labormikrowelle konnten die Aufschlußsäuren in erheblichem Maße reduziert werden. Für das konventionelle HF-Aufschlußverfahren waren bisher 60 ml HF (jetzt 1 ml) nötig. Durch die Verwendung geschlossener Systeme konnte auch der Labor-Blank erheblich reduziert werden. Das neue Aufschlußverfahren hat sich in der Zwischenzeit etabliert und wird nun auch für andere Probenmaterialien wie z.B. Meeresedimente und kristalline Gesteine verwendet. Die verschiedenen Mikrowellenprogramme sind im Anhang C.1 dargestellt.

3.5.2 Ionenchromatographische Separationsverfahren

Uran- und Thorium

Den Proben für die Uran- und Thorium-Analysen wird Uran-Doppelspike (^{233}U und ^{236}U) und ^{229}Th -Spikelösung zugegeben (jeweils $500 \mu l$). Anschließend werden sie mit dem oben beschriebenen Verfahren aufgeschlossen (die Daten der Spike-Lösungen sind im Anhang C.3 dargestellt). Nach dem Abdampfen der Aufschlußchemikalien wird das

Salz in 10 ml HNO_3 (7n) gelöst (wenn nötig in der Mikrowelle löslichkochen).

Zur ionenchromatographischen Abtrennung der Elemente Uran- und Thorium wurde ein im Labor routinemäßig an Karbonaten angewendetes Trennverfahren (Frank, 1997) für die Sedimentproben dahingehend abgeändert und optimiert, daß die Proben problemlos mit dem Feststoffmassenspektrometer gemessen werden konnten. Das Ionenauschervolumen (Dowex 1x8) der ersten HNO_3 -Säule wurde auf 10 ml erhöht und das Eluat im Anschluß nochmals über eine HNO_3 -Säule mit 2 ml Säulenvolumen gegeben. Die Erhöhung des Ionenauschervolumens war nötig geworden, da im Gegensatz zu Karbonaten auf die Eisenfällung verzichtet wurde. Es ist zwar wenig Kalzium in den Proben, aber eine zweimalige Wiederholung der Säule mit kleinem Volumen führte zum Durchbruch und Verminderung der Ionenausbeute führte. Die Säulen werden zunächst mit dem Ionenauschersharz (Dowex 1x8) befüllt und mit Milli-Q-Wasser und HNO_3 (7n) gespült (5-faches Volumen des Ionenauschers). Anschließend wird die in HNO_3 (7n) gelöste Probe über die Säule gegeben und mit dem 4-fachen Ionenauschervolumen HNO_3 (7n) gespült. Uran und Thorium bilden mit dem Ionenauschersharz Komplexe und bleiben somit fixiert, wohingegen die anderen Elemente durch den Spühlvorgang eliminiert werden. Anschließend können die beiden Elemente mit HBr (1n) eluiert und in einem separaten Gefäß aufgefangen werden. Aufgrund der unterschiedlichen Abdampftemperaturen von Uran- und Thorium vom Filament ist eine weitere Separation nicht nötig. Das in HNO_3 gelöste Salz wird bis auf ca. $1\text{-}5\ \mu\text{l}$ eingengt und mit einer speziellen Spritze auf das Filament gebracht und dort eingedampft.

Die chemischen Ausbeuten dieses Verfahrens lagen für Uran zwischen 50 und 70% und für Thorium zwischen 40 und 60% (zur Bestimmung der chemischen Ausbeuten siehe Anhang C.6). Eine Erhöhung der chemischen Ausbeute konnte durch Verwendung eines anderen Ionenaustauscherharzes der Firma *BioRad* erzielt werden. Die geringere Korngröße (200-400 mesh) führte jedoch auch zu einem erheblichen Anstieg in der Dauer des Verfahrens von 6 auf über 12 Stunden für die erste Säule.

Blei

Für die Pb-Isotopenanalysen wurden etwa 300 mg Probe aufgeschlossen und nach der Aufnahme mit HCl (2,4n) etwa 1/5 der Ausgangsmenge zur weiteren Bearbeitung abgewogen. Bei den Proben zur Blankbestimmung wurde außerdem noch Spike zugegeben (Spike-Eichung siehe Anhang C.3). Das Ionenaustauschverfahren wird im Laboratori-

um für Geochronologie routinemäßig durchgeführt und lehnt sich stark an die Technik von *Krogh* (1973) an. Das Verfahren nutzt die Neigung des Bleis, in bestimmten pH-Bereichen stabile Chlorkomplexe zu bilden (*Kraus & Nelson*, 1956). Dieses Verfahren wurde in Heidelberg von *Kober* (1983) etabliert und ist dort ausführlich beschrieben. *Kober et al.* (1999) haben das Verfahren bereits für quartäre Sedimente des Bodensees optimiert. In dieser Arbeit wird im wesentlichen dieses Verfahren angewendet. Als Anionen-Austauscher wird ein organisches Harz der Firma *BioRad* AG 1-x8 (chloride form) mit sehr feiner Korngröße verwendet (200-400 mesh).

3.5.3 Aufbereitung von Wasserproben

Für die massenspektrometrische Analyse der Uran-Isotope an Wasserproben wurden zunächst ca. 30 ml abgewogen und 200 μ l der Uran-Doppelspikelösung zugegeben. Bei der anschließenden Fe-Fällung bildet Uran mit dem Eisen Komplexe, die sich als rötlich-brauner Niederschlag am folgenden Tag abzentrifugieren lassen. Das Zentrifugat wird in 0,5 ml HNO_3 (7n) und mit einer HNO_3 -Säulentrennung mit 2 ml Säulenvolumen mit dem in Abschnitt 3.5.2 beschriebenen Verfahren separiert. Die weitere Bearbeitung ist identisch zu der Aufbereitung von Sedimentproben. An den Wasserproben wurden die Konzentration von Uran und die Uran-Isotopie bestimmt.

Kapitel 4

Darstellung und Diskussion der Ergebnisse

4.1 Die Trinkwasserbohrung VTB280-Entensee

Die Trinkwasserbohrung VTB280-Entensee wurde im September 1975 von den Stadtwerken Heidelberg in Auftrag gegeben und von der Bohrgesellschaft August Göttker aus Wathlingen durchgeführt (vgl. Anhang A). Sie diente der Erschließung eines neuen Brunnens im Mittleren Grundwasserleiter zur Trinkwasserversorgung der Stadt Heidelberg. Das Protokoll der Bohrung und die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführte sedimentologische Probenbeschreibung ist dem Anhang B zu entnehmen. Die Lokation der Bohrung befindet sich auf dem Flurstück Entensee, westlich des Stadtteils Heidelberg-Handschuhsheim (vgl. Anhang A). Die Proben werden im Wasserwerk Rauschen gelagert.

4.1.1 Profilaufnahme

Insgesamt 276 Einzelproben (je Bohrmeter eine Probe) wurden zunächst sedimentpetrographisch beschrieben (siehe Anhang B) und nach *Tucker* (1985) auf einer Korngrößenskala von 1 (sehr fein) bis 3 (sehr grob) in Schritten von 0,25 eingeteilt. Dieses Vorgehen bei der Probenbeschreibung war für die schnelle Erfassung von groben und feinen Horizonten und deren Tiefenprofil ausreichend.

Das Tiefenprofil der Korngröße wurde unter Annahme einer zeitlich konstanten Subsidenzrate (rezent ca. $0,7 \text{ mm a}^{-1}$; Zippelt & Mälzer, 1981) den $\delta^{18}\text{O}$ -Daten der Klimakurve aus Meeressedimenten von Martinson et al. (1987) gegenübergestellt (Abbildung 4.1). Es ergibt sich, wie von Fezer (1998) bereits festgestellt, eine Strukturähnlichkeit der beiden Profile.

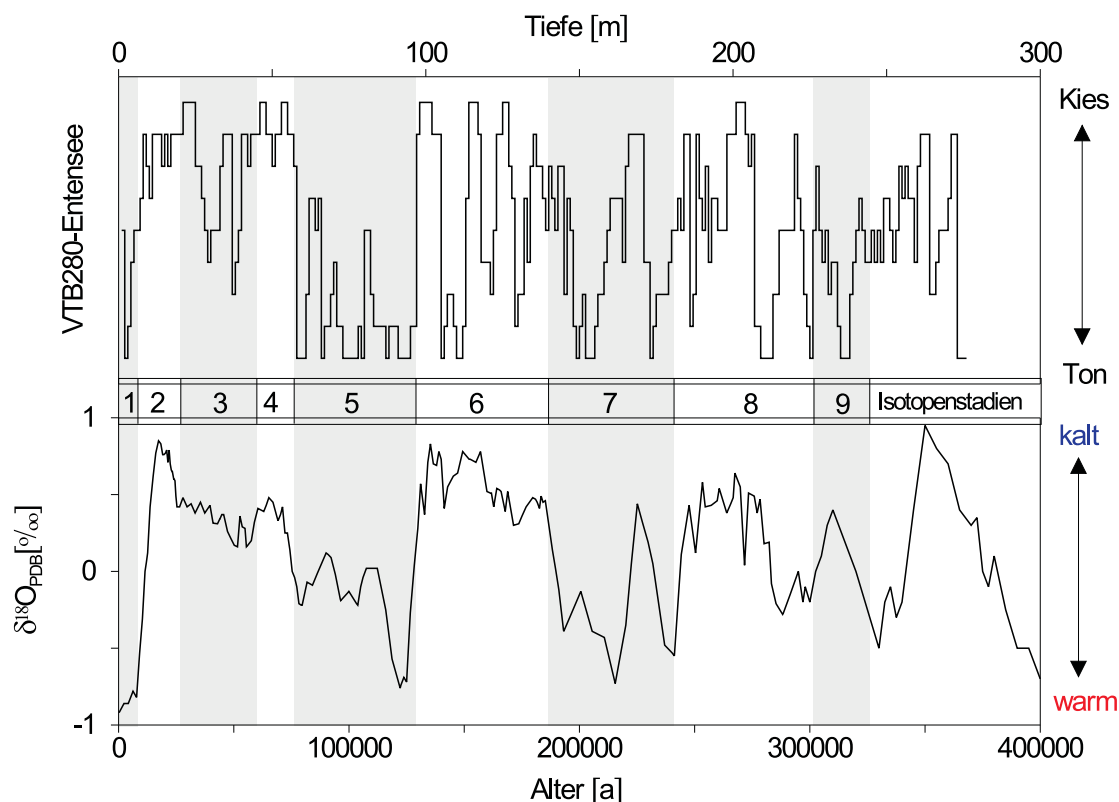


Abb. 4.1: Stratigraphie der Trinkwasserbohrung VTB280-Entensee und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenprofil mariner Sedimentkerne (aus Martinson et al. (1987), verändert) bei Annahme einer konstanten Subsidenz- und Sedimentationsrate von $0,7 \text{ mm a}^{-1}$ (rezenter Wert von Zippelt & Mälzer (1981)).

4.1.2 Klimatologische Interpretation des Profils

Gegen die klimatische Interpretation von klastischen Sedimentprofilen in tektonischen Senken gibt es berechtigte Vorbehalte. Sedimentation und Erosion wechseln auf kurze Entfernung und Zeiträume. In bereits abgelagerte Schichten werden Rinnen erodiert,

die erst später aufgefüllt werden. Dies wird in Abbildung 4.2 am rezenten Beispiel veranschaulicht. Hieraus wird deutlich, daß das Bild einer gleichmäßigen Subsidenzrate, die durch die Sedimentation ausgeglichen wird, für das komplexe Sedimentationssystem des Heidelberger Neckarschwemmfächers zu einfach ist.



Abb. 4.2: Der Altneckar bei Ilvesheim. Hier ist am rezenten Beispiel die Komplexität des Sedimentationsraumes Schwemmfächer sichtbar. Sedimentation (Gleithang) und Erosion (Prallhang) des mäandrierenden Flußsystems wechseln auf kurze Entfernung.

Mit dem Hintergrund der formalen Beschreibung und der Sedimentationsmodelle aus Abschnitt 2.2.2 soll nun am Beispiel eines kompletten Klimazykluses das Sedimentationssystem des Heidelberger Neckarschwemmfächers und seiner möglichen klimatischen Interpretation betrachtet werden:

In Warmzeiten, wie beispielsweise dem Eem, dominieren im Einzugsgebiet des Neckars und dem Oberrheingraben der Bewuchs von Kiefern- und Fichten (*Löscher et al.*, 1983). Vereinzelt findet man deutliches Auftreten wärmeliebender Laubhölzer (*Bartz*, 1976). In dieser warmen Umgebung produziert die chemische Verwitterung feines Material, das jedoch durch den Pflanzenbewuchs größtenteils am Ort der Verwitterung zurückgehalten wird. Aus diesem Grund kann nur ein geringer Anteil des verwitterten Materials

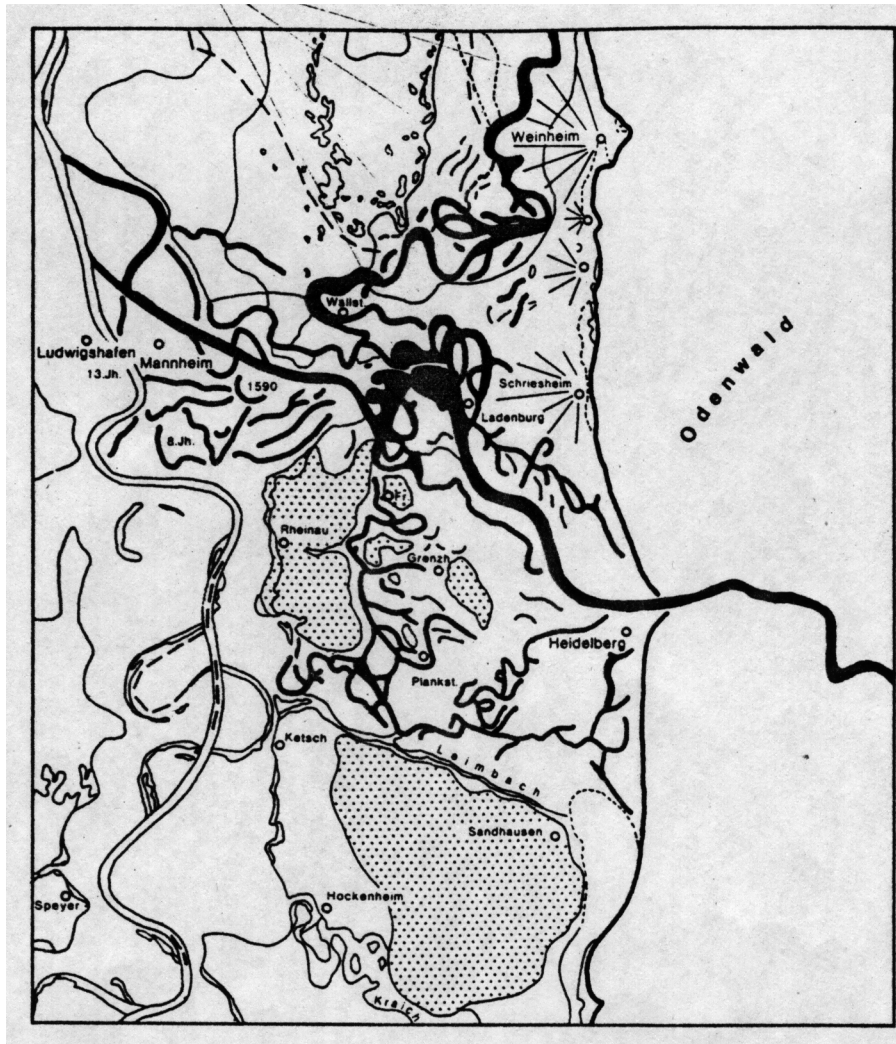


Abb. 4.3: Rinnensysteme im Bereich des Neckarschwemmfächers und im Durchbruch bei Seckenheim durch den Dünengürtel. Die Gebiete der Dünen und der äolischen Decksande im Rheingraben sind schraffiert (Barsch & Mäusbacher, 1988).

von dem fluviatilen System als Sedimentfracht mobilisiert werden. Bei einer Abkühlung des Klimas werden die kälteempfindlichen Pflanzen zurückgedrängt. Innerhalb relativ kurzer Zeit wird sehr viel Material für den fluviatilen Transport verfügbar. Die mit einer Klimaverschlechterung verbundene Erhöhung des Niederschlages unterstützt diesen Prozeß. Damit wird in relativ kurzer Zeit am Übergang von einer Warm- zu einer Kaltzeit eine beträchtliche Menge feinkörniges partikuläres Material mit dem Fluß transportiert und kommt letztlich an der Mündung des Neckars in die Rheinebene zur

Deposition.

Die Kaltzeit hat wiederum eine sehr spezifische Flora. Es handelt sich um kälteunempfindliche Arten wie Birken und Weiden (*Löscher et al.*, 1983). Die Frostverwitterung dominiert und es wird gröberes Material gebildet. Der Abtransport wird jedoch durch den Mangel an Niederschlag erheblich begrenzt. Erst am Übergang zur nächsten wärmeren Phase schmelzen kleine Gletscher in den Quellgebieten und es fällt ausreichend Niederschlag, um die grobe Geröllfracht zu mobilisieren und im Schwemmfächer zur Deposition zu bringen. Daraus folgt, daß auch der Antransport von gröberem Sedimentmaterial an einem Klimaübergang stattfindet.

Diese Diskussionen über den zeitlichen Ablauf und die Klimaabhängigkeit der Sedimentation sollten aber die in Abschnitt 2.2.2 dargestellten Prozesse nicht unberücksichtigt lassen. Bei der Betrachtung der Profile des Neckarschwemmfächers muß die Komplexität des Sedimentationssystems immer berücksichtigt werden. Dem klimatischen Signal sind verschiedene andere Signale überlagert (z. B. tektonische Ereignisse oder mäandrierender Flußverlauf). Wie stark diese Überlagerung die klimatischen Signale überprägt, ist vollkommen unbekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde an dem stratigraphischen Tiefenprofil der VTB280-Entensee eine Frequenzanalyse durchgeführt. Dabei wurde die äquidistante Tiefenachse verwendet. In Abbildung 4.4 sind deutliche Tiefen-Frequenzen im Profil zu erkennen. Nimmt man die von *Imbrie* (1985) bestimmten Frequenzen von marinen Sauerstoff-Isotopendaten der letzten 700 000 Jahre und ordnet sie entsprechende Frequenzen der VTB-280-Entensee zu, so lassen sich gemittelte Sedimentationsraten ableiten (Tabelle 4.1), die trotz der groben Mittelung bei der Frequenzanalyse in der Größenordnung der rezent gemessenen Subsidenzrate liegen.

Die quartäre Absenkung im Bereich des *Heidelberger Lochs* war vergleichsweise schnell (*Zippelt & Mälzer*, 1981). In einem Meter Sediment entsprechen bei einer Subsidenzrate von $0,7 \text{ mm a}^{-1}$ 7 000 Jahre Zeitinformation. Nimmt man an, daß während erosiver Phasen maximal 1 m abgetragen wird, so beträgt die Verwischung der Information etwa 7 000 Jahre. Die stratigraphische Datierung von klastischen Sedimentprofilen über Korrelation mit datierten Klimaarchiven wird nicht besser als die oben abgeschätzte Verwischung der Information. Absolute Altersabschätzungen über Isotopensysteme haben den Vorteil, daß sie gerade diese diskutierten diskontinuierlichen Prozesse bei hinreichender Genauigkeit auflösen können und somit auch über den Sedimentations-

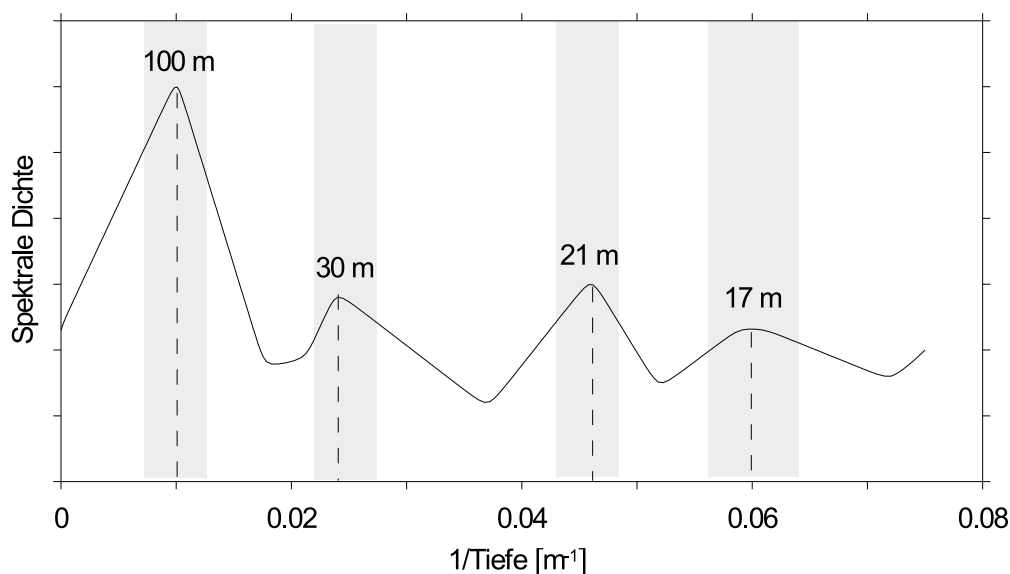


Abb. 4.4: Frequenzspektrum des stratigraphischen Tiefenprofils der VTB280-Entensee. Es wurden die äquidistante Tiefenintervalle verwendet.

VTB-280	zugeordneter Frequenz	Sedimentationsrate
<i>(Imbrie, 1985)</i>		
100 m	100 000 a	1 mm a ⁻¹
30 m	41 000 a	0,73 mm a ⁻¹
21 m	23 000 a	0,91 mm a ⁻¹
17 m	19 000 a	0,89 mm a ⁻¹

Tab. 4.1: Der Vergleich der Ergebnisse der Frequenzanalyse des Tiefenprofils der VTB280-Entensee mit dem Frequenzspektrum der stabilen Sauerstoff-Isotope aus marinen Sedimenten (*Imbrie, 1985*) ergibt Sedimentationsraten für den Heidelberger Neckarschwemmfächer, die gut mit rezenten Subsidenzraten-Messungen von *Zippelt & Mälzer (1981)* übereinstimmen.

prozeß Informationen liefern.

4.1.3 Probenauswahl für die Altersbestimmung

Trotz der berechtigten Vorbehalte, aus den klastischen Sedimentprofilen des Neckarschwemmfächers klimatische Informationen abzuleiten, gibt es auch Argumente, die dafür sprechen. In den obersten 10 m des Profils wurde dies anhand von ¹⁴C-

Datierungen (*Löscher et al.*, 1983) bestätigt. Unterhalb der Reichweite dieser Methode existiert noch kein etabliertes Verfahren zur Altersbestimmung. Im Rahmen dieser Arbeit soll das geochronologische Potential eines neuen Ansatzes zur Datierung quartärer klastisch-fluviatiler Sedimente evaluiert werden. Für diese exemplarische Studie wurden bestimmte Proben der Bohrung VTB280-Entensee für weitere Untersuchungen ausgewählt.

Die Auswahl der 26 Proben erfolgte nach unterschiedlichen Kriterien. Da die Fragestellung der Uranauslaugung bei der Verwitterung im Vordergrund stand und diese Effekte oberflächensensitiv sind, wurden überwiegend tonige Proben ausgewählt (22). Außerdem sollte sich eine relativ gleichmäßige Verteilung über die gesamte Tiefe des Bohrkernes ergeben. Als Ergänzung wurden vier Proben aus kiesigen Horizonten ausgewählt.

4.2 Geochemische Untersuchungen

Um die ausgewählten Proben näher zu charakterisieren wurden zunächst Routineverfahren der Geochemie angewendet. Hierbei wurden die Häufigkeiten der Haupt-, Neben- und Spurenelemente, sowie die qualitative tonmineralogische Zusammensetzung bestimmt. Die Analysen wurden mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, Atomabsorptionsspektrometrie und ICP-MS durchgeführt (*Ritter*, 1998). Die sich daraus ergebenden Tiefenprofile sind in Abbildung 4.5 dargestellt.

Betrachtet man die geologische Karte des Einzugsgebietes des Neckars (siehe Abbildung 2.2), so fällt auf, daß hauptsächlich zwei Einheiten als potentielle Sedimentquellen in Betracht kommen. Zum einen der Muschelkalk als kalziumdominierte Quelle und zum anderen der Buntsandstein und der Keuper als Quellen die hauptsächlich SiO_2 liefern. Dies wurde anhand der geochemischen Daten überprüft. In Abbildung 4.6 ist die Si-Konzentration über der Ca-Konzentration aufgetragen. Es ist ein deutlicher Mischungstrend zwischen diesen Elementen zu erkennen. In den vier Proben aus gröberen Horizonten zeigt sich dieser Trend am deutlichsten. Die Extrapolation der Regressionsgeraden durch die vier Punkte ergibt einerseits den reinen Buntsandstein mit nahezu 100 Gew.% SiO_2 und andererseits mit nahezu 100 Gew.% CaCO_3 den Muschelkalk.

Bei Proben aus den tonigen Horizonten ist eine insgesamt deutliche Verdünnung der SiO_2 - und CaO-Komponenten durch andere Elemente, hauptsächlich aus Tonminera-

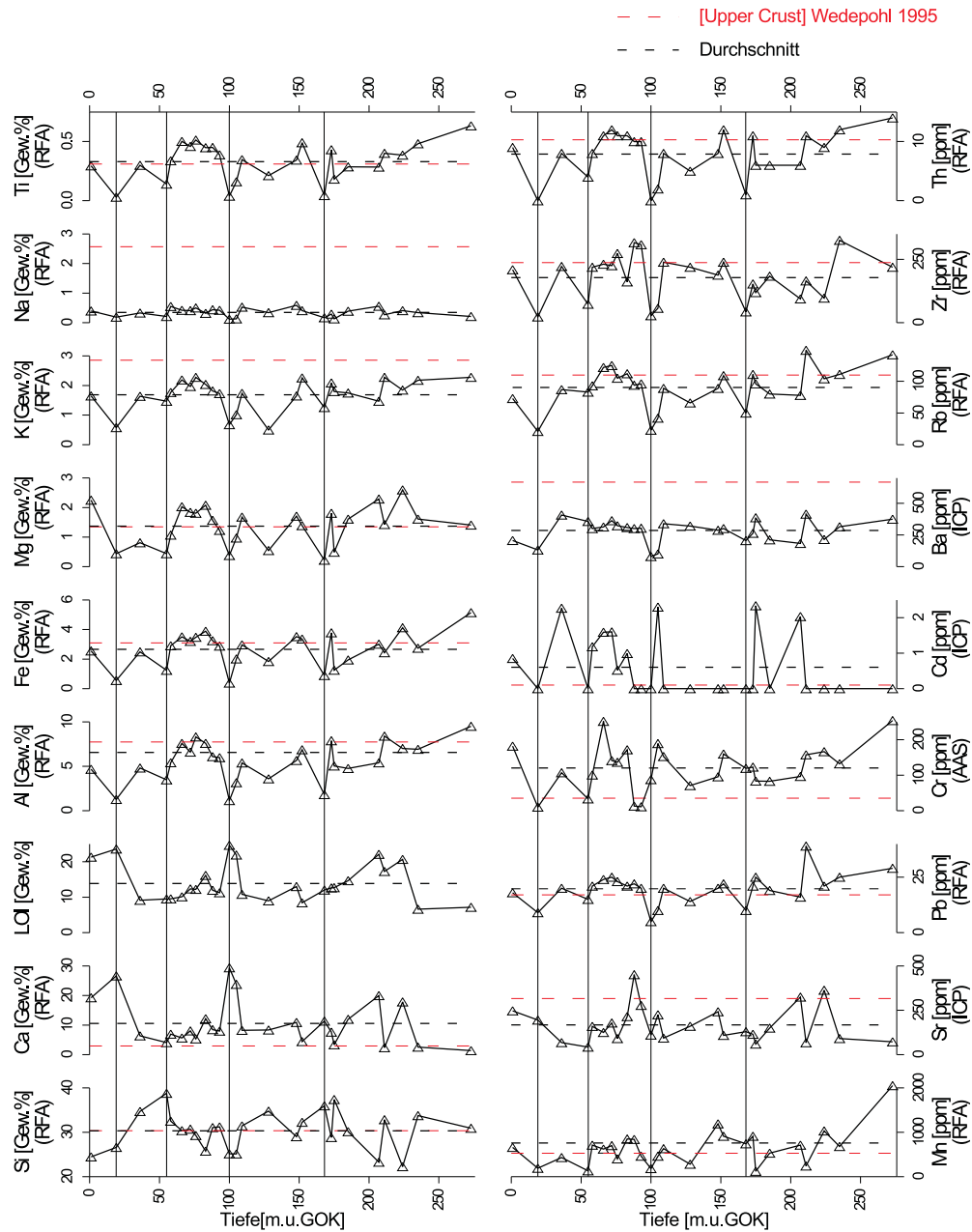


Abb. 4.5: Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen als Tiefenprofile (Ritter, 1998). Als Vergleichswerte sind Mittelwerte der Oberen Erdkruste von Wedepohl (1995) dargestellt. Die vier Proben aus den sandig-kiesigen Horizonten, sind durch die vertikalen Linien gekennzeichnet.

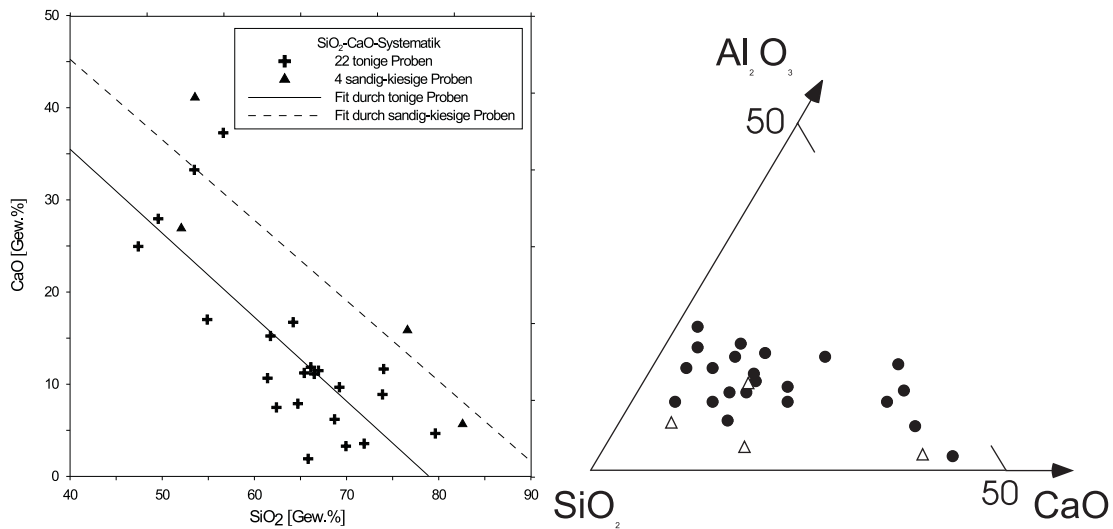


Abb. 4.6: Die Datenverteilung in der linken Abbildung läßt sich durch eine Zwei-Komponenten-Mischung mit reinem SiO₂ bzw. reinem CaCO₃ als Endglieder deuten. Die kiesig-sandigen Proben zeigen die Mischung der reinen Endglieder SiO₂ und CaCO₃. Bei den Proben aus tonigen Horizonten werden diese Komponenten durch Schichtsilikate verdünnt. Diese Verdünnung ist in dem Drei-Komponenten-System Al₂O₃-SiO₂-CaO verdeutlicht. (Daten aus Ritter (1998)).

len, zu erkennen (siehe Abbildung 4.6).

Um die qualitative Tonmineralogie der Proben zu bestimmen, wurden Röntgendiffraktometer-Untersuchungen durchgeführt (Ritter, 1998). In allen Texturpräparaten kommt Quarz vor. Außerdem sind Karbonate in Form von Kalzit und seltener Dolomit zu finden. Illit und Chlorit sind die häufigsten Tonminerale, Kaolinit und Montmorillonit sind nur selten zu finden.

Die ausführliche Diskussion der geochemischen Untersuchungen ist in der Arbeit von Ritter (1998) nachzulesen.

4.3 Herleitung der Gleichungen zur Altersbestimmung

4.3.1 Grundlagen der Th/U-Datierung von klastischen Sedimenten

Die Ausgangsgesteine von klastischen Sedimenten sind von wenigen Ausnahmen abgesehen relativ alt. Es darf daher angenommen werden, daß sich die Glieder der natürlichen Zerfallsreihen im Gleichgewicht befinden (säkulares radioaktives Gleichgewicht). Durch die Wechselwirkung mit Wasser bei der Verwitterung und dem anschließenden fluviatilen Transport kommt es zur Auslaugung von Uran aus dem Gestein. Die Immobilität von Thorium gegenüber diesen Prozessen hat zur Folge, daß die Partikel zur Zeit der Deposition ($t=0$) einen Aktivitätsüberschuß an ^{230}Th gegenüber den beiden Uranisotopen (^{238}U und ^{234}U) aufweisen. Dieser Thorium-Überschuß kann wie folgt beschrieben werden¹:

$$^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(0) = ^{234}\text{U}_{\text{primär}} - ^{234}\text{U}_{\text{initial}} \quad (4.1)$$

Es wird angenommen, daß sich die beiden Uran-Isotope primär (d. h. im Ausgangsmaterial) im radioaktiven Gleichgewicht befinden. Somit kann die $^{234}\text{U}_{\text{primär}}$ -Aktivität durch die $^{238}\text{U}_{\text{primär}}$ -Aktivität ersetzt werden:

$$^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(0) = ^{238}\text{U}_{\text{primär}} - ^{234}\text{U}_{\text{initial}}$$

Es kann nur der Zustand zum heutigen Zeitpunkt durch Messungen bestimmt werden. Der primäre Urangehalt des Ausgangsmaterials muß mithilfe einer anderen meßbaren Größe abgeschätzt werden. Thorium ist gegenüber Verwitterungsprozessen äußerst

¹Erklärung zu den verwendeten Indizes:

$X_{\text{primär}}$ bezieht sich auf das Ausgangsgestein

X_{initial} bezieht sich auf den Zeitpunkt der Ablagerung

immobil und es kann davon ausgegangen werden, daß die gemessene Konzentration in der Sedimentprobe der primären Konzentration des Ausgangsmaterials entspricht. Der primäre Urangehalt läßt sich dann abschätzen, wenn die gemessene ^{232}Th -Konzentration mit dem primären U/Th-Massenverhältnis des Ausgangsmaterials multipliziert wird:

$$^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(0) = ^{232}\text{Th}_{\text{gemessen}} \cdot \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{primär}} - ^{234}\text{U}_{\text{initial}}$$

Bleibt das System nach der Deposition ungestört gegenüber Austauschprozessen von Uran und Thorium, so zerfällt die Überschuß-Aktivität von ^{230}Th gemäß dem radioaktiven Zerfallsgesetz (siehe Formel 3.2 und Abbildung 4.7):

$$^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(t) = ^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(0) \cdot e^{-\lambda_{230} \cdot t}$$

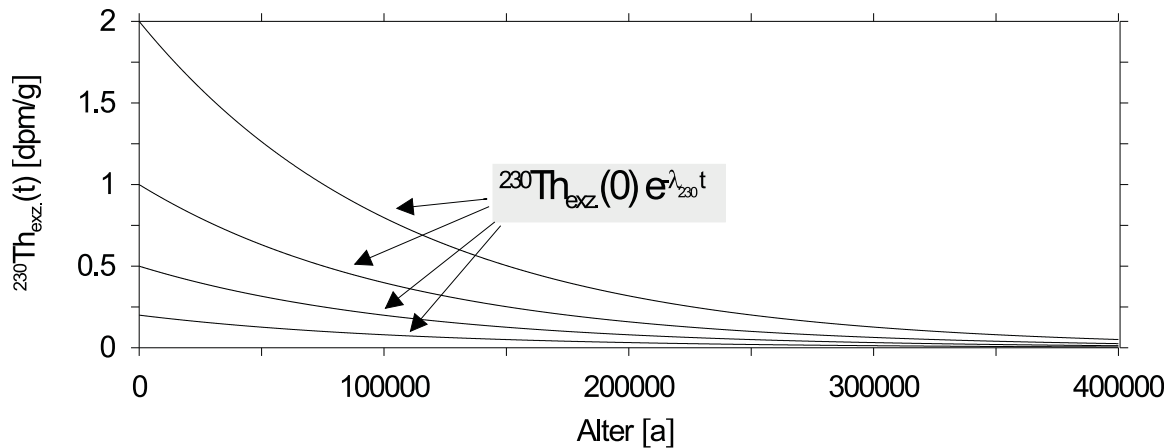


Abb. 4.7: Durch Uranauslaugung bildet sich ein ^{230}Th -Überschuß, der nach Abschluß gemäß dem radioaktiven Zerfallsgesetz einem Gleichgewichtswert zustrebt.

Auf diese Weise erhält man eine Gleichung zur Altersbestimmung von klastischen Sedimentproben:

$$t = \frac{1}{\lambda_{230}} \cdot \ln \frac{^{232}\text{Th}_{\text{gemessen}} \cdot \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right)_{\text{primär}} - ^{234}\text{U}_{\text{initial}}}{^{230}\text{Th}_{\text{Überschuß}}(t)} \quad (4.2)$$

Ein sehr sensibler Parameter für die Altersbestimmung ist das primäre U/Th-Verhältnis des Ausgangsmaterials. Dieses Verhältnis muß sehr genau bestimmt werden, um eine zufriedenstellende Altersabschätzung durchführen zu können.

4.3.2 Ableitung der primären U/Th-Verhältnisse

Die Ableitung der primären U/Th-Verhältnisse in den Ausgangsmaterialien wird mithilfe der Pb-Isotope durchgeführt. Wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, setzt sich heutige Konzentration eines beliebigen Blei-Isotopes (gekennzeichnet durch den Index $i = \{208, 207, 206\}$), das als Endglied einer natürlichen Zerfallsreihe steht, aus dem akzessorischen und dem durch radioaktiven Zerfall gebildeten radiogenen Anteil zusammen:

$${}^iPb = {}^iPb_{akzessorisch} + {}^iPb_{radiogen}$$

Der in einer bestimmten Zeit t (Alter des Ausgangsmaterials) gebildete radiogene Anteil von ${}^{206}\text{Pb}$ und ${}^{208}\text{Pb}$ als Endglieder der ${}^{238}\text{U}$ - und ${}^{232}\text{Th}$ -Zerfallsreihen (vgl. Formeln 3.9 und 3.11) kann über das radioaktive Zerfallsgesetz bestimmt werden:

$${}^{206}\text{Pb}_{radiogen} = {}^{238}\text{U} \cdot (e^{\lambda_{238}t} - 1) \quad (4.3)$$

$${}^{208}\text{Pb}_{radiogen} = {}^{232}\text{Th} \cdot (e^{\lambda_{232}t} - 1) \quad (4.4)$$

Durch Umstellen und Division der Gleichungen 4.3 und 4.4 erhält man eine Beziehung, die es ermöglicht, aus den gemessenen Blei-Isotopenverhältnissen primäre U/Th-Verhältnisse der Proben zu bestimmen:

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{232}\text{Th}} \right) = \frac{\left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_{gem.} - \left(\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_{akz.}}{\left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_{gem.} - \left(\frac{{}^{208}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} \right)_{akz.}} \cdot \frac{(e^{\lambda_{232}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \quad (4.5)$$

Als variable Parameter gehen in diese Formel die akzessorische Bleikomponente und das Alter des Ausgangsmaterials ein. Durch Reihenentwicklung der beiden Exponentialfunktionen ($f(x) = e^x \approx 1 + x + \frac{1}{2!}x^2 + \dots$) läßt sich zeigen, daß das Alter des Ausgangsmaterials in erster Näherung keinen und bei Berücksichtigung der höheren Terme nur sehr geringen Einfluß auf das primäre U/Th-Verhältnis hat. Diese Ableitung der akzessorischen Bleikomponenten wird in Abschnitt 4.5 gesondert diskutiert.

4.4 Diskussion der Th/U-Ungleichgewichte

4.4.1 Die Tiefenprofile der VTB280-Entensee

Bereits im Jahre 1968 wurden von Scott Thorium- und Urankonzentrationen, sowie Isotopenverhältnisse an Oberflächensedimenten aus fünf Flüssen der USA untersucht (Scott, 1968). Aus dieser Studie sind folgende hervorgegangen:

- Es zeigen sich Ungleichgewichte in der ^{238}U -Zerfallsreihe als Folge der Uranauslaugung bei Verwitterung und Transport.
- Das $\delta^{234}\text{U}$ ist negativ in Sedimenten, die von ausgelaugten verwitterten Böden stammen und positiv in Sedimenten, die einen relativ hohen Anteil an organischem Material besitzen.
- ^{230}Th hat einen Aktivitätsüberschuß gegenüber dem ^{234}U und dieser Überschuß wird in den feineren Fraktionen größer.

Auch *Maisenbacher* (1978) hat ähnliche Effekte in den Sedimenten des Neckarschwemmfächers festgestellt. Auf diese Ergebnisse wird jedoch in Abschnitt 4.6.1 näher eingegangen.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Uran- und Thorium-Analysen sind zusammenfassend in Abbildung 4.8 dargestellt. Auf einige unerwartete Auffälligkeiten wird an dieser Stelle lediglich hingewiesen. In den folgenden Abschnitten wird dann ausführlich auf die Prozesse eingegangen werden, die zur Bildung dieser anomalen Ungleichgewichtszustände führen.

Die Uran-Konzentrationen schwanken zwischen 0,6 ppm und 3,5 ppm, wobei sich zeigt, daß in den sandig-kiesigen Proben mit hohen Kalzium-Konzentrationen die niedrigsten

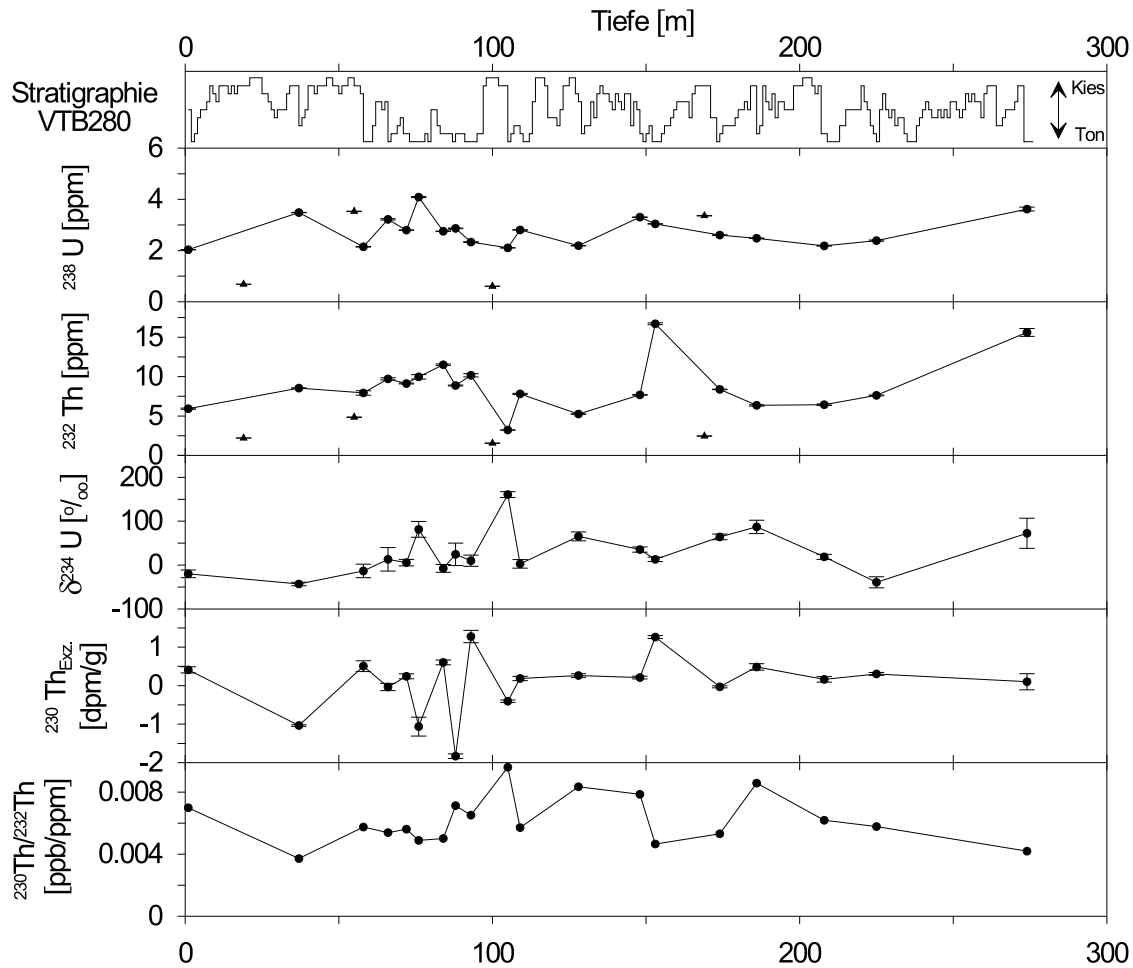


Abb. 4.8: Ergebnisse der Th/U-Analysen. Die tonigen Proben sind als Punkte, die kiesigen Proben sind ergänzend in den Darstellungen der ^{238}U - und ^{232}Th -Konzentrationen dargestellt. Auf die ^{230}Th -Überschüsse und die $\delta^{234}\text{U}$ -Werte wird im folgenden noch explizit eingegangen.

Urankonzentrationen gemessen werden. Die Thorium-Konzentrationen betragen in den vier Proben aus sandig-kiesigen Horizonten weniger als 5 ppm, wobei kein Zusammenhang mit der Dominanz einer der beiden Hauptsedimentquellen festzustellen ist. In den tonigen Proben zeigt sich eine sehr hohe Variabilität in der Thorium-Konzentration (zwischen 1 ppm und 16 ppm).

Es gibt Proben, die wie erwartet negative $\delta^{234}\text{U}$ -Werte aufweisen. Etwa zehn Proben haben jedoch deutlich überhöhte positive $\delta^{234}\text{U}$ -Werte. Positive $\delta^{234}\text{U}$ -Werte können mit der in Abschnitt 4.3 vorgestellten Theorie zur Bildung von Ungleichgewichten in

klastischen Sedimenten nicht erklärt werden.

Plater *et al.* (1992) fanden ebenfalls anomale Aktivitätsverhältnisse in Wasser und Oberflächensedimentproben des Fenland Entwässerungssystems, das in *The Wash* in Großbritannien mündet. Wie bereits Scott (1968) versuchten auch Plater *et al.* (1992) die positiven $\delta^{234}\text{U}$ -Werte mit einem erhöhten Anteil an organischem Material zu erklären. Abbildung 4.9 zeigt jedoch, daß weder bei Plater *et al.* (1992), noch bei den Sedimenten des Heidelberger Neckarschwemmfächers ein signifikanter Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen festzustellen ist.

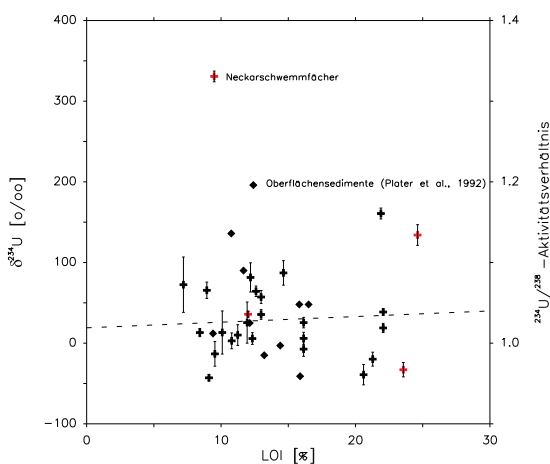


Abb. 4.9: $\delta^{234}\text{U}$ -Werte in Abhängigkeit des Glühverlustes. Es ist weder in den von Plater *et al.* (1992) gemessenen Flußsedimenten, noch in den Proben aus dem Neckarschwemmfächer ein signifikanter Zusammenhang zu erkennen.

Die hohe Variabilität der ^{230}Th -Überschüsse ist eine weitere Auffälligkeit. Ein Tiefenprofil, wie in Abbildung 4.7 dargestellt, ergibt sich nicht. Der Versuch, die extreme Variabilität mit den unterschiedlichen Anteilen der Quellen zu erklären, scheitert an den negativen ^{230}Th -Überschüssen, die einen Überschuß an ^{234}U in den betreffenden Proben anzeigen. Auch hierfür gibt es nach der in Abschnitt 4.3 abgeleiteten Theorie keine Erklärung.

Zusammenfassung

- Wie bereits auch in der Literatur beschrieben, zeigen sich auch in den Sedimenten des Heidelberger Neckarschwemmfächers Ungleichgewichtszustände in der ^{238}U -Zerfallsreihe, wobei sowohl Proben mit ^{230}Th -Überschüssen, als auch ^{234}U -Überschüssen zu beobachten sind.
- Die $\delta^{234}\text{U}$ -Werte haben eine große Variabilität. Es werden sowohl positive, als auch negative Werte gemessen. Die in der Literatur vertretene These, daß ein

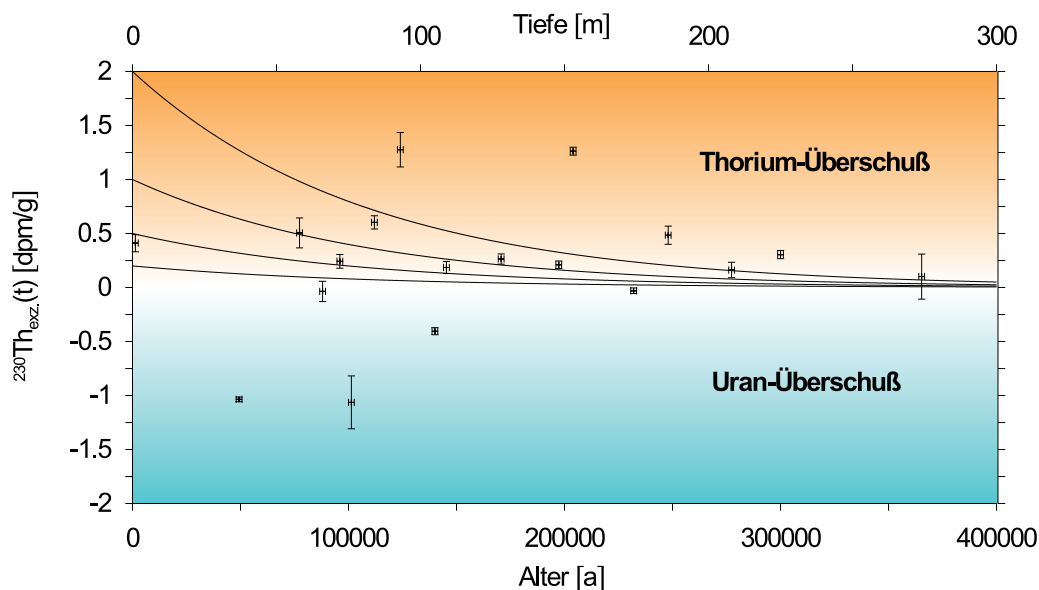


Abb. 4.10: Tiefenprofil der ^{230}Th -Aktivitätsüberschüsse (^{230}Th - ^{234}U). Bei vier Proben sind deutliche Uranüberschüsse vorhanden, die in dieser Darstellung als negative Werte auftreten. Die Kurven sind gerechnete Thoriumüberschüsse bei unterschiedlichen initialen Werten. Als Subsidenzrate wurde $0,75 \text{ mm a}^{-1}$ angesetzt.

Zusammenhang zwischen organischem Inhalt einer Probe und den $\delta^{234}\text{U}$ -Werten besteht, kann im Fall der Neckarschwemmfächersedimente nicht bestätigt werden.

4.4.2 Erweiterung der Theorie zur Bildung von radioaktiven Ungleichgewichten in fluviatilen Sedimentprofilen

Offensichtlich sind bei der Bildung von radioaktiven Ungleichgewichten in quartären klastisch-fluviatilen Sedimentprofilen Prozesse beteiligt, die in Abschnitt 4.3 noch nicht berücksichtigt wurden.

Zur Veranschaulichung der Prozesse, die zur Bildung von Ungleichgewichtszuständen des ^{238}U -Zerfallsreihensystems führen, eignet sich die Auftragung der Aktivitätsverhältnisse von $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ über dem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Verhältnis (Thiel et al., 1983). Die unterschiedlichen Bereiche im Diagramm können nur durch ganz bestimmte Fraktionierungsprozesse erreicht werden. Ausgehend vom radioaktiven säkularen Gleichgewicht (beide Aktivitätsverhältnisse sind 1) kann der Gleichgewichtszustand entweder durch Uran-

Akkumulation oder -Auslaugung gestört werden. Die Aktivitätsverhältnisse bewegen sich dann im Diagramm vom Gleichgewichtspunkt weg in die entsprechend gekennzeichneten Felder (siehe Bereiche in Abbildung 4.11a Uran-Akkumultion und Uran-Auslaugung). Von dort streben die Ungleichgewichtswerte (keine weitere Störung vorausgesetzt) auf einer der eingezeichneten Entwicklungslinien entsprechenden Linie wieder dem Gleichgewichtswert zu.

Es gibt Bereiche des Diagramms, die nicht durch einen einzelnen Störungsprozeß zu erreichen sind. Für diese Ungleichgewichtszustände ist eine unter Umständen mehrfache Kombination von Uran-Auslaugung und Akkumulation nötig. Diese Bereiche sind in der Abbildung als *komplexe Bereiche* gekennzeichnet. In Abbildung 4.11b sind die Daten der Th/U-Analysen dargestellt. Knapp die Hälfte der 22 untersuchten tonigen Proben fallen in den Bereich, der nur durch eine komplexe Geschichte von Uran-Verlust und Akkumulation zu erreichen ist.

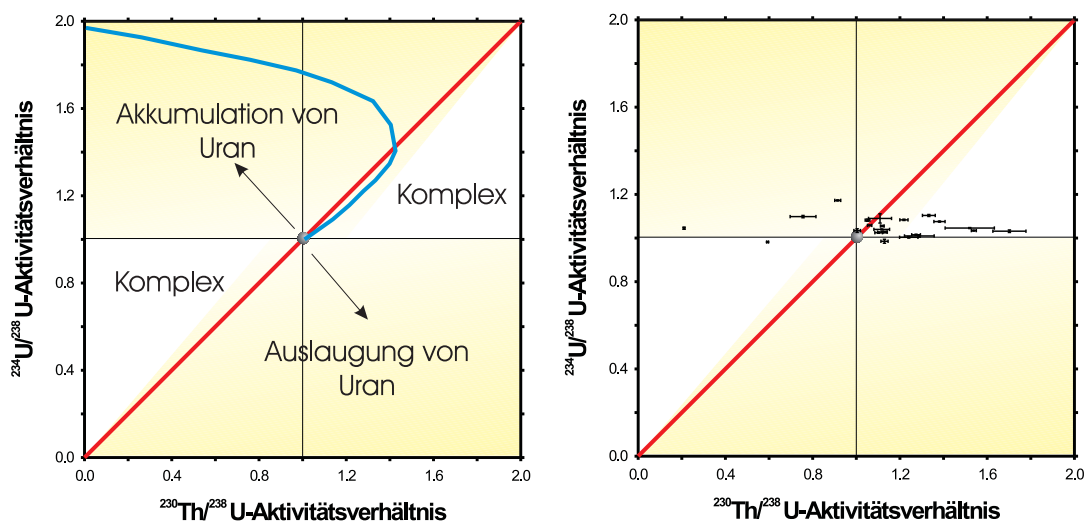


Abb. 4.11: Die Auftragung der Aktivitätsverhältnisse von $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ über dem $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ nach Thiel et al. (1983) zeigt die Prozesse, die zur Bildung von Ungleichgewichtszuständen des ^{238}U -Zerfallsreihensystems führen. Im linken Bild sind die einzelnen Bereiche gekennzeichnet. Im der rechten Abbildung sind die Ergebnisse der Th/U-Analysen der VTB-280 dargestellt.

Bei den Proben im *komplexen Bereich* muß es also abgesehen von der Uran-Auslaugung mindestens einmal zu einer Uran-Akkumulation gekommen sein. Mit der Erklärung, daß Uran nicht nur gelöst, sondern auch wieder akkumuliert wird, könnten dann auch die Überschüsse in einigen Proben erklärt werden.

Welcher Prozeß führt zu einer sekundären Akkumulation von Uran?

Das Material, welches im Neckarschwemmfächer zur Deposition kommt, sollte aufgrund der bevorzugten Auslaugung des ^{234}U gegenüber ^{238}U ein $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnis < 1 aufweisen. Da viele Proben $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ -Aktivitätsverhältnisse > 1 aufweisen, muß die Quelle für die Uran-Akkumulation eine positive $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur besitzen. Dies wird auch in Abbildung 4.12 deutlich. Die Tiefenprofile von U/Th-Massenverhältnis und $\delta^{234}\text{U}$ zeigen bei den Proben mit positiven $\delta^{234}\text{U}$ -Werten einen sehr ähnlichen Verlauf, d.h. mit Erhöhung des U/Th-Massenverhältnisses verschiebt sich auch der $\delta^{234}\text{U}$ -Wert hin zu positiven Werten. Auch das deutet darauf hin, daß das akkumulierte Uran eine positive $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur haben muß.

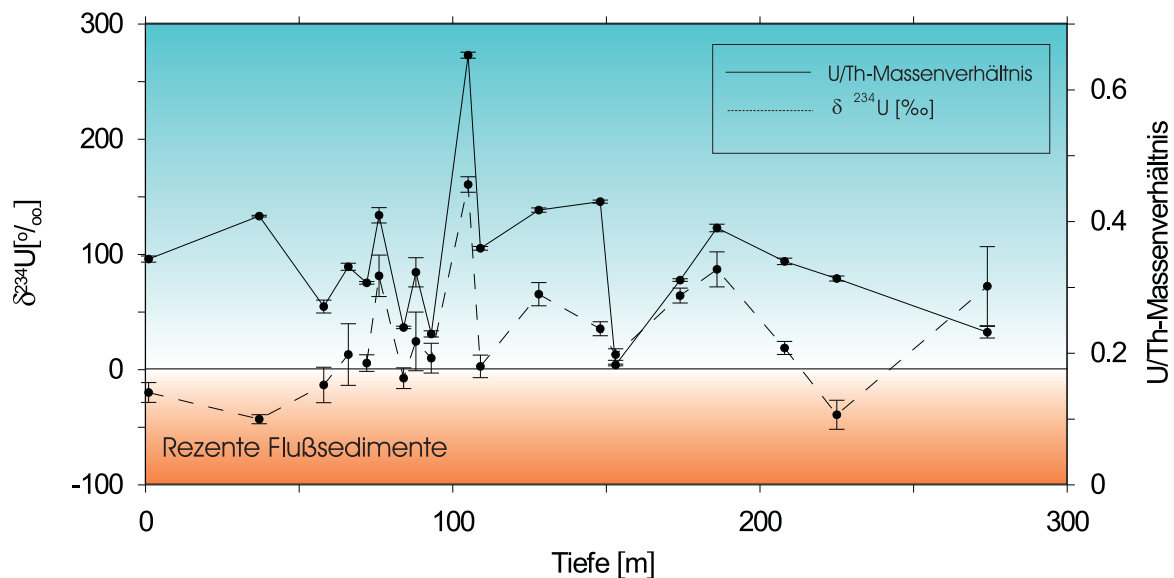


Abb. 4.12: Es sind die Tiefenprofile von $\delta^{234}\text{U}$ und U/Th-Massenverhältnis dargestellt. Proben mit positiven $\delta^{234}\text{U}$ -Werten zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die U/Th-Verhältnisse. Das sekundär akkumulierte Uran hat demnach positive $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur.

Grund- und Porenwässer sind gewöhnlich an ^{234}U gegenüber ^{238}U angereichert (Osmond & Cowart, 1992; Andrews & Kay, 1982; Banner et al., 1990). Da die Sedimente des Heidelberger Neckarschwemmfächers in Kontakt mit zirkulierendem Grundwasser stehen, wird im folgenden deren möglicher Einfluß auf die U/Th-Isotopensignatur der Sedimente näher untersucht.

Bereits im Jahre 1979 wurden von Mangini et al. (1979) α -spektrometrische Uran-Isotopenanalysen an Grundwasserproben aus dem Bereich des Heidelberger Neckar-

schwemmfächer durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Probe	Tiefe [m]	^{238}U [$\mu\text{g l}^{-1}$]	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]
Entensee I	20	$0,84 \pm 0,06$	620 ± 70
Wiesenweg III	26	$1,05 \pm 0,04$	970 ± 60
Wiesenweg I	36	$0,92 \pm 0,04$	520 ± 50
Wiesenweg II	43	$1,59 \pm 0,05$	570 ± 50
Entensee III	108	$1,84 \pm 0,06$	590 ± 50

Tab. 4.2: Ergebnisse der α -spektrometrischen Uran-Isotopenanalysen an Grundwasserproben des Heidelberger Neckarschwemmfächers; aus *Mangini et al. (1979)*.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden aus den drei Grundwasserleitern (Oberer, Mittlerer und Unterer Grundwasserleiter, vgl. Abschnitt 2.2.3) Proben auf die Uran-Konzentration und -Isotopie hin massenspektrometrisch untersucht.

Grundwasserleiter	^{238}U [$\mu\text{g l}^{-1}$]	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]
Oberer (Brunnen I)	$1,09 \pm 0,06$	312 ± 34
Mittlerer (Brunnen III)	$1,26 \pm 0,04$	493 ± 19
Unterer (TB I)	$1,22 \pm 0,11$	778 ± 21

Tab. 4.3: Ergebnisse der massenspektrometrischen Uran-Isotopenanalysen an Grundwasserproben aus den drei quartären Aquiferen (Oberer, Mittlerer und Unterer Grundwasserleiter, vgl. Abschnitt 2.2.3) des Heidelberger Neckarschwemmfächers.

Die Darstellung des U/Th-Massenverhältnisses über dem $\delta^{234}\text{U}$ ist sehr instruktiv, um zu untersuchen, welche $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur das sekundär akkumulierte Uran in der Probe hat. Für Gesteine und Böden werden in der Literatur U/Th-Verhältnisse von 0,23 bis 0,35 zitiert (*Rosholt et al., 1966*). Die $\delta^{234}\text{U}$ -Werte von Material, das während der Verwitterung Uran verloren hat, liegen zwischen -50 ‰ und 0 ‰. In Abbildung 4.13 ist dieser Bereich braun dargestellt. Der Einfluß von sekundären Uran-Akkumulationsprozessen kann für unterschiedliche $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignaturen des Grundwassers berechnet werden (typische ^{238}U -Konzentration 2,5 ppm). Das Modell für den Uraneintrag ergibt für eine $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur des Wassers von 300 ‰ die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Werten (siehe blauer Bereich in Abbildung

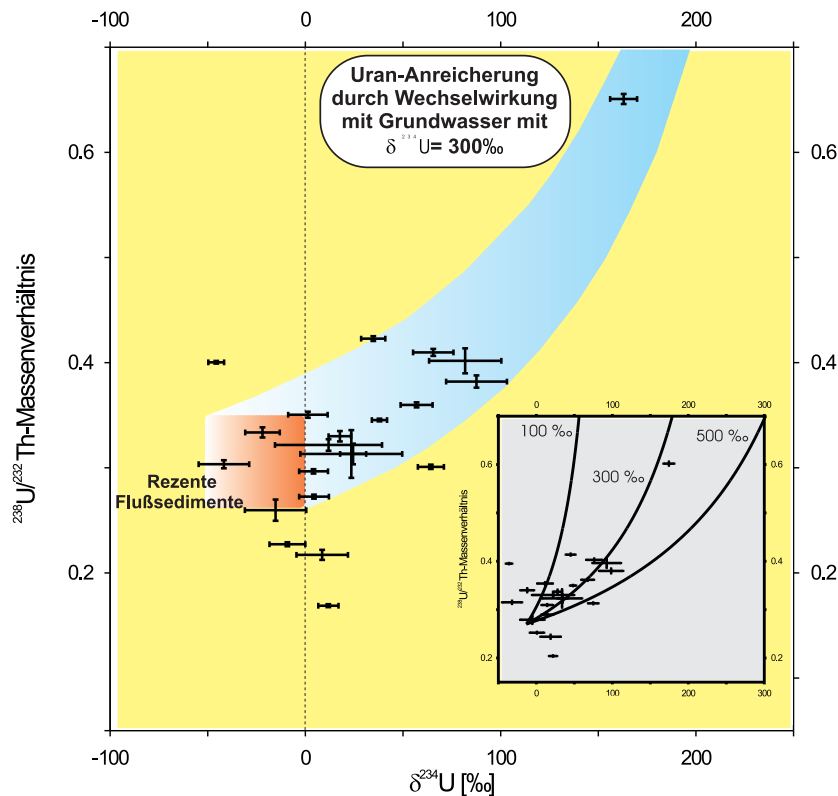


Abb. 4.13: Ausgehend von einem in der Literatur angegebenen Bereich für U/Th-Verhältnisse für Gesteine und Böden von 0,23 bis 0,35 (Rosholt et al., 1966) und $\delta^{234}\text{U}$ -Werte von verwittertem Material zwischen -50‰ und 0‰ zeigt die Wechselwirkung mit Wasser, das einen $\delta^{234}\text{U}$ -Wert von 300‰ aufweist, die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Proben aus dem Heidelberger Neckarschwemmfächer.

4.13). Im Oberen Grundwasserleiter wurde ein Wert von $312 \pm 34\text{‰}$ gemessen. Die sekundäre Uranakkumulation aus dem Grundwasser findet demnach sehr früh statt, wenn das in Wechselwirkung stehende Wasser $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopenwerte aufweist, die dem heutigen Oberen Grundwasserleiter entsprechen. An dieser Stelle sei auf die Modellrechnungen für Uran-Isotope im Grundwasser in Abschnitt 4.7 verwiesen.

4.4.3 Parametrisierung des postdepositionalen Uraneintrages

Mithilfe der $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur der Proben und des Wassers läßt sich die sekundäre Uranakkumulation parametrisieren. Zunächst wird die Aktivität des heute gemessenen ^{234}U als Summe der zum Zeitpunkt der Deposition vorhandenen ^{234}U -Aktivität und

der ^{234}U -Aktivität, die der Probe nach der Deposition (Post-Deposition) hinzugefügt wird, beschrieben.

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} = ^{234}\text{U}_{\text{Deposition}} + ^{234}\text{U}_{\text{Post-Deposition}} \quad (4.6)$$

Die beiden Summanden können jeweils durch die Produkte aus der Aktivität des ^{238}U und der jeweiligen Uran-Isotopensignatur in einfacher Weise erweitert werden.

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} + \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{Post-Deposition}}$$

Nach Ersetzen der nicht zugänglichen Größe ($^{238}\text{U}_{\text{Post-Deposition}}$) und Umformungen erhält man nach Auflösung nach der gewünschten Größe ($^{238}\text{U}_{\text{Deposition}}$) die Gleichung 4.7 für die ^{238}U -Aktivität zum Zeitpunkt der Deposition.

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} + \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} \left(^{238}\text{U}_{\text{heute}} - ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} \right)$$

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} + \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{heute}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}}$$

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{heute}} = \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}}$$

$$^{234}\text{U}_{\text{heute}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{heute}} = ^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} \left(\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} \right)$$

$$^{238}\text{U}_{\text{Deposition}} = \frac{^{234}\text{U}_{\text{heute}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} ^{238}\text{U}_{\text{heute}}}{\left(\left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Deposition}} - \left(\frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Wasser}} \right)} \quad (4.7)$$

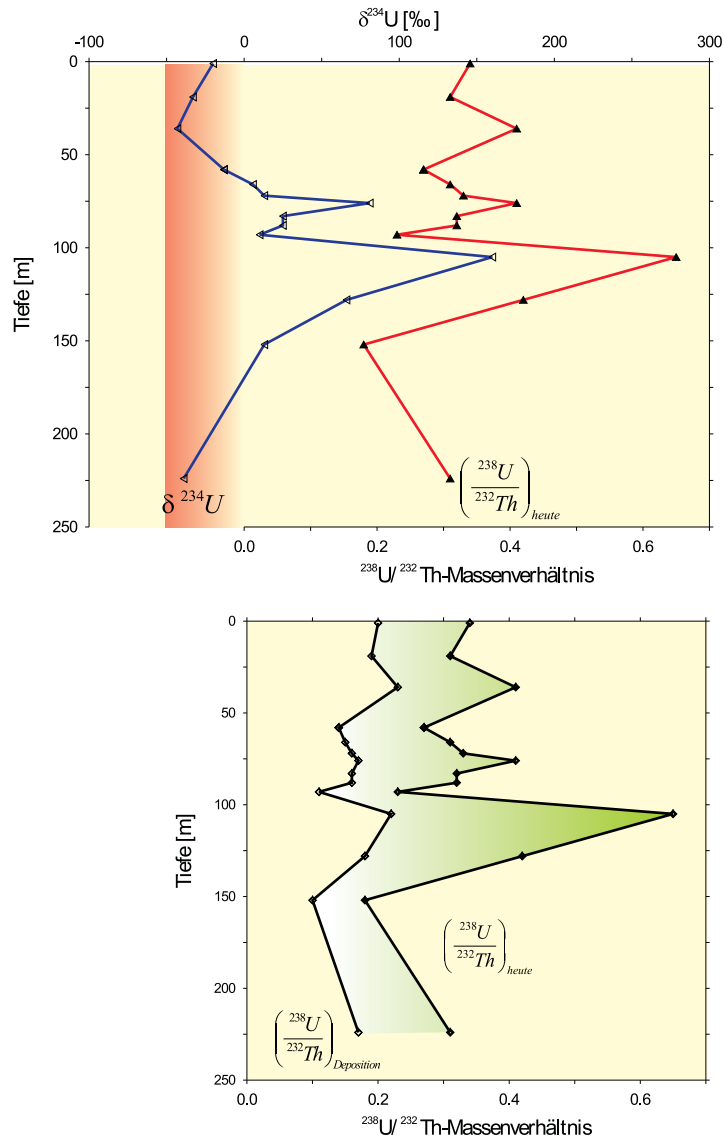


Abb. 4.14: Bilanzierung der sekundären Urananreicherung. Im oberen Bild sind die Tiefenprofile der gemessenen Werte für das $\delta^{234}\text{U}$ und das U/Th-Massenverhältnis dargestellt. Die Proben mit positiven $\delta^{234}\text{U}$ -Werten zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie die U/Th-Massenverhältnisse. Mithilfe Formel 4.7 lassen sich mit einem $\delta^{234}\text{U}$ -Wert für das Wasser von 300 ‰ die initialen Aktivitäten von ^{238}U berechnen. Damit ergibt sich die untere Abbildung, in der die U/Th-Massenverhältnisse zum Zeitpunkt der Deposition und zum heutigen Zeitpunkt dargestellt sind.

Damit kann die Geschichte der komplexen Auslaugung und Akkumulation von Uran rekonstruiert werden. In Abbildung 4.14 sind das primäre U/Th-Verhältnis des Aus-

gangsmaterials, das initiale U/Th-Verhältnis zum Zeitpunkt der Deposition und das heutige Verhältnis mit den postdepositionalen Veränderungen dargestellt.

Die sekundäre postdepositionale Urananreicherung durch die Wechselwirkung mit dem Grundwasser wirft die Frage auf, in welcher Form das zunächst im Grundwasser gelöste Uran in die partikuläre Phase wechselt. Dabei stehen zwei Möglichkeiten zur Diskussion. Durch die Veränderung der Redox-Bedingungen nach der Sedimentation, kann es zur Adsorption von Uran auf den Partikeloberflächen kommen. Beim zweiten möglichen Prozeß kommt es bereits in diesem frühen Stadium der Diagenese zu authigenen Mineralneubildungen, die Uran aus dem Grundwasser aufnehmen. Um diese Frage zu klären, wurden exemplarische Röntgendiffraktometer-Untersuchungen sowohl an einer stark überprägten (VTB280-105), als auch an einer ungestörten Proben (VTB280-058) durchgeführt. In der stark überprägten Probe sind außer den in Abschnitt 4.2 dargestellten Haupt-Tonmineralen, ein Eisenhydroxid-Peak zu erkennen (Abbildung 4.15). Diese Eisenhydroxide (FeOOH) entstehen häufig in oberflächennahen Bereichen, in denen Wasser und freier Sauerstoff vorhanden ist (Yapp, 1987). Diese Untersuchungen zeigen, daß es bereits in diesem frühen Stadium der Diagenese zu Mineralneubildungen kommen kann, die Uran aus dem Grundwasser aufnehmen können. Yapp (1987) verwendete die stabilen Sauerstoff- und Wasserstoff-Isotope als Geothermometer, um die Wassertemperaturen zur Zeit der Bildung zu rekonstruieren.

4.5 Diskussion der Blei-Isotopendaten

Die Pb-Isotopenstudie wurde im Laboratorium für Geochronologie am in Abschnitt 3.4.4 vorgestellten MAT261 durchgeführt. Die Isotopenverhältnisse weisen vergleichbare Werte wie die Ergebnisse der Analysen von quartären Sedimenten des Bodensees auf (Kober *et al.*, 1999, die Ergebnisse der Pb-Isotopenstudie sind in Abbildung 4.16 dargestellt).

Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen Konzentration der Mutterisotope (^{238}U und ^{232}Th) und der radiogenen Komponente zu sehen (siehe Abbildung 4.17).

Die Berechnung der primären U/Th-Verhältnisse kann wie in Abschnitt 4.3.2 mithilfe der Pb-Isotopendaten durchgeführt werden. Die abgeleitete Beziehung aus Abschnitt 4.3.2 lautet:

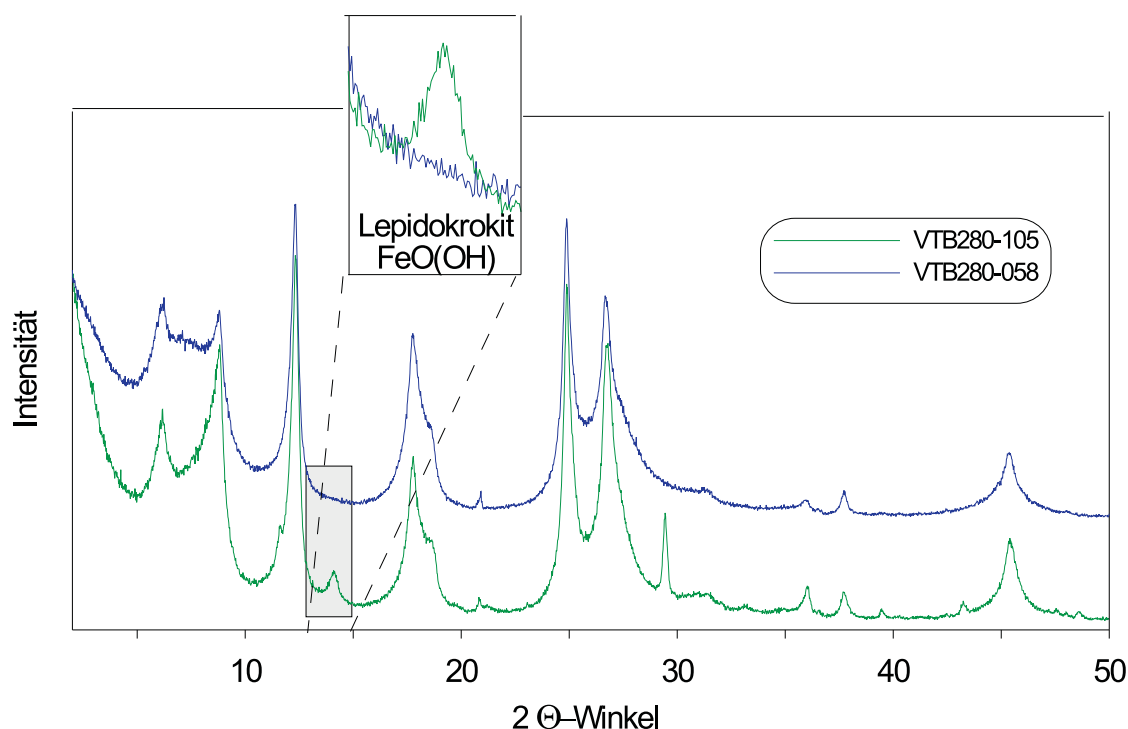


Abb. 4.15: Röntgendiffraktogramme einer ungestörten (VTB280-058) und einer stark überprägten Probe (VTB280-105). In der stark überprägten Probe ist ein deutlicher Peak von Fe-Hydroxid-Mineralen zu erkennen. Das zeigt, daß es bereits in diesen oberflächennahen Bereichen zu authigenen Mineralneubildungen kommen kann.

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{^{238}\text{U}}{^{232}\text{Th}} \right) = \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{gem.}} - \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{akz.}}}{\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{gem.}} - \left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} \right)_{\text{akz.}}} \cdot \frac{(e^{\lambda_{232}t} - 1)}{(e^{\lambda_{238}t} - 1)} \quad (4.8)$$

Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 diskutiert hat das Alter der Ausgangsgesteine im Bereich von einigen 100 Ma aufgrund der kleinen Zerfallskonstanten von ^{238}U und ^{232}Th keinen Einfluß auf das U/Th-Verhältnis. Für die mesozoischen Quellgesteine der Neckarschwemmfächer-Sedimente werden im folgenden 200 Mio Jahre als ausreichende Näherung verwendet.

Es existieren keine Pb-Isotopen-Daten von den Quellgesteinen des Heidelberger Neckarschwemmfächers aus dem mesozoischen Deckgebirge. Aus diesem Grund müssen zur Ableitung der primären U/Th-Verhältnisse Pb-Isotopendaten aus Vererzungen des mesozoischen Deckgebirges der Südpfalz von *Krahn* (1988) verwendet werden. Extrapoliert

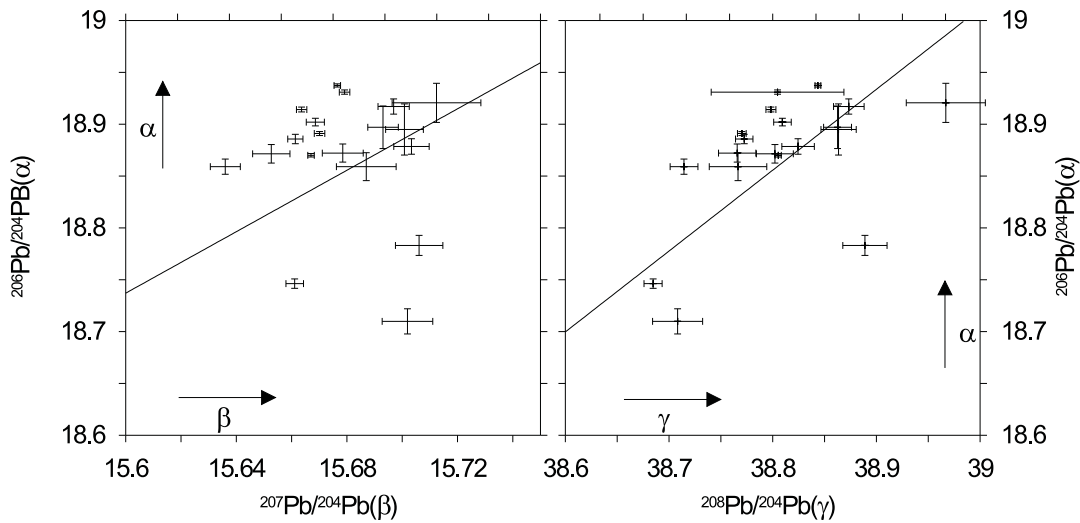


Abb. 4.16: Darstellung der Blei-Isotopenverhältnisse der Neckarschwemmfächer-Sedimente.

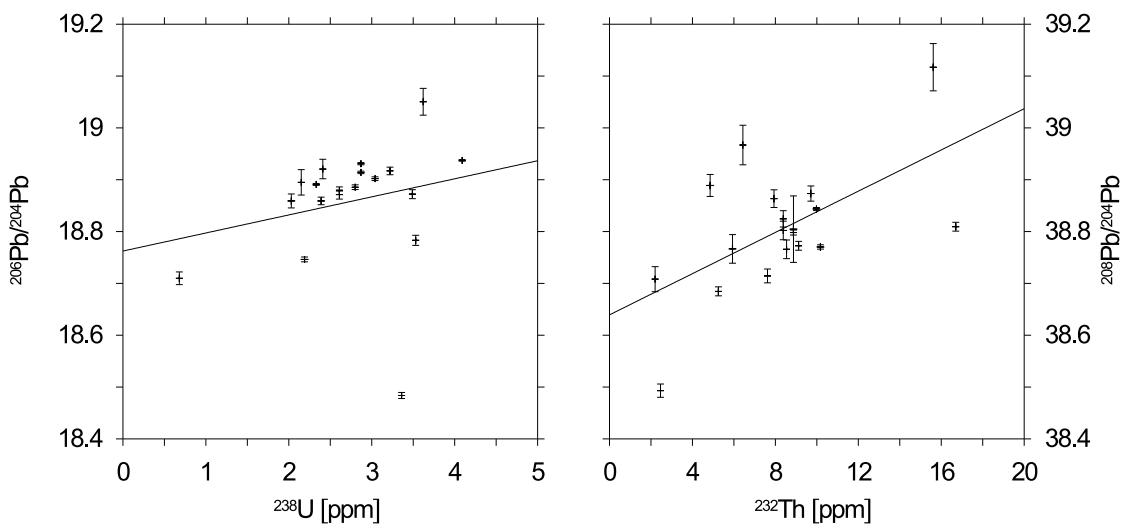


Abb. 4.17: Es sind die auf ^{204}Pb normierten Endglieder der ^{232}Th - und ^{238}U -Zerfallsreihe über der Häufigkeit ihrer Mutterisotope dargestellt. Die Regressionsgeraden zeigen Radiogenität des Bleis.

man eine Regressionsgerade in einem $(\alpha \gamma)$ -Diagramm, so läuft die Gerade durch die von Kober (1983) analysierten Kalifeldspatdaten aus dem Schwarzwald. Kalifeldspäte enthalten nur sehr wenig Uran und Thorium. Es wird folglich kaum weiteres radio- genes Blei gebildet. Damit ist der Zustand des Blei-Isotopensystems zum Zeitpunkt der Kalifeldspatentstehung gespeichert. Die Blei-Isotopie des Gesamtgesteins, welches

Uran und Thorium in anderen Mineralphasen enthält, verändert sich entlang einer Entwicklungslinie (vgl. Abschnitt 3.3).

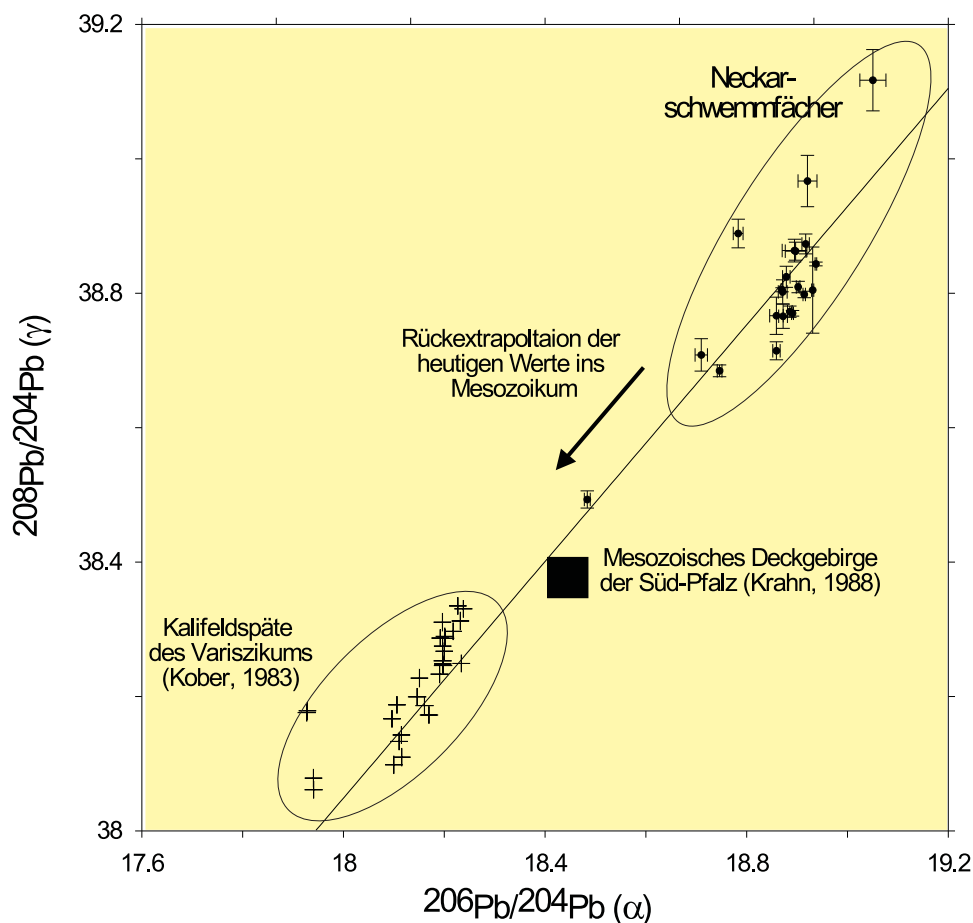


Abb. 4.18: $(\alpha\gamma)$ -Darstellung der Blei-Isotopendaten des Heidelberger Neckarschwemmfächers. Die Extrapolation Regressionsgeraden durch diese Punkte fittet die variszischen Kalifeldspat-Werte von *Kober* (1983). Die Daten der Vererzungen aus dem Mesozoischen Deckgebirge der Südpfalz (*Krahn*, 1988) liegen auf dieser Regressionsgeraden.

Die Tatsache, daß die Daten der Vererzungen aus dem Mesozoischen Deckgebirge der Südpfalz auf dieser linearen Entwicklungslinie zwischen Neckarschwemmfächer-Sedimenten und Kalifeldspäten des variszischen Grundgebirges liegen, zeigt, daß sich die Pb-Isotopie zum Zeitpunkt der Erzgenese bereits von den variszischen Werten weiterentwickelt hat. Auch Rückrechnungen der Pb-Isotopendaten des Neckarschwemmfächers und die Entwicklung der Kalifeldspatdaten auf 200 Ma ergeben Pb-Isotopenverhältnisse, die im Bereich der Daten von *Krahn* (1988) liegen. Aus diesem

Grund werden im folgenden die Pb-Isotopendaten der Vererzungen aus der Südpfalz von *Krahn* (1988) als Abschätzung für die akzessorische Bleikomponente der Neckarschwemmfächer-Sedimente verwendet. Aus der Formel 4.5 lassen sich dann die primären U/Th-Verhältnisse direkt berechnen. Das Tiefenprofil der primären U/Th-Verhältnisse ist in Abbildung 4.19 dargestellt. Der Schwankungsbereich dieser Werte liegt zwischen 0,2 und 0,4. In diesem Bereich liegen auch Literaturwerte für Gesteine und Böden (*Rosholt et al.*, 1966).

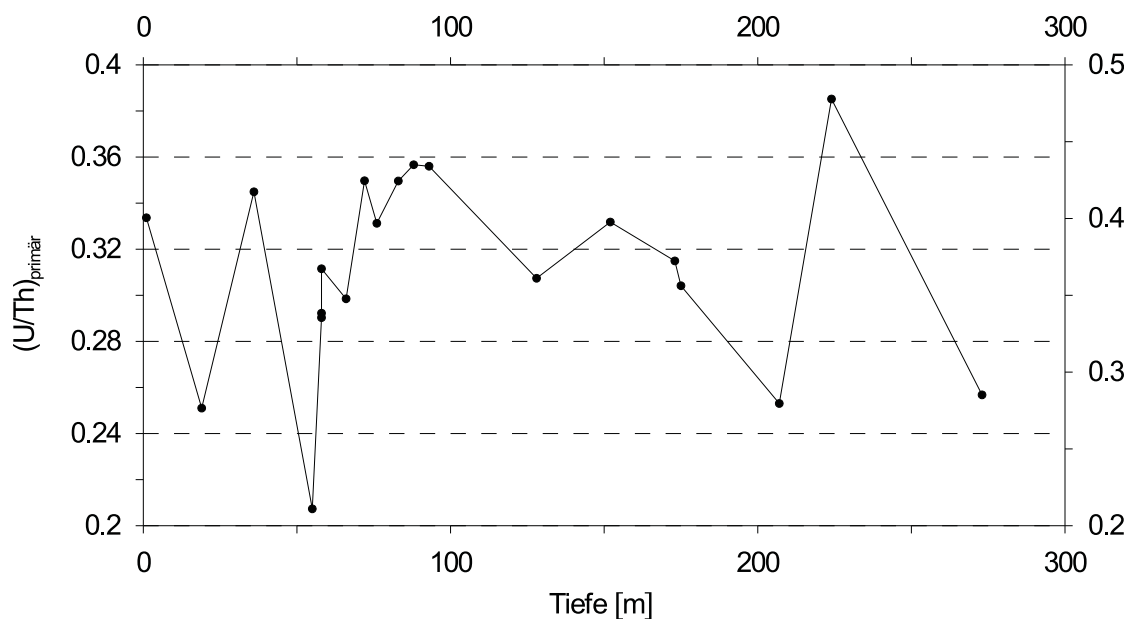


Abb. 4.19: Primäre U/Th-Verhältnisse, berechnet mit akzessorischen Blei-Komponenten des Mesozoischen Deckgebirges der Südpfalz von *Krahn* (1988).

Mit den primären U/Th-Verhältnissen des Ausgangsmaterials kann die Mobilität von Uran bis ins Quellgebiet rekonstruiert werden. Ausgehend vom *frischen* Gesteinsmaterial wird durch die Verwitterung Uran in der fluiden Phase gelöst. Die an Uran verarmten Partikel kommen im Neckarschwemmfächer mit einem erheblich niedrigeren U/Th-Verhältnis zur Deposition, als das Ausgangsmaterial. Nach der Deposition, in einem sehr frühen Stadium der Diagenese, kommt es zu einer sekundären Urananreicherung durch authigene Fe-Hydroxid-Mineralisation. In Abbildung 4.20 sind die Ergebnisse im Tiefenprofil nochmals dargestellt und bilanziert. Einige Proben weisen höhere U/Th-Verhältnisse, als das Ausgangsmaterial auf.

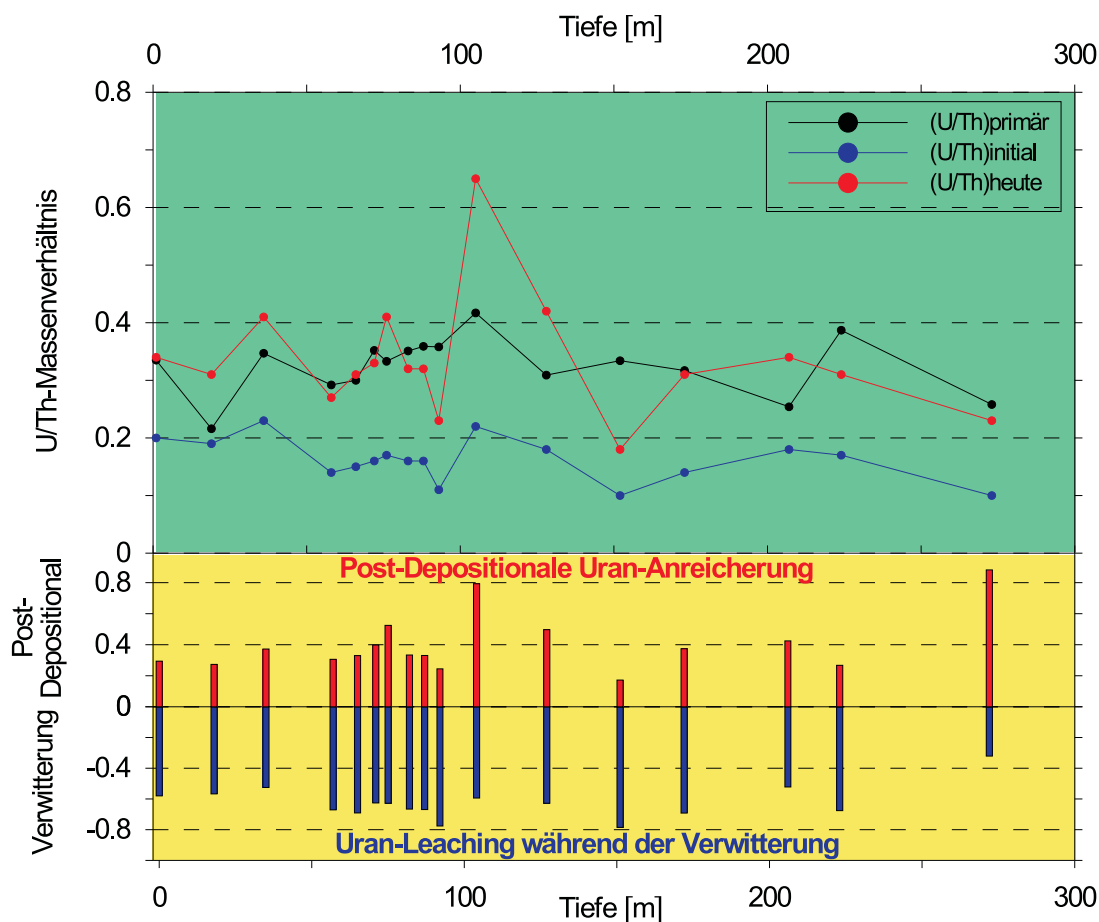


Abb. 4.20: Im oberen Teil der Abbildung sind die U/Th-Verhältnisse des Ausgangsgesteins (primär), zum Zeitpunkt der Deposition (initial) und nach der postdepositionalen Urananreicherung dargestellt. Im unteren Teil sind die initialen und heutigen U/Th-Verhältnisse bezogen auf das primäre U/Th-Verhältnis des Ausgangsgesteins dargestellt.

4.6 Datierungsansätze

4.6.1 ^{230}Th -Exzeß-Alder der ungestörten Proben

Bereits im Jahr 1978 wurden in Heidelberg erste Versuche für eine Altersbestimmung der Sedimente des Heidelberger Neckarschwemmfächers über das Verhältnis $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ unternommen (Maisenbacher, 1978). Damals wurden α -spektrometrische Th/U-Analysen an 6 tonigen Schichten zwischen 38 m und 205 m der Trinkwasserbohrungen *Entensee II* und *Entensee III* durchgeführt. In der ersten Phase der hier vorlie-

genden Arbeit wurden an diesem Material massenspektrometrische Vergleichsmessungen durchgeführt. Das Probenmaterial war bereits in Korngrößenfraktionen getrennt.

Die Urproben wurden damals mehrere Stunden in destilliertem Wasser eingeweicht und die Korngröße $< 44 \mu\text{m}$ durch Naßsieben vom übrigen Material getrennt (Maisenbacher, 1978). Die weitere Trennung in die verschiedenen Korngrößenfraktionen erfolgte durch Sedimentation in einem Atterberg-Zylinder. Im letzten Schritt wurde das verbliebene Material ($< 2 \mu\text{m}$) unter der Infrarotlampe eingedampft.

Tatsächlich zeigten alle Proben deutlich niedrigere U/Th-Verhältnisse, als Literaturwerte für Gesteine und Böden (Rosholt *et al.*, 1966). Außerdem wurde ein deutlicher ^{230}Th -Überschuß in den meisten Proben festgestellt. Die α -spektrometrischen Messungen wiesen jedoch relativ große Unsicherheiten auf.

Die vorhergehenden Kapitel haben gezeigt, daß sich Uran außerordentlich mobil in der wäßrigen Phase verhält. Die ersten präzisen massenspektrometrischen Analysen an diesem Material zeigten einen Zusammenhang zwischen der Dauer, welche die Proben bei der Trennung in Korngrößenfraktionen mit dem Wasser in Kontakt standen und dem Grad der Uranauslaugung. Die Größenfraktion $< 2 \mu\text{m}$ hatte die größten U/Th-Verhältnisse und stark positive $\delta^{234}\text{U}$ -Werte. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der Trennung in Korngrößenfraktionen durch den Kontakt mit Wasser sekundäres Uran remobilisiert wurde. Dieser Prozeß generiert dann artifizielle Ungleichgewichte (in diesem Fall einen ^{230}Th -Überschuß). Mit der kleinsten Korngrößenfraktion wurde dann das Wasser mit dem darin gelösten Uran eingengt und ausgefällt, was eine Urananreicherung zur Folge hat. Die Ungleichgewichte, die sich aus diesen Proben ergeben, stehen in keinem Zusammenhang mehr mit den Fraktionierungsprozessen, die im Zusammenhang mit dem Sedimentationsprozeß stehen. Eine Altersabschätzung nach den in Abschnitt 4.3 abgeleiteten Zusammenhängen ist nicht möglich. Aus diesem Grunde machte es keinen Sinn an dem alten Probenmaterial weiterzuarbeiten. Bei der Sichtung des Bohrkernlagers im Wasserwerk Rauschen wurde die VTB280-Entensee ausgewählt und, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, von den Heidelberger Stadtwerken für die Durchführung dieser Arbeit zur Verfügung gestellt.

Bei den ausgewählten Proben der VTB280-Entensee wurde eine stark variierende post-depositionale Uran-Anreicherung aus dem zirkulierenden Grundwasser nachgewiesen (vgl. Abschnitt 4.4). Für eine Datierung nach dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren kommen jedoch nur jene Proben in Betracht, die keine sekundäre Uran-

Aufnahme aufweisen. Das sind Proben, die einerseits signifikante ^{230}Th -Überschüsse besitzen und deren $\delta^{234}\text{U}$ -Werte zwischen -50‰ und 0‰ liegen. Nur zwei Proben erfüllen diese Kriterien für eine Altersabschätzung. Die berechneten Alter sind in Tabelle 4.4 dargestellt. Sie passen erstaunlich gut zu den stratigraphisch bestimmten Altern (Fezer, 1998). Eine dritte Probe (VTB280-066) zeigt sehr schwache sekundäre Uran-Akkumulation aus dem Grundwasser. Das abgeleitete Alter dieser Probe ist erheblich älter, als die beiden nicht überprägten Proben und die Stratigraphie erwarten lassen. An dieser Probe wird deutlich, daß bereits eine geringe Störung des Systems durch die sekundäre Aufnahme von Uran aus dem Grundwasser, die Proben isotopisch älter erscheinen lassen.

Tiefe [m]	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]	$^{230}\text{Th}_{exz.}$ [dpm/g]	$(\text{U}/\text{Th})_{prim.}$	Alter [ka]	strat. Alter [ka]
58	-13,28	0,51	0,399	49	61
225	-39,12	0,69	0,387	243	258
66	+13,17	0,03	0,32	149	74

Tab. 4.4: Zwei Proben, die die Kriterien für eine Altersabschätzung nach der $^{230}\text{Th}_{exz.}$ -Methode erlauben, wurden mit den in Abschnitt 3.3 bestimmten primären U/Th-Verhältnissen bestimmt. Dabei ergeben sich Alter, die erstaunlich gut mit den stratigraphisch bestimmten Altern übereinstimmen. An einer dritten Probe, die nur eine sehr schwache sekundäre Uran-Akkumulation zeigt, wird deutlich, wie sensitiv das System auf Störungen reagiert. Geringer sekundärer Uran-Eintrag bewirkt eine *künstliche Alterung* der Probe.

Die Unsicherheit dieser Alter kommt hauptsächlich von der Unsicherheit aus der Abschätzung der primären U/Th-Verhältnisse. Sie liegen in der Größenordnung von 10 ka. Eine genauere Abschätzung der primären U/Th-Verhältnisse ist aufgrund der Unsicherheiten bei der Ableitung der akzessorischen Blei-Komponente kaum möglich. Hier sind die Grenzen der Genauigkeit dieses Verfahrens erreicht.

4.6.2 Exemplarische $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Studie an stark überprägten Proben

Für die exemplarische Untersuchung der $^{231}\text{Pa}/^{230}\text{Th}$ -Verhältnisse wurden zwei Proben mit besonders hohen $\delta^{234}\text{U}$ -Werten ausgewählt. Die Messungen wurden mit einem ICP-

MS (Micromass PlasmaTrace 2) am Geomar in Kiel durchgeführt. Das Verfahren ist bei *Fietzke* (2000) ausführlich beschrieben.

Das Mutternuklid von ^{231}Pa ist das Isotop ^{235}U . ^{231}Pa ist ähnlich wie ^{230}Th ein stark partikelreaktives Zwischenglied in der ^{235}U -Zerfallsreihe.

Wie bereits erwähnt zeigen die meisten Proben eine mehr oder weniger starke post-depositionale Urananreicherung aus dem Grundwasser. Dies geht sowohl aus den erhöhten $\delta^{234}\text{U}$ -Werten, als auch aus den hohen ^{230}Th -Aktivitäten hervor. Im Falle einer nachträglichen Urananreicherung können die gemessenen ^{230}Th - und ^{231}Pa -Aktivitäten als die Summe des ^{230}Th -Überschusses, einem Gleichgewichtsanteil und einer mit dem angereicherten Uran ansteigenden Komponente beschreiben:

$$^{230}\text{Th}_{\text{heute}} = (^{230}\text{Th}_{\text{tot}} - ^{238}\text{U}_{\text{ini}}) \cdot e^{-\lambda_{230} \cdot t} + ^{238}\text{U}_{\text{ini}} + (^{238}\text{U}_{\text{tot}} - ^{238}\text{U}_{\text{ini}}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{230} \cdot t}) \quad (4.9)$$

Entsprechend gilt für das ^{231}Pa :

$$^{231}\text{Pa}_{\text{heute}} = (^{231}\text{Pa}_{\text{tot}} - ^{235}\text{U}_{\text{ini}}) \cdot e^{-\lambda_{231} \cdot t} + ^{235}\text{U}_{\text{ini}} + (^{235}\text{U}_{\text{tot}} - ^{235}\text{U}_{\text{ini}}) \cdot (1 - e^{-\lambda_{231} \cdot t}) \quad (4.10)$$

Befinden sich im primären Gestein ^{230}Th und ^{231}Pa im radioaktiven Gleichgewicht, so beträgt das $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnis 21,71. Da beide Partikel sehr stark dazu neigen an detritisches Material gebunden zu sein, kann davon ausgegangen werden, daß auch zum Zeitpunkt der Deposition das Aktivitätsverhältnis von ^{230}Th und ^{231}Pa den Wert 21,71 hat. Kommt es nun nach der Sedimentation zu der vorher beschriebenen sekundären Urananreicherung, so bewegen sich die Töchterverteilungen auf ein Gleichgewicht mit den Uranisotopen zu. Aufgrund der unterschiedlichen Halbwertszeiten von ^{230}Th und ^{231}Pa läuft das ^{231}Pa schneller ins Gleichgewicht. In Abbildung 4.21 ist der Verlauf des $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnisses bei unterschiedlicher Urananreicherungen als Funktion der Zeit dargestellt. Das Beispiel geht von einer initialen Urankonzentration von 0,5 dpm/g (typische Konzentration in den kiesigen Proben), einem initialen ^{230}Th -Überschuß von 0,5 dpm/g und der sekundären Uraufnahme (hier 5 und 10 dpm/g) zeitgleich zur Sedimentation aus.

Nach einer sekundären Urananreicherung verringert sich zunächst das $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnis mit der Zeit und strebt dann wieder dem Gleichgewichtswert von 21,71 zu. Zwar entspricht ein gemessenes $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnis (hier als Beispiel 16,5) zwei verschiedenen Altern, diese sollten jedoch mithilfe der Stratigraphie ausgewählt werden können.

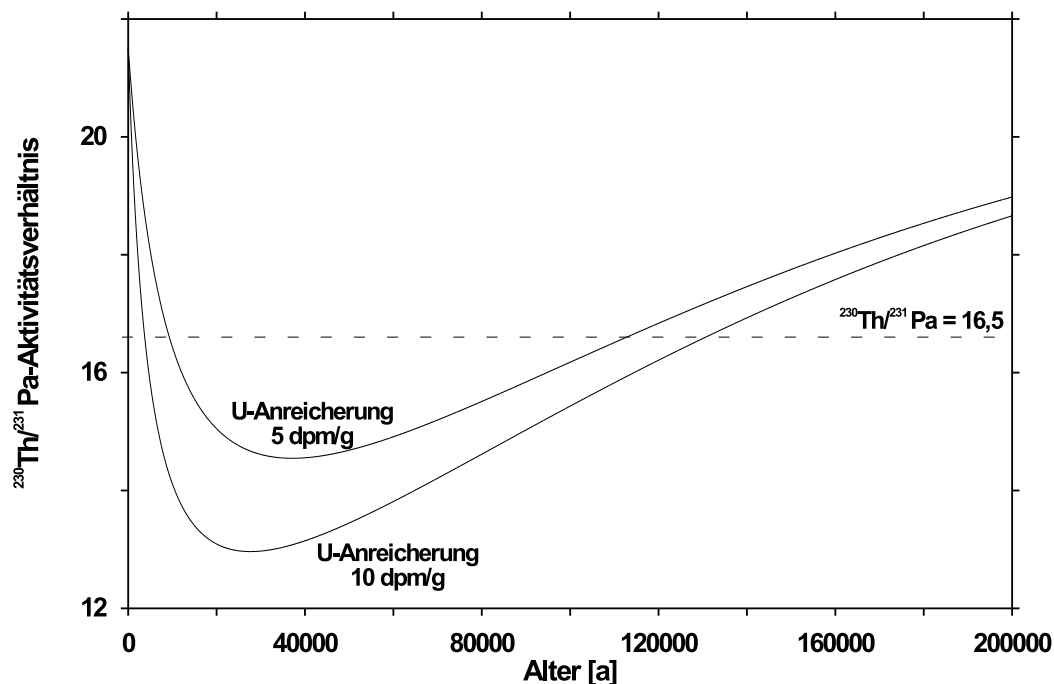


Abb. 4.21: Es ist der zeitliche Verlauf der $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnisse bei unterschiedlichen sekundären Urananreicherungen aus dem Grundwasser dargestellt. Ein gemessenes $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Verhältnis entspricht bei bekannter Urananreicherung zwei Altern, von denen das geologisch sinnvolle mithilfe stratigraphischer Methoden bestimmt werden muß

Probe	Tiefe [m]	$^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ Akt.-Verh.
VTB280-055	55	$10,5 \pm 1,29$
VTB280-105	105	$5,3 \pm 0,99$

Tab. 4.5: $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnisse an stark überprägten Proben.

Die untersuchten Proben zeigen außerordentlich niedrige $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnisse (siehe Tabelle 4.5). Nach der oben beschriebenen Theorie würden diese

Aktivitätsverhältnisse sekundäre Urananreicherung $> 50 \text{ dpm g}^{-1}$ bedeuten. Eine sekundäre Urananreicherung von dieser Größe wird hier stark bezweifelt, zumal die über die $\delta^{234}\text{U}$ -Werte abgeleiteten sekundären Anreicherungen bei Probe VTB280-055 bei $2,8 \text{ dpm g}^{-1}$ und bei Probe VTB280-105 bei $1,8 \text{ dpm g}^{-1}$ liegen. Derzeit gibt es keine Erklärung für diese unerwartet niedrigen Aktivitätsverhältnisse. Ein Prozeß, der bei der Bildung der klastischen Sedimente des Heidelberger Neckarschwemmfächers und der frühen Diagenese ^{231}Pa gegenüber dem ^{230}Th akkumuliert, ist nicht bekannt. Ein geringeres $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnis als der Gleichgewichtswert zum Zeitpunkt der Deposition kann zu den in Tabelle 4.5 dargestellten Werten führen. Allerdings sind keine Daten von rezenten klastischen Sedimenten bekannt. Aus diesem Grund ist eine Altersabschätzung über das $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnis in stark überprägten Proben in diesem Stadium noch nicht möglich.

4.7 Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser

In diesem Abschnitt wird ein theoretisches Modell für Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser vorgestellt. Die formale Beschreibung der Zusammenhänge soll mit den Daten aus der vorliegenden Arbeit und Literaturwerten überprüft werden.

Im ersten Schritt werden die Urankonzentrationen in Gesteinen und im Wasser in absolute Teilchenzahlen pro Masseneinheit umgerechnet. Die Konzentrationen von ^{238}U werden gewöhnlich für Gesteine in ppm (oder $\mu\text{g g}^{-1}$) und für Fluide in μgl^{-1} angegeben. Die absolute Anzahl der ^{238}U -Atome ($N_{238}(c_{238})$) in 1g Gestein oder 1l Wasser erhält man durch Multiplikation der Konzentration mit der Avogadro-Zahl N_A ($6,022 \cdot 10^{23}$) und Division mit der molaren Masse (M_i) des Atoms in g mol^{-1} :

$$N_{238}(c_{238}) = c_{238} \cdot 10^{-6} \cdot N_A \cdot \frac{1}{M_i} \quad (4.11)$$

Um die Anzahl ^{234}U Atome im säkularen radioaktiven Gleichgewichtszustand zu erhalten, muß die Teilchenzahl von ^{238}U mit dem Quotienten der Zerfallskonstanten ($\lambda_{238}/\lambda_{234}$) multipliziert werden (Formel 3.4). Durch die Umrechnung der Konzentrationen in absolute Teilchenzahlen werden die folgenden Schritte erheblich vereinfacht.

In einem porösen Sediment (Porosität k , Dichte ρ) werden im Zeitabschnitt ΔT pro cm^3 N_{234} Atome ^{234}U durch radioaktiven Zerfall des ^{238}U gebildet:

$$N_{234}(c_{238}, \Delta T) = N_{238}(c_{238}) \cdot \rho \cdot \Delta T [(1 - k) \cdot \lambda_{238}] \quad (4.12)$$

Damit kann die Veränderung der $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur im Grundwasser in Abhängigkeit der Zeit berechnet werden. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß nicht alle durch radioaktiven Zerfall gebildeten ^{234}U -Atome in die fluide Phase übergehen. Der Faktor ψ ist ein korrigierender multiplikativer Faktor zwischen 0 und 1. $\Psi = 0$ bedeutet keine Mobilisierung. Bei $\Psi = 1$ werden alle radiogen gebildeten ^{234}U -Atome in die fluide Phase mobilisiert. Für eine Porosität $k = 0,4$, einer typischen Urankonzentration für Sedimente $c_{238} = 2,5 \text{ ppm}$ und einer Dichte $\rho = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$ kann man die $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur in Abhängigkeit der Urankonzentration im Wasser berechnen. Dabei können sowohl der Mobilisierungsfaktor Ψ als auch das Zeitintervall ΔT variiert werden. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 4.22 grafisch dargestellt.

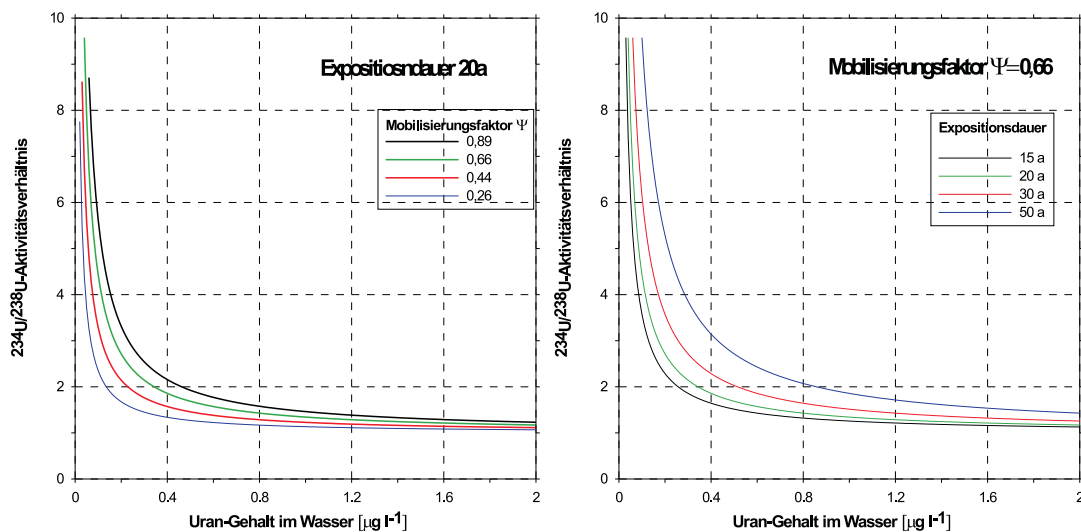


Abb. 4.22: $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur im Grundwasser in Abhängigkeit der Uran-Konzentration. Dabei wird eine Uran-Konzentration im Gestein von 2,5 ppm und eine Porosität von 40% angenommen.

Ψ und ΔT sind keine voneinander unabhängigen Größen. Hat man eine ungefähre Vorstellung von dem Alter des Grundwassers, so kann die Größenordnung für Ψ dar-

aus abgeschätzt werden. Für den Oberen Grundwasserleiter des Heidelberger Neckarschwemmfächers geben die Stadtwerke Heidelberg ein Alter zwischen 15 und 20 Jahren an (Kochowski, pers. Mit.). Mit der in dieser Arbeit gemessenen $\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur von 321 ‰ und einer Urankonzentration im Oberen Grundwasserleiter von $1,09 \mu\text{g l}^{-1}$ ergibt sich für Ψ zwischen 0,89 und 0,66. Von dem radiogen gebildeten ^{234}U werden 66% bis 89% in die fluide Phase mobilisiert. Dieser Wert ist relativ hoch, wenn man überlegt, daß die α -Recoil Länge eines ^{234}U Atoms in Mineralen etwa 20 nm beträgt. Tonminerale haben typische Korngrößen, die im μm -Bereich liegen. Allerdings kann auch durch Gitterfehler Wasser in die Minerale eindringen und Uran mobilisieren.

Nimmt man den so abgeschätzten Wert für Ψ , so lassen sich auch für den Mittleren und Unteren Grundwasserleiter Alter abschätzen. Nach diesen Abschätzungen hat das Wasser des Mittleren Grundwasserleiters ein Alter zwischen 27 und 36 Jahren. Das Wasser des Unteren Grundwasserleiters ist zwischen 42 und 55 Jahre alt (vgl. Tabelle 4.7). In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse der Uran-Isotopen-Analysen mit den hier bestimmten Parametern dargestellt.

Grundwasserleiter	^{238}U [$\mu\text{g l}^{-1}$]	$\delta^{234}\text{U}$ [‰]
Oberer (Brunnen I)	$1,09 \pm 0,06$	312 ± 34
Mittlerer (Brunnen III)	$1,26 \pm 0,04$	493 ± 19
Unterer (TB I)	$1,22 \pm 0,11$	778 ± 21

Tab. 4.6: Ergebnisse der massenspektrometrischen Uran-Isotopenanalysen an Grundwasserproben aus den drei quartären Aquiferen (Oberer, Mittlerer und Unterer Grundwasserleiter, vgl. Abschnitt 2.2.3) des Heidelberger Neckarschwemmfächers.

In Abbildung 4.23 sind die Ergebnisse der Uran-Isotopenanalysen der drei Aquifere des Heidelberger Neckarschwemmfächers dargestellt.

geschätztes Alter des OGWL	Ψ	Alter MGWL [a]	Alter UGWL [a]
15	0,89	27	42
20	0,66	36	55
30	0,44	54	83
50	0,26	91	141
100	0,13	184	281

Tab. 4.7: Ergebnisse der Grundwasserdatierung. Das Alter des Oberen Grundwasserleiters (OGWL) liegt nach Angaben der Heidelberger Stadtwerken (Kochowski, pers. Mit.) zwischen 15 und 20 Jahren. Daraus ergeben sich entsprechende Werte für den Mobilisierungsfaktor Ψ , die das Datierungsverfahren kalibrieren. Aus der Annahme für das Alter des OGWL können Alter für den Mittleren und Unteren Grundwasserleiter des Heidelberger Neckarschwemmfächers abgeleitet werden.

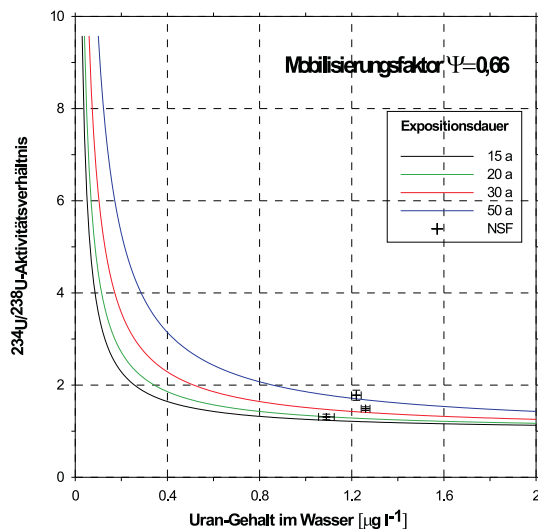


Abb. 4.23: Kalibration des Modells für Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser. Die Ergebnisse der Uran-Isotopenanalysen von drei Aquiferen des Heidelberger Neckarschwemmfächers können mit dem theoretischen Modell für Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser sehr gut beschrieben werden.

Kapitel 5

Fazit

5.1 Evaluation des geochronologischen Potentials dieser Ansätze

Eine Hauptaufgabe der vorliegenden Arbeit war es, die Verwendungsmöglichkeit der Kombination von Ungleichgewichtszuständen in den natürlichen Zerfallsreihen mit radiogenen Pb-Isotopen für die quartäre Geochronologie anhand der Sedimente des Heidelberger Neckarschwemmfächers zu untersuchen.

Es zeigt sich, daß eine Datierung von quartären klastischen Sedimentprofilen nach der in dieser Arbeit beschriebenen ^{230}Th -Exzeß-Methode erheblich durch die postdepositionale Wechselwirkung der Sedimente mit dem Grundwasser und sekundäre Uran-Akkumulation erschwert wird. Um die Stärke der sekundären Überprägung der Proben zu untersuchen, ist der $\delta^{234}\text{U}$ -Wert ausreichend. Es ist jedoch auch bei der heutigen Meßtechnik sehr aufwendig den $\delta^{234}\text{U}$ -Wert präzise zu bestimmen. Proben, die keine Wechselwirkung mit dem Grundwasser aufweisen, ergeben mit diesem Ansatz durchaus sinnvolle Alter. Um die akzessorische Bleikomponente des Ausgangsmaterials abzuleiten, sollte die Geologie des Quellgebietes der Sedimente ausreichend bekannt sein. Die akzessorische Bleikomponente geht sehr sensibel in die Beziehung zur Berechnung der Sedimentationsalter ein. Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so bietet der Datierungsansatz sehr gute Möglichkeiten klastische Sedimente im Altersbereich bis 300 ka mit einer Genauigkeit von etwa 10 ka zu datieren.

Der zweite Ansatz an stark überprägten Proben mithilfe des $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Verhältnisses eine Altersabschätzung durchzuführen, wurde in der vorliegenden Arbeit nur exemplarisch an zwei Proben untersucht. Es ergeben sich Aktivitätsverhältnisse, die im Moment nicht eindeutig interpretiert werden können. Hier sind ausführlichere Studien zum Fraktionierungsverhalten von Thorium und Protaktinium bei der Verwitterung und zum zeitlichen Verlauf der sekundären Uran-Akkumulation nötig, um Aussagen über das Potential dieses Ansatzes machen zu können. Die Unsicherheiten dieses Verfahrens sind jedoch auf jeden Fall größer als mit dem Datierungsverfahren über die ^{230}Th -Exzeß-Methode, da es außerordentlich schwer ist den Zeitpunkt der sekundären Uran-Anreicherung ausreichend genau zu bestimmen.

5.2 Die Relevanz klastisch-fluviatiler Sedimentprofile als kontinentale Klimaarchive

Die Kritik, an der klimatischen Interpretation von klastisch-fluviatilen Sedimentprofilen ist durchaus berechtigt, wenn man die Komplexität der Sedimentationsprozesse in einem Schwemmfächer betrachtet. Im Falle des Heidelberger Neckarschwemmfächer kommen jedoch einige günstige Faktoren zusammen, die es durchaus sinnvoll machen nähere Untersuchungen durchzuführen. Nicht nur die vergleichsweise rasche Subsidenz der Grabenscholle, sondern auch die räumliche Repräsentativität der Abfolge von tonigen und kiesigen Horizonten und deren Strukturähnlichkeit mit marinen Klimakurven sprechen für eine klimatische Interpretation. Die Frequenzanalyse des Profils der VTB280-Entensee ergab bis in hohe Frequenzbereiche von wenigen Metern Subsidenzraten, die mit der rezenten Subsidenzrate erstaunlich gut übereinstimmen. Als Hauptargument jedoch stehen die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten absoluten Alter in zwei Tiefenbereichen, die die stratigraphisch bestimmten Alter bestätigen. Damit wurde gezeigt, daß klastische Sedimentprofile in ihrer Stratigraphie durchaus klimatische Informationen über die Zeit der Sedimentbildung liefern und als kontinentale Klimaarchive bei der Lösung klimatischer Fragen erheblich beitragen können.

Kapitel 6

Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden isotopengeochemische Prozesse des Heidelberger Neckarschwemmfächers anhand der Sedimente im Neckarschwemmfächers untersucht. Als konsequente Folge wird nun in den Quellgebieten das Fraktionierungsverhalten der relevanten Isotopensysteme studiert. Im Rahmen einer Promotion im Heidelberger Graduiertenkolleg (GRK273) *Wechselwirkung von Fluiden mit Fest- und Lockergesteinen* werden Untersuchungen zum Fraktionierungsverhalten der Isotopensysteme U/Th, Pb, Sr und Nd bei der Verwitterung des Ausgangsmaterials in den Quellgebieten des Heidelberger Neckarschwemmfächers untersucht.

Durch die unerwartet niedrigen $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Verhältnisse in zwei besonders stark sekundär überprägten Proben sind neue Fragen zum Fraktionierungsverhalten von Thorium und Protaktinium bei der Verwitterung aufgekommen. Zur Klärung der offenen Fragen sollte eine ausführliche Untersuchung dieser beiden Isotope durchgeführt werden.

Anhang A

Bohrprotokoll der VTB280-Entensee

Die Bohrung wurde von der Bohrgesellschaft mbH August Göttker aus Wathlingen durchgeführt. Im folgenden sind Auszüge aus dem Bohrprotokoll aufgelistet.

Ortsname der Bohrung: Heidelberg VTB280-Entensee

Auftraggeber: Stadtwerke Heidelberg

Auftrag-Nr.: 6200/0123

Bohrzeit: 12. bis 30. September 1975

Eingesetztes Bohrgerät: G400 Nr. 283

Bohrerätfführer: Bruno Zakfeld

Zweck der Bohrung: Aufschluß und Pegel

Bohrlochmessungen: Firma Tegtmeier/Hannover

Name des beratenden Geologen: Hydro-Geol. Büro Prof. Dr. Schneider/Bielefeld

Anhang B

Profilaufnahme der VTB280-Entensee

Tiefe [m]	Art	Korngröße	Beschaffenheit	Farbe	Auffälligkeiten
000 - 001	Boden	U, S bis gS	Organik, Steine, Löß	dunkelbraun	geringe organische Anteile
001 - 002	Löß ?	T, U, wenig S, einzelne G	sehr fein, tonig	gelb	rezente Schnecken
002 - 003	Löß ?	U, T, wenig S	Fein, tonig	gelb bis braun	
003 - 004	Sand	U, S bis gS	grobkörnig	hellbraun	
004 - 005	Sand	fS bis gS	grobkörnig	hellbraun	
005 - 006	Sand	fS bis gS, wenig fG	grusig	grau bis mehrfarbig	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
006 - 007	Sand	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	grau bis hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
007 - 008	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	grau bis braun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
008 - 009	Kies	gS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis mehrfarbig	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
009 - 010	Sand	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis mehrfarbig	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
010 - 011	Kies	gS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
011 - 012	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	gleichkörnig, sandig	grau bis mehrfarbig	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
012 - 013	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
013 - 014	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	grau bis mehrfarbig	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
014 - 015	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
015 - 016	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, kantig, Qz, BS
016 - 017	Kies	gS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
017 - 018	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
018 - 019	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
019 - 020	Kies	mS bis fG, Gesteinsbr.	eckig, kantig, sandig	hellbraun bis mehrf.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
020 - 021	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
021 - 022	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
022 - 023	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
023 - 024	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	eckig, kantig, sandig	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
024 - 025	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
025 - 026	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
026 - 027	Sand	fS bis mG, Gesteinsbruchstücke	grusig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
027 - 028	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, verbacken	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
028 - 029	Sand	U bis fG	schluffig, hart	braun	leicht verbacken
029 - 030	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, wenig G	braun	leicht verbacken
030 - 031	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, wenig G	braun	leicht verbacken
031 - 032	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, wenig G	braun	leicht verbacken
032 - 033	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
033 - 034	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
034 - 035	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK

Tiefe [m]	Art	Korngröße	Beschaffenheit	Farbe	Auffälligkeiten
035 - 036	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
036 - 037	Schluff	T, U, wenig S, einzelne G	hart	dunkelbraun	verbacken
037 - 038	Sand	U bis fG	schluffig, hart	hellbraun	verbacken
038 - 039	Sand	U bis fG	mittelkörnig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
039 - 040	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
040 - 041	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
041 - 042	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	feinsandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
042 - 043	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
043 - 044	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
044 - 045	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
045 - 046	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun	Steine, eckige Komponenten, JK
046 - 047	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun	Steine, eckige Komponenten, JK
047 - 048	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
048 - 049	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
049 - 050	Kies	mS bis fG	sandig, grusig	braun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
050 - 051	Kies	gS bis fG	sandig, grusig	braun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
051 - 052	Kies	gS bis fG	sandig, grusig	braun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
052 - 053	Kies	gS bis mG	grusig	hellbraun	Steine, eckige Komponenten, JK
053 - 054	Sand	gS bis mG	grusig	graubraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
054 - 055	Kies	gS bis fG	grusig	braun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
055 - 056	Kies	gS bis fG	grusig	braun bis bunt	Schwarze St., eckige Komp., JK
056 - 057	Kies	gS bis fG	grusig	dunkelbraun	Schwarze Steine, eckige Komp., JK
057 - 058	Ton	T, U	hart	dunkelbraun	verbacken
058 - 059	Ton	T, U	hart	dunkelbraun	verbacken
059 - 060	Ton	T, U	hart	dunkelbraun	verbacken
060 - 061	Schluff	T, U, wenig S	hart	hellbraun	eisenfarbige Linsen, Holz ?
061 - 062	Sand	fS bis fG	grusig	hellbraun	eisenfarbige Linsen
062 - 063	Sand	fS bis fG	grusig	hellbraun	eisenfarbige Linsen, Stein
063 - 064	Sand	fS bis gS	mittelkörnig	hellbraun	rotbraune Linsen
064 - 065	Sand	fS bis gS	grobkörnig	hellbraun	eisenfarbige Linsen, Stein
065 - 066	Ton	T, U	hart	hell- bis rotbraun	eisenfarbige Linsen, verbacken
066 - 067	Ton	T, U, wenig S	hart	hell- bis rotbraun	verbacken
067 - 068	Ton	T, U, wenig S	hart	rotbraun	verbacken
068 - 069	Schluff	U bis S	sandig, mittelkörnig	hellbraun	verbacken
069 - 070	Sand	U bis S	feinkörnig	hellbraun	leicht verbacken
070 - 071	Ton	T bis S	sandig	gelb bis hellbraun	verbacken
071 - 072	Ton	T bis S	sandig, hart	gelb bis hellbraun	verbacken
072 - 073	Ton	T, U	hart	hellgrau	verbacken
073 - 074	Ton	T, U	hart	hellgrau	verbacken
074 - 075	Ton	T	hart	dunkelgrau	verbacken, lagig
075 - 076	Ton	T	hart	dunkelgrau	verbacken, lagig
076 - 077	Ton	T	hart	dunkelgrau	verbacken, lagig
077 - 078	Ton	T, einzelne mG	hart	dunkelgrau	verbacken
078 - 079	Ton	T, U	hart	graubraun	verbacken
079 - 080	Sand	fS bis fG	mittelkörnig	hellgrau	einzelner Fsp. (Durchm. 3mm)
080 - 081	Sand	fS bis fG	mittelkörnig	grau	einzelne Schalenbr.
081 - 082	Schluff	T, U, wenig fS	hart	dunkelgrau	verbacken
082 - 083	Ton	T bis fS	hart	hell- bis dunkelbraun	verbacken, teils lagig
083 - 084	Ton	T bis fS	hart	hell- bis dunkelbraun	verbacken, teils lagig
084 - 085	Ton	T bis fS	hart	hellbraun	verbacken
085 - 086	Ton	T bis fS	hart	braun	verbacken
086 - 087	Ton	T bis fS	sehr hart	braun	verbacken
087 - 088	Ton	T bis fS	hart	hellbraun	verbacken
088 - 089	Ton	T bis fS	hart	hellbraun	verbacken
089 - 090	Ton	T, U, wenig fS	hart, sandig	hellbraun	leicht verbacken
090 - 091	Ton	T, U, wenig fS	hart	hell- bis dunkelbraun	verbacken
091 - 092	Ton	T, U	hart	dunkelbraun	verbacken, lagig
092 - 093	Ton	T, U	hart	dunkelbraun	verbacken, lagig
093 - 094	Ton	T, U, wenig fS	hart	dunkelbraun	verbacken
094 - 095	Ton	T, U, wenig fS	hart	mittelbraun	verbacken
095 - 096	Ton	T bis mS, einzelne G	hart	braun bis ocker	verbacken
096 - 097	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	sandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
097 - 098	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
098 - 099	Kies	mS bis mG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
099 - 100	Kies	mS bis gG, Gestbr, Stein	sandig, grusig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
100 - 101	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchst.	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
101 - 102	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
102 - 103	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
103 - 104	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
104 - 105	Ton	T, U, S, wenig G	sandig, hart	grau bis braun	verbacken

Tiefe [m]	Art	Korngröße	Beschaffenheit	Farbe	Auffälligkeiten
105 - 106	Ton	T, U, wenig S, viel G	hart	grau	verbacken
106 - 107	Schluff	U bis fG	sandig, hart	grau bis braun	verbacken
107 - 108	Schluff	U bis gS	sandig	braun	verbacken
108 - 109	Schluff	U bis mS	sandig	braun bis ocker	verbacken, Holz ?
109 - 110	Ton	T, U, bis mS	hart	dunkelbraun	verbacken, Holz ?
110 - 111	Ton	T, U, wenig S	hart	dunkelbraun mit ocker	verbacken
111 - 112	Schluff	U, wenig S	hart	hellbraun bis gelblich	verbacken, rote Partikel
112 - 113	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig	braun bis rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
113 - 114	Kies	gS bis fG, wenig S, Gesteinsbr.	grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
114 - 115	Kies	gS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
115 - 116	Kies	gS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
116 - 117	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
117 - 118	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	hart	hellbraun	leicht verbacken, Qz, BS, MK
118 - 119	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	hart	hellbraun	leicht verbacken, Qz, BS, MK
119 - 120	Sand	U bis fG	hart	hellbraun bis rotbraun	verbacken
120 - 121	Schluff	U bis fG	feinsandig	hellbraun bis rotbraun	verbacken
121 - 122	Sand	U bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	hellbraun bis ocker	verbacken
122 - 123	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
123 - 124	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
124 - 125	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	braun bis bunt + ocker	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
125 - 126	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	braun bis bunt + ocker	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK, JK
126 - 127	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	braun + ocker	zerbrochene Kiesel, MK, JK
127 - 128	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	braun	zerbrochene Kiesel
128 - 129	Schluff	T, U, bis mS, einzelne G	hart	dunkelbraun + ocker	verbacken
129 - 130	Schluff	T, U, bis fG	hart, sandig	braun	verbacken
130 - 131	Schluff	U bis gS, wenig fG	hart, feinsandig	dunkelbraun + ocker	verbacken
131 - 132	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	hart, grobkörnig	dunkelbraun + ocker	verbacken
132 - 133	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	hart	dunkelbraun + ocker	verbacken
133 - 134	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
134 - 135	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
135 - 136	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobkörnig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
136 - 137	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobkörnig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
137 - 138	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, mittelkörnig	braun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
138 - 139	Sand	mS bis gS, wenig G	mittelkörnig	braun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
139 - 140	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
140 - 141	Sand	fS bis fG	grusig, mittelkörnig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
141 - 142	Sand	fS bis fG	grusig, mittelkörnig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
142 - 143	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
143 - 144	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
144 - 145	Schluff	T bis gS, einzelne G	hart	braun	verbacken
145 - 146	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobkörnig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
146 - 147	Sand	T, U, S, bis fG	mittelsandig, grusig	hellbraun + ocker	eckige Komponenten
147 - 148	Ton	T, U, bis fS, einzelne G	schluffig	dunkelgrau	verbacken
148 - 149	Ton	T, U, bis fS	schluffig	hellbraun + ocker	verbacken
149 - 150	Schluff	U bis mS	feinsandig	grau + ocker	leicht verbacken
150 - 151	Schluff	T, U, bis mS, einzelne G	schluffig bis feinsandig	braun	verbacken
151 - 152	Ton	T, U, bis fS	hart	grau bis braun	verbacken
152 - 153	Ton	T, U, bis fS	hart	braun + ocker	verbacken
153 - 154	Ton	T, U, bis fS	hart	braun + ocker	verbacken
154 - 155	Schluff	T, U, bis mS	feinsandig	dunkelbraun + rotbraun	Holz ?
155 - 156	Schluff	U bis mS, einzelne G	feinsandig	hellbraun + ocker	
156 - 157	Schluff	U bis mS, einzelne G	mittelsandig	dunkelbraun + ocker	
157 - 158	Sand	wenig U, S, bis fG	mittelkörnig	hellbraun + rotbraun	Holz ?
158 - 159	Sand	wenig T, wenig U, S, bis fG	grobkörnig	grau bis braun	Qz, BS, MK
159 - 160	Sand	mS bis gS, wenig G	grobkörnig	hellbraun	Qz, BS, MK
160 - 161	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobkörnig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
161 - 162	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	grau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
162 - 163	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	grau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
163 - 164	Sand	fS bis gS, wenig G	feinkörnig	grau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
164 - 165	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
165 - 166	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
166 - 167	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
167 - 168	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
168 - 169	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, sandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
169 - 170	Kies	U, wenig S, bis fG, Gesteinsbr.	grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
170 - 171	Sand	U, S bis gS, wenig G	mittelkörnig	grau + rotbraun	Holz ?
171 - 172	Sand	U, S bis gS, wenig G	mittelkörnig	grau + rotbraun	Holz ?
172 - 173	Ton	T, U, S bis mS	hart	grau + rotbraun	verbacken
173 - 174	Ton	T, U, S bis mS, einzelne G	hart	grau + rotbraun	verbacken
174 - 175	Schluff	U, wenig S, bis fG, Gesteinsbr.	hart	grau bis bunt	Qz, BS, MK

Tiefe [m]	Art	Korngröße	Beschaffenheit	Farbe	Auffälligkeiten
175 - 176	Sand	T, U, S, bis fG	hart, lagiger Ton	gelblich bis schwarz	verbackener Ton, BS
176 - 177	Schluff	T, U, S bis mS	hart, lagiger Ton	grau bis schwarz + ock.	verbackener Ton
177 - 178	Schluff	U, S bis mS	hart, feinsandig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
178 - 179	Sand	wenig U, fS bis fG, Gesteinsbr.	grobkörnig, grusig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
179 - 180	Sand	wenig U, fS bis fG, Gesteinsbr.	grobkörnig, grusig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
180 - 181	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	grau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
181 - 182	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
182 - 183	Sand	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig, grusig	grau bis braun + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
183 - 184	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
184 - 185	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
185 - 186	Ton	T, U, S bis mS, wenig G	schluffig, feinsandig	hellbraun + ocker	Holz ?
186 - 187	Schluff	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	sandig, grusig	hellbraun bis bunt	
187 - 188	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
188 - 189	Sand	wenig U, S, bis fG, Gesteinsbr.	grobkörnig, grusig	hellbr. bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
189 - 190	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
190 - 191	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
191 - 192	Sand	U, S bis gS, wenig G	feinkörnig	grau + rotbraun	
192 - 193	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
193 - 194	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig, grusig	hellbr. bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
194 - 195	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, wenig G	hellbraun bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
195 - 196	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, wenig G	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
196 - 197	Sand	mS bis gS	sehr gleichkörnig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
197 - 198	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
198 - 199	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
199 - 200	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
200 - 201	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
202 - 202	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
202 - 203	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
203 - 204	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
204 - 205	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelsandig, grusig	grau bis mehrfarbig	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
205 - 206	Kies	mS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
206 - 207	Ton	T, U, wenig S bis mS	schluffig, feinsandig	grau bis gelbl. + ocker	verbacken
207 - 208	Ton	T, U, wenig S bis fS	schluffig, hart	grau + ocker	verbacken
208 - 209	Ton	T, U, wenig S bis fS	schluffig, hart	grau + leicht ocker	verbacken
209 - 210	Ton	T, U, wenig S bis fS	schluffig, hart	grau + leicht ocker	verbacken
210 - 211	Ton	T, U, wenig fS	hart	hellbraun bis schwarz	verbacken, lagig
211 - 212	Ton	T, U, wenig fS	hart	hellbraun bis schwarz	verbacken, lagig
212 - 213	Schluff	T, U, S bis mS	hart, feinsandig	grau bis schwarz	verbacken
213 - 214	Schluff	T, U, S bis mS, Gesteinsbr.	hart, feinsandig	grau + rotbraun	verbacken
214 - 215	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	grau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
215 - 216	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	hellbraun + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
216 - 217	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	hellbraun + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
217 - 218	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
218 - 219	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	grau bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
219 - 220	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
220 - 221	Sand	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, feinkörnig	hellbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
221 - 222	Sand	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	hellbraun bis bunt	eckige Komponenten, Qz, BS, MK
222 - 223	Schluff	T, U, S bis mS, wenig G	hart, feinsandig	hellbraun	zerbrochene Kiesel, BS, MK
223 - 224	Schluff	T, U, S bis fS	hart, feinsandig	hellbraun + ocker	verbacken
224 - 225	Ton	T, U, S bis fS	hart, feinsandig	hellbraun	verbacken
225 - 226	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	mittelkörnig, grusig	hellbraun bis bunt	Qz, BS, MK
226 - 227	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	hellbraun bis bunt	Qz, BS, MK
227 - 228	Sand	wenig U, fS bis fG, Gesteinsbr.	mittelkörnig	grau bis bunt + rotbr.	verbacken, Qz, BS, MK
228 - 229	Sand	wenig U, S, bis fG, Gesteinsbr.	mittelkörnig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
229 - 230	Sand	wenig U, S, bis fG, Gesteinsbr.	mittelkörnig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
230 - 231	Schluff	U, S bis mS	hart, feinsandig	hellbraun + rotbraun	verbacken
231 - 232	Sand	U, S bis mS	feinkörnig	hellbraun + rotbraun	verbacken
232 - 233	Sand	U, S bis mS	feinkörnig	hellbraun + rotbraun	verbacken
233 - 234	Ton	T, U, S bis fS	hart, schluffig	hellbraun	verbacken
234 - 235	Ton	T, U, S bis fS	hart, schluffig	hellbraun	verbacken, lagig
235 - 236	Ton	T, U, S bis fS	hart, schluffig	hellbraun + rotbraun	verbacken, lagig
236 - 237	Ton	T, U, S bis fS	hart, schluffig	hellbraun	verbacken, lagig
237 - 238	Schluff	T, U, S bis fS	feinsandig	dunkelbraun + rotbraun	verbacken
238 - 239	Sand	U, S bis gS, wenig G	schluffig, mittelkörnig	dunkelbraun + rotbraun	Holz ?
239 - 240	Sand	fS bis gS	grobsandig, gleichkö.	hellbraun + rotbraun	Holz ?
240 - 241	Sand	fS bis gS, wenig G	grusig, gleichkörnig	hellbraun + rotbraun	eckige Komponenten, Qz, BS, KS
241 - 242	Sand	U, S bis gS, wenig G	schluffig, mittelkörnig	dunkelbraun + rotbraun	Holz ?
242 - 243	Sand	mS bis gS, wenig G, Gesteinsbr.	schluffig, gleichkörnig	dunkelbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, KS
243 - 244	Sand	U, S bis gS	schluffig, gleichkörnig	dunkelgrau	
244 - 245	Sand	fS bis gS	gleichkörnig	dunkelgrau	

Tiefe [m]	Art	Korngröße	Beschaffenheit	Farbe	Auffälligkeiten
245 - 246	Sand	U, S bis gS, einzelne G	schluffig, gleichkörnig	dunkelgrau + rotbraun	Holz ?
246 - 247	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, gleichkörnig	dunkelgrau + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
247 - 248	Sand	U, S bis gS, wenig G	feinkörnig	dunkelgrau + rotbraun	Holz ? Qz, BS, MK
248 - 249	Sand	fS bis fG	grusig, grobkörnig	grau bis bunt + rotbraun	eckige Komponenten, Qz, BS
249 - 250	Sand	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobkörnig,	grau bis bunt	eckige Komponenten, Qz, BS
250 - 251	Sand	U, S, bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, mittelkörnig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
251 - 252	Sand	fS bis gS, wenig G	feinkörnig	hellbraun	
252 - 253	Sand	fS bis gS, wenig G	mittelkörnig	grau + rotbraun	Holz ?
253 - 254	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt + rotbraun	zerbrochene Kiesel, Qz, BSMK
254 - 255	Sand	wenig U, S, bis fG, Gesteinsbr.	grusig, mittelkörnig	grau	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK,
255 - 256	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobsandig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
256 - 257	Sand	wenig U, S, bis fG, Gesteinsbr	grobkörnig, grusig	hellbraun bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
257 - 258	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grobkörnig, grusig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
258 - 259	Sand	U, S bis gS, wenig G	feinkörnig	grau bis bunt + rotbr.	Eisen ?
259 - 260	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, mittelsandig	grau bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
260 - 261	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt + rotbr.	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, Stein
261 - 262	Sand	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
262 - 263	Sand	fS bis gS, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS
263 - 264	Schluff	T, U, S bis mS	feinsandig	hellbraun + ocker	verbacken
264 - 265	Schluff	T, U, S bis mS	feinsandig	hellbraun + ocker	verbacken
265 - 266	Sand	fS bis gS, einzelne G	feinkörnig	hellbraun	
266 - 267	Sand	fS bis gS	gleichkörnig	hellbraun	
267 - 268	Sand	wenig U, S bis gS, einzelne G	mittelkörnig	grau + rotbraun	Eisen ?
268 - 269	Sand	wenig U, S bis gS, einzelne G	mittelkörnig	grau	verbacken
269 - 270	Sand	S bis gS, einzelne G	grusig, mittelkörnig	hellbraun	
270 - 271	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
271 - 272	Kies	fS bis fG, Gesteinsbruchstücke	grusig, grobsandig	grau bis bunt	zerbrochene Kiesel, Qz, BS, MK
272 - 273	Ton	T, U, S bis fS	schluffig, hart	grau + ocker	verbacken, lagig
273 - 274	Ton	T, U, S bis fS	schluffig, hart	grau + rotbraun	verbacken, lagig
274 - 275	Ton	T, U, S bis fS	schluffig, hart	grau + rotbraun	verbacken, lagig
275 - 276	Ton	T, U, S bis fS	schluffig, hart	hellbraun bis gelblich	verbacken, lagig

Anhang C

Informationen zur Analytik

C.1 Mikrowellenprogramme

```
WORK PROGRAM          *1
(1-20)                ENT=OK
STEP TIME      POWER  PRESS  TEMP
  1 00:05:00   300W    0 B    0
  2 00:01:00    0W    25 B   100
  3 00:02:00   400W    25 B   100
  4 00:05:00    0W    25 B   100
  5 00:02:00   500W    25 B   100
  6 00:20:00    0W    25 B   100
  7 00:00:00    0W    0 B    0
  8 00:00:00    0W    0 B    0
  9 00:00:00    0W    0 B    0
 10 00:00:00    0W    0 B    0
RCTRL=OFF TAT=OFF TWIST=ON VENT=00:30:00
```

```
WORK PROGRAM *2
(1-20) ENT=OK
STEP TIME POWER PRESS TEMP
1 00:01:00 0W 0 B 0
2 00:05:00 300W 15 B 110
3 00:04:00 400W 15 B 110
4 00:03:00 500W 15 B 110
5 00:03:00 600W 15 B 110
6 00:12:00 350W 15 B 110
7 00:00:00 0W 0 B 0
8 00:00:00 0W 0 B 0
9 00:00:00 0W 0 B 0
10 00:00:00 0W 0 B 0
RCTRL=OFF TAT=OFF TWIST=ON VENT=00:60:00
```

```
WORK PROGRAM *3
(1-20) ENT=OK
STEP TIME POWER PRESS TEMP
1 02:00:00 150W 0 B 125
2 00:00:00 0W 0 B 0
3 00:00:00 0W 0 B 0
4 00:00:00 0W 0 B 0
5 00:00:00 0W 0 B 0
6 00:00:00 0W 0 B 0
7 00:00:00 0W 0 B 0
8 00:00:00 0W 0 B 0
9 00:00:00 0W 0 B 0
10 00:00:00 0W 0 B 0
RCTRL=OFF TAT=OFF TWIST=ON VENT=00:30:00
```

C.2 TIMS-Experimente

C.2.1 Uran

```

          Filament step heating procedure
FIL1     NOT DEFINED

          Data Collection
COL6     MULTICOLLECTOR JUMPING MODE

1        NUMBER OF SCANS PER BLOCK           10
2        NUMBER OF BLOCKS PER RUN           30
3        HV-ADJUST TO OPTIMUM POINT         NO
4        REPEAT PEAK CENTER                 5
5        INTERBLOCK ACTION -BASELINE        EACH BLOCK
6                -BASELINE MASS FAR        250.5
7                -BASELINE MASS SEM        NO
8                -DELAY TIME [sec]         8
9                -INTERGRATION TIME [sec]  32
10               -GAIN CALIBRATION [FAR]    USE OLD VALUES
11               -RPQ or ICM-YIELD         5
12               -Z    FOCUS               NO
13               -LENS FOCUS              NO
14        PILOT CHECK -UPPER TOLERANZ [%]    NO
15                -LOWER TOLERANZ [%]     NO
16                -CONTROL FILAMENT        EVA
17                -MAX.CURRENT [mA]        4000
18        INTERSCAN REPORT - 1st RATIO       251/254 (Peak#s 5/1)
19                - 2nd RATIO             249/252 (Peak#s 4/6)
20                - 3rd RATIO             250/254 (Peak#s 2/1)

```

21	PEAK#	MASS	TYPE	CHANNEL	T-Integration [s]	T-Idle [s]
	1	254.0	ISC	FAR2	4	2
	2	250.0	/ISO	ICM		
	3	251.0	/ISO	FAR4		
	4	249.0	ISC	ICM	4	2
	5	251.0	ISC	ICM	4	2
	6	252.0	ISC	ICM	4	2

Data reduction, Step 1

RED15 MULTICOLLECTOR QUADRATIC DRIFT CORRECTION

1	1st INTERFERING ISOTOPE			-PILOT	249
2				-RATIO	.003765
3				INTERFERED MASS	250
4	2nd INTERFERING ISOTOPE			-PILOT	249
5				-RATIO	.12285
6				INTERFERED MASS	251
7	DIXON TEST				TABLE1
8	PRINT RESULTS				YES
9	ELEMENT (FOR WEIGHT % CALC)				None
10	RATIO	PEAK#/PEAK#	MASS/MASS	CORRECTIONS	
	1	5/1	251/254	1.000000	IEC NRM RS
	2	2/1	250/254	1.000000	IEC NRM RS
	3	3/1	251/254	1.000000	IEC NRM RS
	4	4/1	249/254	1.000000	NRM RS
	5	2/4	250/249	1.000000	IEC NRM RS
	6	4/6	249/252	1.000000	IEC RS

C.2.2 Thorium

```

          Filament step heating procedure
FIL1     NOT DEFINED

          Data Collection
COL6     MULTICOLLECTOR JUMPING MODE
  1      NUMBER OF SCANS PER BLOCK           10
  2      NUMBER OF BLOCKS PER RUN           30
  3      HV-ADJUST TO OPTIMUM POINT         NO
  4      REPEAT PEAK CENTER                 5
  5      INTERBLOCK ACTION -BASELINE        EACH BLOCK
  6              -BASELINE MASS FAR        246.5
  7              -BASELINE MASS SEM        NO
  8              -DELAY TIME [sec]         8
  9              -INTERGRATION TIME [sec]  8
 10              -GAIN CALIBRATION [FAR]   USE OLD VALUES
 11              -RPQ or ICM-YIELD         5
 12              -Z   FOCUS                NO
 13              -LENS FOCUS               NO
 14      PILOT CHECK -UPPER TOLERANZ [%]    NO
 15              -LOWER TOLERANZ [%]      NO
 16              -CONTROL FILAMENT         EVA
 17              -MAX.CURRENT [mA]        6500
 18      INTERSCAN REPORT - 1st RATIO       245/248 (Peak#s 2/1)
 19              - 2nd RATIO              246/245 (Peak#s 3/2)
 20              - 3rd RATIO              246/248 (Peak#s 3/1)

```

21	PEAK#	MASS	TYPE	CHANNEL	T-Integration [s]	T-Idle [s]
	1	248.0	ISC	FAR5	2	2
	2	245.0	ISC	ICM	8	2
	3	246.0	ISC	ICM	16	2

Data reduction, Step 1

RED15 MULTICOLLECTOR QUADRATIC DRIFT CORRECTION

1	1st INTERFERING ISOTOPE	-PILOT	THERE IS NO	
2		-RATIO	0	
3		INTERFERED MASS	THERE IS NO	
4	2nd INTERFERING ISOTOPE	-PILOT	THERE IS NO	
5		-RATIO	0	
6		INTERFERED MASS	THERE IS NO	
7	DIXON TEST		TABLE 1	
8	PRINT RESULTS		YES	
9	ELEMENT (FOR WEIGHT % CALC)		None	
10	RATIO	PEAK#/PEAK#	MASS/MASS	CORRECTIONS
	1	2/1	245/248	1.000000 RS
	2	3/2	246/245	1.000000 RS
	3	3/1	246/248	1.000000 RS

C.2.3 Blei

```

          Filament step heating procedure
FIL12    PROGRAMMED STEP HEATER
  1      PILOT CHANNEL                                FAR2
  2      MONITOR - MASS                                208
  3              - RANGE [mV]                        1000
  4      IONI   - PILOT MASS                            208
  5              - RANGE [mV]                        10000
  6              - MAXIMUM FILAMENT CURRENT [mA]      1
  7      EVA   - PILOT MASS                            208
  8              - RANGE [mV]                        1000
  9              - MAXIMUM FILAMENT CURRENT [mA]      2200
 10      WAITING TIME BEFORE MEASUREMENT [min]        1

```

FIL	Tsum [min]	Tline [min]	Pilot	Value	Slope [mA/min]	Steps	Actions
EVA	0.0	3.0	FILC	1500 mA	500	3	RP
EVA	(3.0)	6.0	FILC	1500 mA	500	3	RP
EVA	(9.0)	6.0	FILC	1500 mA	500	3	RP
EVA	(15.0)	3.0	FILC	1500 mA	500	3	RP
EVA	(18.0)	2.0	FILC	1500 mA	500	3	RP
END	(20.0)						

```

Data Collection
COL5  MULTICollector STATIC MODE
1     NUMBER OF SCANS PER BLOCK           10
2     NUMBER OF BLOCKS PER RUN           10
3     ABUNDANCE MEASUREMENT (+/- mass units) NO
4     HV-ADJUST TO OPTIMUM POINT         NO
5     REPEAT PEAK CENTER                  5
6     INTERBLOCK ACTION -BASELINE         USE OLD VALUES
7           -BASELINE MASS                NO
8           -DELAY TIME [sec]             15
9           -INTERGRATION TIME [sec]      32
10          -GAIN CALIBRATION [FAR]       USE OLD VALUES
11          -Z FOCUS                       NO
12          -LENS FOCUS                     NO
13  PILOT CHECK -UPPER TOLERANZ [%]       NO
14          -LOWER TOLERANZ [%]           NO
15          -CONTROL FILAMENT              EVA
16          -MAX.CURRENT [mA]             2200
17  INTERSCAN REPORT - 1st RATIO          204/206
18          - 2nd RATIO                   207/206
19          - 3rd RATIO                   208/206
20  PEAK#  MASS  TYPE  CHANNEL  T-Integration [s]
      1    208.0  ISC   FAR2    8
      2    207.0  /ISO  FAR3
      3    206.0  /ISO  FAR4
      4    204.0  /ISO  FAR5

```

Data reduction, Step 1

RED15 MULTICOLLECTOR QUADRATIC DRIFT CORRECTION

1	1st INTERFERING ISOTOPE			-PILOT		THERE IS NO
2				-RATIO		0
3				INTERFERED MASS		THERE IS NO
4	2nd INTERFERING ISOTOPE			-PILOT		THERE IS NO
5				-RATIO		0
6				INTERFERED MASS		THERE IS NO
7	DIXON TEST					TABLE 1
8	PRINT RESULTS					YES
9	ELEMENT	(FOR WEIGHT % CALC)				None
10	RATIO	PEAK#/PEAK#	MASS/MASS		CORRECTIONS	
	1	3/4	206/204		1.000000 RS	
	2	2/4	207/204		1.000000 RS	
	3	1/4	208/204		1.000000 RS	
	4	4/3	204/206		1.000000 RS	

Data reduction, Step 1

RED15 NOT DEFINED

C.3 Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der Spikes

C.3.1 $^{233}\text{U}/^{236}\text{U}$ -Doppelspike

$$^{234}\text{U}/^{233}\text{U}: 3,375 \cdot 10^{-3} \pm 0,002$$

$$^{235}\text{U}/^{233}\text{U}: 0,1208 \pm 0,0002$$

$$^{238}\text{U}/^{233}\text{U}: 0,0271 \pm 0,0002$$

$$^{233}\text{U}/^{236}\text{U}: 0,87104 \pm 0,00105$$

Konzentration: $0,4163 \pm 0,0006$ ng/g

C.3.2 ^{229}Th -Spike

$$^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th}: 2,67 \cdot 10^{-3} \pm 0,00014$$

$$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}: 4,7 \cdot 10^{-5} \pm 3 \cdot 10^{-6}$$

Konzentration: $0,10294 \pm 0,00020$ ng/g

(Stand: Januar 1998, Eichstädter, pers. Mit.)

C.4 Die Oxidkorrektur von Uran und Thorium

Alle Uran- und Thorium-Isotope werden als Oxide gemessen. Aus diesem Grund ist eine weitere Korrektur der gemessenen Isotopenverhältnisse aufgrund der Isotopie des Sauerstoffs nötig. Für die Isotopie des Sauerstoffs gilt gemäß der Karlsruher Nuklidkarte (6. Auflage 1995, korrigierter Nachdruck 1998): ^{16}O : 99,756 % ^{17}O : 0,039 % und ^{18}O : 0,205 % .

$$^{233}\text{U}: ^{249}\text{U} = ^{233}\text{U} \text{ } ^{16}\text{O}$$

$$^{234}\text{U}: ^{250}\text{U} = ^{234}\text{U} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{233}\text{U} \text{ } ^{17}\text{O}$$

$$^{235}\text{U}: ^{251}\text{U} = ^{235}\text{U} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{234}\text{U} \text{ } ^{17}\text{O} + ^{233}\text{U} \text{ } ^{18}\text{O}$$

$$^{236}\text{U}: ^{252}\text{U} = ^{236}\text{U} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{235}\text{U} \text{ } ^{17}\text{O} + ^{234}\text{U} \text{ } ^{18}\text{O}$$

$$^{238}\text{U}: ^{254}\text{U} = ^{238}\text{U} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{236}\text{U} \text{ } ^{18}\text{O}$$

$$^{229}\text{Th}: ^{245}\text{Th} = ^{229}\text{Th} \text{ } ^{16}\text{O}$$

$$^{230}\text{Th}: ^{250}\text{Th} = ^{230}\text{Th} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{229}\text{Th} \text{ } ^{17}\text{O}$$

$$^{232}\text{Th}: ^{248}\text{Th} = ^{232}\text{Th} \text{ } ^{16}\text{O} + ^{230}\text{Th} \text{ } ^{18}\text{O}$$

Aus diesen Grund sind folgende Korrekturen für die Isotopenverhältnisse vorzunehmen:

$$^{234}\text{U}/^{233}\text{U} = ^{250}\text{U}/^{249}\text{U}_{gem} - 0,00039$$

$$^{235}\text{U}/^{233}\text{U} = ^{251}\text{U}/^{249}\text{U}_{gem} - ^{234}\text{U}/^{233}\text{U}_K * 0,00038 - 0,002$$

$$^{236}\text{U}/^{233}\text{U} = ^{252}\text{U}/^{249}\text{U}_{gem} - ^{235}\text{U}/^{233}\text{U}_K * 0,00038 - ^{234}\text{U}/^{233}\text{U}_K * 0,002$$

$$^{238}\text{U}/^{233}\text{U} = ^{254}\text{U}/^{249}\text{U}_{Kf} - ^{236}\text{U}/^{233}\text{U}_K * 0,002; \text{Korrektur vernachlässigbar klein}$$

$$^{234}\text{U}/^{238}\text{U} = ^{250}\text{U}/^{254}\text{U}_{Kf} - ^{249}\text{U}/^{254}\text{U}_{gem} * 0,00038$$

$$^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th} = ^{246}\text{Th}/^{245}\text{Th}_{gem} - 0,00038$$

$$^{232}\text{Th}/^{229}\text{Th} = ^{248}\text{Th}/^{245}\text{Th}_{gem} - ^{230}\text{Th}/^{229}\text{Th}_K * 0,002; \text{Korr. vernachlässigbar klein}$$

$$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th} = ^{246}\text{Th}/^{248}\text{Th}_{gem} - ^{245}\text{Th}/^{248}\text{Th}_{gem} * 0,00038$$

C.5 Blankbestimmungen

C.5.1 Uran und Thorium

²³⁸ U	Fehler	²³⁵ U	Fehler	²³⁴ U	Fehler	²³² Th	Fehler	²³⁰ Th	Fehler
[ng]	[ng]	[pg]	[pg]	[pg]	[pg]	[ng]	[ng]	[fg]	[fg]
15,06	2,65	231,91	11,31	60,83	5,04	0,63	0,04	4,84	3,03
16,27	1,44	245,76	10,54	56,03	3,32	0,45	0,05	6,55	1,62
10,57	1,57	183,87	11,98	77,58	8,87	0,63	0,01	152,56	44,65
12,72	3,65	192,25	9,27	74,91	8,05	1,39	0,01	283,35	53,07
9,87	1,09	144,87	6,18	98,78	4,01	0,76	0,01	31,77	1,09
10,74	2,66	154,43	2,66	59,32	12,45	2,52	0,04	68,58	5,01
12,68	1,22	213,54	8,63	14,15	5,87	0,67	0,02	124,43	56,87

C.5.2 Blei

Reagenz / Bearbeitungsphase	Blei-Blank
HCl	0,044 ppb
H ₂ O	0,068 ppb
Säule 1	2,92 ng
Säule 2	2,06 ppb
Σ Prozedur	65,00 ng

C.6 Verfahren zur Bestimmung der chemischen Ausbeute

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute werden 20 % der in HBr (1n) gelösten Probe (also 2 ml) entnommen und dieser Teil nochmals sowohl mit Thorium, als auch mit dem Uran-Doppelspike versetzt (ca. 1 ml). Beide Proben werden gemessen und die chemische Ausbeute A bestimmt (Bollhöfer, 1996):

$$A_{Uran} = 5 \cdot \frac{\left(\frac{c_{238}}{c_{233}}\right)_2 \cdot (m_{233})_2}{\left(\left(\frac{c_{238}}{c_{233}}\right)_1 - \left(\frac{c_{238}}{c_{233}}\right)_2 \cdot (m_{233})_2\right)} \quad (C.1)$$

und entsprechend für Thorium:

$$A_{Thorium} = 5 \cdot \frac{\left(\frac{c_{232}}{c_{229}}\right)_2 \cdot (m_{229})_2}{\left(\left(\frac{c_{232}}{c_{229}}\right)_1 - \left(\frac{c_{232}}{c_{229}}\right)_2 \cdot (m_{229})_2\right)} \quad (C.2)$$

mit

i = 1	Messung der Probe
i = 2	Messung der Ausbeuteprobe
(c_{238}/c_{233})	gemessenes Uran-Isotopenverhältnis im Schritt i
(c_{232}/c_{229})	gemessenes Thorium-Isotopenverhältnis im Schritt i
m_{233}	Masse des ^{233}U -Spikes in Schritt i
m_{229}	Masse des ^{229}Th -Spikes in Schritt i

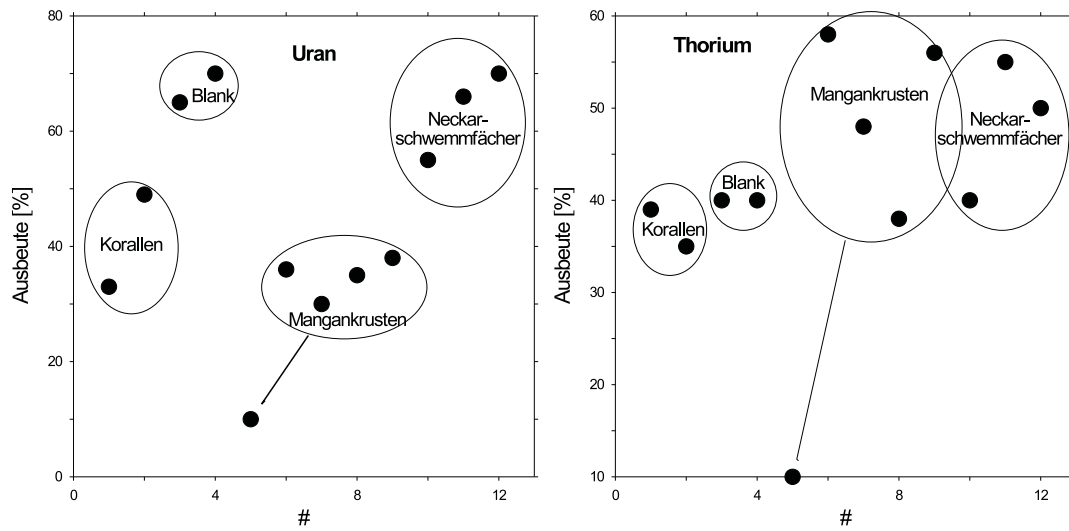


Abb. C.1: Chemische Ausbeuten für Uran und Thorium für verschiedene Proben gemessen am MAT262 (Daten aus *Bollhöfer* (1996) und eigene Daten).

C.7 Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit

Aufgrund der heterogenen geochemischen und mineralogischen Zusammensetzung des klastischen Sedimentmaterials sind Studien zur Reproduzierbarkeit unbedingt notwendig. In Tabelle NSF 90-94 sind die Ergebnisse von 5 Messungen derselben Probe (NSF 90-94 < 2 μm) dargestellt. Die Uran-Konzentrationen schwanken zwischen 3,3 ppm und 3,5 ppm. Das zeigt, daß Uran relativ homogen über die unterschiedlichen Phasen des Sediments verteilt ist. Die Thorium-Konzentrationen hingegen schwanken zwischen 10 ppm und 18 ppm. Diese hohe Schwankung wird auf Inhomogenitäten des Materials zurückgeführt. Daruafhin wurde eine Homogenisierungsprozedur entwickelt. Die Proben werden in einer Achatmühle 20 min gemahlen. In den Tabellen VTB280-084 und VTB280-093 sind die Ergebnisse der Messungen an zwei homogenisierten Proben dargestellt.

NSF 90-94

^{238}U [ppm]	$3,31 \pm 0,01$	$3,52 \pm 0,03$	$3,40 \pm 0,01$	$3,32 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,01$
^{234}U [dpm/g]	$2,29 \pm 0,02$	$2,81 \pm 0,06$	$2,55 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	$2,26 \pm 0,03$
^{230}Th [dpm/g]	$2,74 \pm 0,14$	$5,24 \pm 0,09$	$3,71 \pm 0,34$	$3,00 \pm 0,12$	$3,84 \pm 0,38$
^{232}Th [ppm]	$15,25 \pm 0,36$	$13,91 \pm 0,41$	$10,54 \pm 0,14$	$13,68 \pm 0,22$	$18,26 \pm 0,23$

VTB280-084

^{238}U [ppm]	$2,99 \pm 0,01$	$2,75 \pm 0,01$	$2,87 \pm 0,01$
^{234}U [dpm/g]	$2,24 \pm 0,03$	$2,04 \pm 0,02$	$2,19 \pm 0,03$
^{230}Th [dpm/g]	$2,60 \pm 0,06$	$2,84 \pm 0,08$	$2,19 \pm 0,26$
^{232}Th [ppm]	$10,54 \pm 0,02$	$11,51 \pm 0,01$	$8,87 \pm 0,06$

VTB280-093

^{238}U [ppm]	$2,33 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,01$
^{234}U [dpm/g]	$1,58 \pm 0,05$	$1,76 \pm 0,03$	$1,79 \pm 0,02$
^{230}Th [dpm/g]	$2,51 \pm 0,28$	$1,62 \pm 0,07$	$2,09 \pm 0,03$
^{232}Th [ppm]	$7,76 \pm 0,06$	$6,54 \pm 0,03$	$8,48 \pm 0,02$

C.8 Referenzmessungen

C.8.1 α -spektrometrische Vergleichsmessungen

SO62p361 233-234 m

	α -Spektrometrie (<i>Strobl</i> , 1994)	TIMS (diese Arbeit)
^{238}U [dpm/g]	$37,9 \pm 1,0$	$36,22 \pm 0,11$
^{234}U [dpm/g]	$40,2 \pm 1,4$	$39,40 \pm 0,14$
^{230}Th [dpm/g]	$27,6 \pm 0,6$	$27,95 \pm 0,12$
^{232}Th [ppm]	$0,3 \pm 0,1$	$0,255 \pm 0,01$

SO62p361 316-318 m

	α -Spektrometrie (<i>Strobl</i> , 1994)	TIMS (diese Arbeit)
^{238}U [dpm/g]	$1,48 \pm 0,23$	$1,52 \pm 0,01$
^{234}U [dpm/g]	$1,84 \pm 0,29$	$1,71 \pm 0,01$
^{230}Th [dpm/g]	$5,63 \pm 0,21$	$7,50 \pm 0,33$
^{232}Th [ppm]	$0,37 \pm 0,10$	$0,37 \pm 0,02$

C.8.2 Pb-Standardmessungen am SRM981

Datum	$\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Fehler
20.05.99	0,059138	0,000013	0,913589	0,000015	2,16170	0,000042
21.05.99	0,059222	0,000016	0,914656	0,000123	2,163803	0,000184
08.06.99	0,059100	0,000009	0,913851	0,000025	2,163181	0,000041
10.06.99	0,059154	0,000003	0,913445	0,000014	2,160406	0,000066
10.06.99	0,059156	0,000005	0,913355	0,000012	2,160130	0,000017
03.03.00	0,059138	0,000012	0,913437	0,000016	2,160624	0,000035
04.03.00	0,059178	0,000004	0,913879	0,000037	2,161322	0,000026
Mittelwert	0,059155	0,000009	0,913744	0,000035	2,161595	0,000059

Anhang D

Daten

D.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Tiefe [m]	Korngröße Index	Glühverlust [Gew%]	Si [Gew%]	Ca [Gew%]	Mg [Gew%]	Ti [Gew%]	Na [Gew%]	K [Gew%]	P [Gew%]	Zr [Gew%]	Fe [Gew%]	Mn [Gew%]	A [ppm]
001-002	1	21,3	24,5	19,2	2,3	0,3	0,4	1,7	0,06	0,03	2,6	0,07	4,1
019-020	2,75	23,6	26,6	26,6	0,4	0,0	0,2	0,6	0,02	0,00	0,6	0,02	1,1
036-037	1,5	9,1	34,7	6,4	0,8	0,3	0,3	1,6	0,05	0,03	2,5	0,04	4,1
055-056	2,75	9,5	38,8	4,1	0,4	0,1	0,2	1,5	0,02	0,01	1,2	0,01	3,1
058-059	1	9,5	32,5	6,9	1,1	0,3	0,6	1,8	0,05	0,03	2,9	0,07	5,1
066-067	1,25	10,1	30,4	5,6	2,0	0,5	0,4	2,2	0,06	0,03	3,5	0,06	7,1
072-073	1	12,3	30,7	8,0	1,8	0,5	0,4	2,0	0,07	0,03	3,2	0,07	6,1
076-077	1	12,2	29,3	5,3	1,8	0,5	0,5	2,3	0,07	0,00	3,5	0,04	8,1
083-084	1,25	16,1	25,8	12,2	2,1	0,4	0,3	2,0	0,08	0,00	3,9	0,09	7,1
088-089	1,25	11,9	31,1	8,5	1,6	0,5	0,4	1,8	0,08	0,04	3,2	0,08	6,1
093-094	1	11,2	31,2	7,9	1,2	0,4	0,4	1,7	0,07	0,04	2,9	0,05	6,1
100-101	3	24,6	25,1	29,4	0,4	0,0	0,1	0,7	0,02	0,01	0,4	0,02	1,1
105-106	1,25	21,9	25,1	23,8	1,0	0,2	0,1	1,0	0,04	0,01	2,0	0,05	3,1
109-110	1	10,8	31,4	8,2	1,7	0,3	0,5	1,7	0,06	0,03	3,0	0,06	5,1
128-129	1,25	8,9	34,8	8,3	0,6	0,2	0,3	0,5	0,04	0,03	1,8	0,03	3,1
148-149	1	13,0	29,0	10,9	1,7	0,3	0,6	1,7	0,05	0,03	3,5	0,12	5,1
152-153	1	8,4	32,3	4,4	1,4	0,5	0,4	2,3	0,07	0,03	3,4	0,09	6,1
168-169	2,75	12,0	36,0	11,3	0,2	0,0	0,2	1,3	0,03	0,01	0,9	0,07	1,1
173-174	1,25	12,6	28,8	7,6	1,8	0,4	0,3	2,1	0,07	0,02	3,8	0,09	7,1
175-176	1,5	12,7	37,4	3,3	0,5	0,2	0,1	1,8	0,02	0,01	1,3	0,01	5,1
185-186	1,25	14,6	30,1	11,9	1,6	0,3	0,4	1,8	0,04	0,02	1,9	0,05	4,1
207-208	1,25	22,1	23,3	20,0	2,3	0,3	0,6	1,5	0,05	0,01	3,0	0,07	5,1
211-212	1	17,2	32,8	2,4	1,4	0,4	0,3	2,3	0,05	0,02	2,4	0,02	8,1
224-225	1	20,6	22,3	17,8	2,6	0,4	0,4	1,9	0,04	0,01	4,1	0,10	7,1
235-236	1	6,6	33,8	2,5	1,6	0,5	0,3	2,2	0,05	0,04	2,7	0,07	6,1
273-274	1	7,2	30,9	1,4	1,4	0,6	0,2	2,3	0,06	0,02	5,1	0,21	9,1

Tiefe [m]	Pb [ppm]	Cr [ppm]	Ba [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Th [ppm]	Ni [ppm]	Cu [ppm]	Zn [ppm]	Ga [ppm]	Y [ppm]	Zr [ppm]	Nb [ppm]	Co [ppm]	V [ppm]
001-002	18	66	207	8	73	9	24	14	44	10	21	209	9	8	55
019-020	9	100	132	0	21	0	5	6	11	5	9	23	1	3	10
036-037	20	144	408	28	87	8	27	15	54	12	18	222	9	9	62
055-056	15	153	357	26	83	4	21	9	27	9	10	73	5	6	47
058-059	21	97	301	4	93	8	33	17	59	12	20	219	10	11	77
066-067	24	123	314	25	122	11	46	26	82	17	30	231	16	14	99
072-073	25	235	364	24	125	12	49	26	101	20	29	225	16	15	108
076-077	23	100	324	12	105	11	36	21	65	14	32	273	14	12	84
083-084	21	123	309	23	112	11	44	21	73	16	23	161	13	13	90
088-089	22	98	301	3	94	10	33	19	59	13	27	316	14	12	79
093-094	20	98	304	17	96	10	33	16	61	13	26	308	12	11	77
100-101	5	73	81	3	23	0	5	5	13	5	8	28	2	3	7
105-106	10	122	101	29	42	2	18	10	29	8	9	57	5	6	38
109-110	20	85	340	29	89	8	32	17	63	12	20	239	11	12	72
128-129	14	71	321	28	66	5	20	10	33	8	17	219	7	6	48
148-149	20	128	288	135	89	8	37	20	63	13	21	188	12	12	67
152-153	22	167	301	16	109	12	44	20	65	15	25	239	15	17	91
168-169	10	152	206	23	50	1	10	4	13	5	5	43	2	4	10
173-174	21	140	264	25	111	11	46	20	96	17	20	153	13	16	110
175-176	25	178	387	75	96	6	19	11	38	11	17	119	5	6	56
185-186	19	129	212	19	80	6	24	14	41	11	19	184	10	7	52
207-208	16	77	184	24	78	6	34	18	55	12	15	94	9	9	65
211-212	39	162	415	64	149	11	41	17	78	17		165	11	13	101
224-225	21	99	215	7	104	9	44	25	69	14	20	97	12	12	83
235-236	25	113	316	0	111	12	41	22	72	15	26	325	15	15	100
273-274	29	157	375	14	142	14	58	27	119	21	32	219	20	32	133

D.2 Atomabsorptionsspektrometrie

Tiefe [m]	Ca [Gew%]	Mg [Gew%]	Fe [Gew%]	Mn [ppm]	Al [Gew%]	Sr [ppm]	Pb [ppm]	Cr [ppm]	Cd [ppm]	Ba [ppm]
001-002	10,3	1,0	1,4	489,5	2,0	557,3	6,5	181,8	0,3	64,6
019-020	11,8	0,3	0,4	212,5	2,7	565,4	13,8	10,1	0,1	215,3
036-037	1,2	0,6	2,7	498,5	2,7	98,7	15,3	106,9	0,1	213,3
055-056	4,2	0,3	0,7	71,6	2,4	173,7	5,8	33,0	0,1	202,6
058-059	5,4	1,0	2,8	613,5	5,7	295,4	12,4	100,3	0,1	144,9
066-067	4,3	1,4	2,7	571,8	6,2	268,0	17,7	251,4	0,2	160,5
072-073	5,9	1,3	2,3	634,9	4,9	321,8	15,2	141,1	0,1	209,0
076-077	2,3	1,1	2,5	361,4	3,8	174,7	16,6	136,4	0,3	87,9
083-084	8,8	2,4	2,9	620,6	7,7	502,6	21,2	171,4	0,2	120,5
088-089	2,3	1,0	2,3	6581,7	1,1	1131,8	3,7	12,9	0,2	117,4
093-094	1,6	0,5	0,6	557,3	1,2	750,8	4,0	10,8	0,1	126,7
100-101	5,5	1,0	1,7	409,6	3,9	275,3	8,0	87,3	0,1	89,4
105-106	7,9	1,6	3,9	714,4	6,4	515,9	12,3	188,9	0,1	110,1
109-110	3,6	0,8	2,0	21,9	2,3	224,9	5,9	152,5	0,1	94,8
128-129	0,7	0,5	1,2	414,3	2,8	419,2	6,7	70,5	0,1	90,1
148-149	7,4	1,3	2,4	956,9	4,6	563,7	6,7	95,5	0,2	117,4
152-153	2,4	0,9	2,7	756,7	3,9	230,3	17,0	159,4	0,1	99,7
168-169	5,5	1,2	2,4	623,4	4,9	320,1	11,6	119,0	0,2	42,3
173-174	1,2	1,0	2,6	779,6	4,3	234,4	13,2	122,6	0,1	113,6
175-176	10,0	0,2	1,6	86,1	0,9	102,2	23,4	83,3	0,8	36,4
185-186	1,3	1,4	1,7	466,7	4,4	356,6	9,8	82,5	0,1	72,1
207-208	24,7	1,7	2,0	618,9	5,0	798,6	7,9	96,3	0,2	67,3
211-212	11,0	0,3	2,2	211,6	1,5	167,1	34,9	157,3	0,5	47,3
224-225	22,4	2,2	2,7	788,3	6,2	928,5	13,1	166,1	0,2	107,9
235-236	9,6	0,9	4,9	1120,0	3,8	172,3	15,9	131,9	0,2	55,4
273-274	0,4	0,3	3,8	1670,6	2,2	81,5	18,5	253,8	0,2	80,8

D.3 ICP-MS

Tiefe [m]	Fe [Gew%]	Mn [ppm]	Al [Gew%]	Sr [ppm]	Pb [ppm]	Cr [ppm]	Cd [ppm]	Ba [ppm]	As [ppm]	Rb [ppm]	Th [ppm]
001-002	1,7	499,1	2,4	246,5	13,4	131,3	0,9	194,4	0,0	62,9	3,9
019-020	0,6	216,9	2,6	195,0	19,5	22,4	0,0	285,6	0,0	5,8	2,4
036-037	3,1	482,4	3,9	67,5	25,2	93,2	2,3	365,6	6,2	16,6	39,0
055-056	0,6	69,5	1,7	42,1	5,0	32,1	0,0	329,5	0,0	0,0	6,3
058-059	3,2	581,1	5,7	159,1	49,7	107,0	1,2	373,2	6,3	107,4	12,5
066-067	3,0	496,7	6,6	125,1	16,4	168,8	1,6	324,0	8,3	78,0	15,5
072-073	2,6	564,9	5,3	178,3	31,5	91,5	1,6	327,9	5,2	101,8	15,7
076-077	2,8	299,4	5,2	90,4	17,2	111,7	0,5	287,3	0,0	30,1	10,2
083-084	3,1	533,5	7,8	214,5	5,0	107,2	1,0	479,9	0,0	132,7	16,1
088-089	2,5	5794,4	1,3	450,9	5,9	37,4	0,0	199,3	0,0	32,9	3,2
093-094	0,7	228,3	1,5	277,2	5,0	263,1	0,0	218,2	0,0	45,4	2,5
100-101	1,3	348,7	1,8	110,1	7,0	47,7	0,0	209,2	0,0	36,0	7,0
105-106	3,8	615,2	6,2	224,9	5,0	147,3	2,3	295,0	0,0	87,3	9,3
109-110	2,0	431,7	2,5	93,3	5,0	135,3	0,0	266,6	15,4	50,5	7,1
128-129	1,0	166,7	2,5	159,7	18,7	73,2	0,0	272,5	0,0	68,4	7,5
148-149	2,2	842,8	3,9	241,6	26,6	68,6	0,0	348,9	28,4	83,4	10,0
152-153	2,9	706,9	5,0	108,1	38,6	116,9	0,0	292,0	0,0	0,0	9,9
168-169	2,2	546,1	4,5	129,6	11,5	58,7	0,0	295,7	0,0	77,7	10,3
173-174	2,7	712,5	4,5	114,5	28,4	65,8	0,0	200,8	0,0	37,6	8,7
175-176	1,7	86,6	2,1	59,2	40,4	75,7	2,3	263,6	34,4	19,4	2,7
185-186	1,8	425,3	4,3	149,7	5,0	71,9	0,0	247,4	0,0	83,2	29,1
207-208	2,2	564,5	4,4	324,4	30,2	47,6	2,0	253,1	0,0	79,9	19,5
211-212	2,1	182,5	3,7	61,3	52,4	84,0	0,0	252,0	0,0	9,7	6,1
224-225	2,4	675,6	4,5	362,7	34,6	104,6	0,0	308,1	0,0	102,5	10,2
235-236	4,8	1344,0	5,4	90,5	5,0	94,9	0,0	341,1	0,0	0,0	14,7
273-274	3,7	1930,0	3,1	72,4	23,3	146,9	0,0	218,2	0,0	5,4	22,2

D.4 Uran und Thorium

Tiefe	^{238}U	Fehler	^{234}U	Fehler	$\delta^{234}\text{U}$	Fehler	^{232}Th	Fehler	^{230}Th	Fehler
[m]	[ppm]	[ppm]	[dpm/g]	[dpm/g]	[‰]	[‰]	[ppm]	[ppm]	[dpm/g]	[dpm/g]
1	2,03	0,01	1,49	0,01	-19,82	8,64	5,93	0,08	1,90	0,07
19	0,68	0,00	0,49	0,00	-32,92	8,87	2,20	0,00	0,58	0,00
37	3,49	0,00	2,49	0,01	-42,94	3,93	8,54	0,02	1,45	0,01
55	3,53	0,01	3,51	0,02	330,74	6,62	4,85	0,03	4,21	0,04
58	2,15	0,01	1,58	0,02	-13,28	15,36	7,93	0,28	2,09	0,12
66	3,22	0,03	2,43	0,06	13,17	26,72	9,71	0,13	2,40	0,03
72	2,80	0,01	2,10	0,01	5,70	7,22	9,12	0,06	2,34	0,05
76	4,09	0,02	3,30	0,05	81,47	18,06	9,98	0,28	2,23	0,19
84	2,87	0,01	2,19	0,01	25,47	6,52	8,87	0,26	3,31	0,26
84	2,99	0,01	2,24	0,01	5,93	7,44	10,54	0,06	2,53	0,02
84	2,75	0,01	2,04	0,02	-7,38	8,96	11,51	0,08	2,64	0,04
88	2,87	0,01	2,15	0,05	25,47	25,49	8,87	0,06	0,31	0,01
93	2,33	0,01	1,76	0,02	10,01	12,88	10,17	0,20	3,03	0,14
93	2,38	0,01	1,76	0,02	-4,89	10,73	6,54	0,07	1,58	0,04
93	2,39	0,01	1,79	0,01	3,01	5,45	8,48	0,03	1,80	0,02
100	0,61	0,00	0,51	0,01	134,04	12,83	1,55	0,01	6,82	0,24
105	2,10	0,00	1,82	0,01	160,71	6,73	3,22	0,02	1,42	0,02
109	2,81	0,01	1,86	0,02	2,86	9,86	7,81	0,06	2,04	0,04
128	2,19	0,01	1,74	0,02	65,52	10,08	5,25	0,04	2,01	0,03
148	3,31	0,01	2,55	0,01	35,52	6,02	7,68	0,03	2,76	0,02
149	3,21	0,01	2,53	0,02	57,17	8,00	8,70	0,05	3,35	0,06
153	3,04	0,01	2,30	0,01	13,10	5,03	16,70	0,12	3,56	0,03
169	3,36	0,00	2,60	0,01	35,83	3,58	2,46	0,02	2,53	0,08
174	2,61	0,01	2,07	0,01	64,30	6,50	8,38	0,03	2,04	0,02
186	2,48	0,01	2,01	0,03	87,11	15,20	6,36	0,09	2,50	0,06
208	2,41	0,00	1,87	0,01	38,64	3,81	6,80	0,02	1,90	0,02
208	2,18	0,00	1,66	0,01	18,84	5,64	6,43	0,09	1,82	0,06
225	2,39	0,02	1,71	0,01	-39,12	12,62	7,62	0,05	2,02	0,02
274	3,62	0,08	2,90	0,07	72,46	34,35	15,61	0,50	3,00	0,14

D.5 Blei

Tiefe [m]	Pb [ppm]	$\left(\frac{^{204}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)$	Fehler[%]	$\left(\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)$	Fehler [%]	$\left(\frac{^{208}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}\right)$	Fehler [%]
1	18	0,0532	0,07	0,8306	0,00	2,0494	0,00
19	9	0,0534	0,18	0,8385	0,01	2,0632	0,01
19	9	0,0536	0,06	0,8380	0,01	2,0627	0,01
19	9	0,0534	0,15	0,8348	0,01	2,0517	0,01
36	20	0,0531	0,05	0,8295	0,00	2,0480	0,00
55	15	0,0534	0,05	0,8349	0,01	2,0642	0,01
58	21	0,0531	0,13	0,8297	0,01	2,0507	0,01
58	21	0,0531	0,11	0,8292	0,01	2,0504	0,01
58	21	0,0532	0,01	0,8290	0,00	2,0503	0,00
66	24	0,0530	0,04	0,8285	0,01	2,0488	0,02
72	25	0,0531	0,02	0,8280	0,01	2,0469	0,00
76	23	0,0530	0,01	0,8266	0,00	2,0450	0,00
83	21	0,0530	0,01	0,8269	0,00	2,0451	0,00
88	22	0,0530	0,01	0,8270	0,00	2,0437	0,01
93	20	0,0531	0,01	0,8283	0,00	2,0462	0,00
105	10	0,0531	0,22	0,8272	0,01	2,0427	0,02
128	14	0,0535	0,02	0,8342	0,00	2,0574	0,00
152	22	0,0531	0,02	0,8277	0,00	2,0470	0,01
168	10	0,0543	0,03	0,8457	0,00	2,0763	0,00
173	21	0,0531	0,05	0,8282	0,01	2,0500	0,00
175	25	0,0531	0,04	0,8306	0,00	2,0504	0,00
185	19	0,0547	0,58	0,8387	0,05	2,0632	0,06
207	16	0,0530	0,10	0,8292	0,01	2,0533	0,01
224	21	0,0532	0,04	0,8279	0,01	2,0467	0,01
273	29	0,5265	0,13	0,8272	0,01	2,0472	0,01

Literaturverzeichnis

- Andrews, J. UND Kay, R., 1982. $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios of dissolved uranium in groundwaters from a Jurassic limestone aquifer in England. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **57** 139–151.
- Banner, J., Wasserburg, G., Chen, J. UND Moore, C., 1990. ^{234}U - ^{238}U - ^{230}Th - ^{232}Th systematics in saline groundwaters from central Missouri. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **101** 296–312.
- Barsch, D. UND Mäusbacher, R., 1988. Zur fluvialen Dynamik beim Aufbau des Neckarschwemmfächers. *Berliner Geogr. Abh.*, **47** 119–128.
- Bartz, J., 1976. Quartär und Jungtertiär im Raum Rastatt. *Jh. geol. Landesamt Bad.-Württ.*, **18** 121–178.
- Bartz, J., 1951. Revision des Bohr-Profiles der Heidelberger Radium-Sol-Therme. *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, 101–125.
- Blümel, W., 1983. Höhengschotter an Enz und Neckar. *Geo-Öko-Dynamik*, **4** 261–266.
- Bollhöfer, A., 1996. *Uranreihen-Datierung diagenetischer Manganknollen mittels Thermionen-Massenspektrometrie (TIMS): klimainduzierte Wachstumsschwankungen im Spätquartär*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Borole, D., Krishnaswami, S. UND Somayajulu, B., 1982. Uranium isotopes in rivers, estuaries and adjacent coastal sediments of western India: their weathering, transport and oceanic budget. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** 125–137.
- Brinkmann, W., 1991. Abriß der Geologie, Zweiter Band: Historische Geologie, Erd- und Lebensgeschichte, Enke Verlag.
- Catanzaro, E., Murphy, T., Shields, W. UND Garner, E., 1968. Absolute isotopic abundance ratios of common, equal-atom and radiogenic lead isotope standard. *J. Res. US. Nat. Bur. Stand. A. Phys. Chem.*, **72A** 261–267.

- Chen, J., Edwards, R. UND Wasserburg, G. 1992. Mass spectrometry and application to uranium-series disequilibrium. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, volume 2, 174–207.
- Cherdyntsev, V. 1955. On isotopic constitution of radioelements and applications to geochronology. In *Transactions Third Session of the Commiss. Determ. Abs. Age Formn.*, 175–233. Izd. Akad. Nauk., SSSR.
- Fezer, F., 1998. Mittel- und Jungpleistozän im Heidelberger Loch, Bohrprofil Entensee von 285 bis 6 m Teufe. *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, **80** 297–360.
- Fietzke, J., 2000. *Massenspektrometrische Untersuchungen zur Verteilung natürlicher Radionuklide im Arabischen Meer*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Frank, N., 1997. *Anwendung der Thermionen-Massenspektrometrie zur Uran-Reihen-Datierung pleistozäner, mitteleuropäischer Travertinvorkommen*. Dissertation, Universität Heidelberg.
- Handtke, 1990. Flußgeschichte Mitteleuropas, Enke Verlag. **278**.
- Holmes, A., 1946. An estimate of the age of the earth. *Nature*, **173** 612–617.
- Houtermans, F., 1946. Die Isotopenhäufigkeit im natürlichen Uran und das Alter des Urans, Naturwissenschaften. *Naturwissenschaften*, **29** 322–328.
- Imbrie, J., 1985. A theoretical framework for the pleistocene ice ages, journal of the geological society of london. **142** 417–432.
- Ivanovich, M., Fröhlich, K. UND Hendry, M., 1991. Uranium-series radionuclides in fluids and solids, Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry*, **6** 405–418.
- Ivanovich, M., Latham, A. UND Ku, T.-L. 1992. Uranium-series disequilibrium applications in geochronology. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, volume 2, 62–94.
- Johnsen, S., Clausen, H., Dansgaard, W., Fuhrer, K., Gundestrup, N., Hammer, C., Iversen, P., Jouzel, J., Stauffer, B. UND Steffensen, J., 1992. Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core. *Nature*, **359** 311–313.
- Kober, B., 1983. *Bleiisotopie und Entwicklung des Grundgebirges - Gesteins- und Mineral-Analysen des südlichen Schwarzwaldes*. Dissertation, Universität Heidelberg.

- Kober, B., Wessels, M., Bollhöfer, A. UND Mangini, A., 1999. Pb isotopes in sediments of Lake Constance, Central Europe constrain the heavy metal pathways and the pollution history of the catchment, the lake and the regional atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **63** (9) 1293–1303.
- Krahn, L., 1988. *Buntmetallverezung und Blei-Isotopie im Linksrheinischen Schiefergebirge und in angrenzenden Gebieten*. Dissertation, Technische Universität Aachen.
- Kraus, K. UND Nelson, F., 1956. Anion exchange studies of the fission products. *Proc. Int. Conf. Peaceful Use. Atom. Energy*, **Sess. 9B1** (P837.7) 113–125.
- Krogh, T., 1973. A low contamination method for hydrothermal decomposition of zircon and extraction of U and Pb for isotopic age determinations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37** 485–494.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures, with applications to sedimentary ore deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42** 547–569.
- Langmuir, D. UND Herman, J., 1980. The mobility of thorium in natural waters at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44** 1753–1766.
- Lide, D., 1995. CRC Handbook of Chemistry and Physics. **76th edition**.
- Löscher, M., 1978. Erste ¹⁴C-Datierungen aus dem Neckarschwemmkegel. *Jber. Mitt. oberrhein. geol. Ver.*, **60** 175–180.
- Löscher, M., Cordes-Hieronymus, U. UND Schloss, S., 1983. Holozäne und jungpleistozäne Sedimente im Oberrheingraben bei Heidelberg. *Geol. Jb.*, 61–72.
- Maisenbacher, H.-P., 1978. *Uran-Thoriumisotopenverhältnisse in quartären Sedimenten des Neckarschwemmfächers*. Wissenschaftliche Hausarbeit zur Prüfung für das Lehramt an Gymnasien, Geographisches Institut, Universität Heidelberg.
- Mangini, A., Sonntag, C., Bertsch, G. UND Müller, E., 1979. Evidence for a higher natural uranium content in world rivers. *Nature*, **278** (5702) 337–339.
- Mangold, A. 1892. Die alten Neckarbetten in der Rheinebene. In *Abhandlungen der hess. geol. Landesanst.*, **2**, 57–114.
- Martinson, D., Pisias, N., Hays, J., Imbrie, J., T.C. Moore, J. UND Shackleton, N., 1987. Age Dating and the Orbital Theory of the Ice Ages: Development of a High-Resolution 0 to 300,000-Year Chronostratigraphy. *Quat. Res.*, **27** 1–27.
- Mayewski, P., Meeker, L., Whitlow, S., Twickler, M., Morrison, M., Bloomfield, P., Bond, G., Alley, R., Gow, A., Grootes, P., Meese, D., Ram, M., Taylor, K. UND

- Wumkes, W., 1994. Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic during the last 41 000 years. *Science*, **263** 1747–1751.
- Olbert, G. 1975. Talentwicklung und Schichtstufenmorphogenese am Südrand des Odenwaldes. In *Tübinger Ggr. Stud.*, volume 64. 113–115.
- Osmond, J. UND Cowart, J., 1976. The theory and uses of natural isotopic variations in hydrology. *Atomic Energy Review*, **14** 621–679.
- Osmond, J. UND Cowart, J. 1992. Groundwater. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, volume 2, 290–333.
- Osmond, J. UND Ivanovich, M. 1992. Uranium-series mobilization and surface hydrology. In *Uranium-series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*, volume 2, 259–289.
- Palmer, M. UND Edmond, J., 1993. Uranium in river water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** 4947–4955.
- Plater, A., Ivanovich, M. UND Dugdale, R., 1992. Uranium series disequilibrium in river sediments and waters: the significance of anomalous activity ratios. *Applied Geochemistry*, **7** 101–110.
- Ritter, C., 1998. *Geochemische und sedimentologische Untersuchung von quartären Ablagerungen hinsichtlich des Aufbaus des Heidelberger Neckarschwemmfächers am Beispiel des Bohrkerns VTB280-Entensee*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- Rosholt, J., Doe, B. UND Tatsumoto, M., 1966. Evolution of the isotopic composition of uranium and thorium in soil profiles. *Bull. Geol. Soc. Am.*, **77** 987.
- Salomon, W. 1927. Die Erbohrung der Heidelberger Radium-Sol-Therme und ihre geologischen Verhältnisse. In *Abhandlungen der Heidelberger Akademie der Wissenschaften*, volume 14. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.
- Scott, M. R., 1968. Thorium and uranium concentrations and isotope ratios in river sediments. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **4** 245–252.
- Shaw, T., Sholkovitz, E. UND Klinkhammer, G., 1994. Redox dynamics in the Chesapeake Bay: The effect on sediment/water uranium exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (14) 2985–2995.
- Stanley, S., 1994. *Historische Geologie*, Spektrum Akademischer Verlag.
- Strobl, C., 1994. *Geochemische Untersuchung am Sedimentkern P-361 vom Ostpazifischen Rücken (EPR)*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.

- Tatsumoto, M., Knight, R. UND Allegre, C., 1973. Time differences in the formation of meteorites as determined from the ratio of lead-207 to lead-206. *Science*, **180** 1279–1283.
- Thiel, K., Vorwerk, R., Saager, R. UND H. D. S., 1983. ^{235}U fission tracks and ^{238}U -series disequilibria as a means to study recent mobilization of uranium in Archean pyritic conglomerates. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **65** 249–262.
- Tucker, M., 1985. Einführung in die Sedimentpetrographie, Enke Verlag.
- Wagner, 1990. Altersbestimmung von jungen Gesteinen und Artefakten, Physikalische und chemische Uhren in der Quartärgeologie und Archäologie, Enke Verlag.
- Walter, R., 1995. Geologie von Mitteleuropa, Schweizerbart, Stuttgart.
- Wedepohl, H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59** 1217–1232.
- Yapp, C., 1987. Oxygen and hydrogen isotope variations among goethites ($\alpha\text{-FeOOH}$) and the determination of paleotemperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51** 355–364.
- Zielinski, R., Otton, J., Wanty, R. UND Pierson, C., 1987. The geochemistry of water near a surficial organic-rich uranium deposit, northeastern Washington State, USA. *Chemical Geology*, **62** 263–289.
- Zippelt, K. UND Mälzer, H., 1981. Recent height changes in the central segment of the Rhinegraben and its adjacent shoulders. *Tectonophysics*, **73** 119–123.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Stratigraphische Gliederung des Tertiärs und Quartärs in Mitteleuropa	8
2.2	Geologische Karte von Süddeutschland	8
2.3	Titelblatt der Originalveröffentlichung über die Erbohrung der Heidelberger Radium-Sol-Therme und ihrer geologischen Verhältnisse von Salomon, 1927	11
2.4	Sedimentationsmodelle für den Neckarschwemmfächer	14
2.5	Hydrologisches Profil durch den Heidelberger Neckarschwemmfächer . .	15
3.1	Zerfallsschema der natürlichen ^{238}U -Zerfallsreihe	20
3.2	Schematische Darstellung der Beziehungen im Element-System Uran-Thorium-Blei	21
3.3	Blei-Entwicklungslinien nach dem Holmes-Houtermans-Modell	23
3.4	Das Finnigan MAT262 Thermionen-Massenspektrometer	24
3.5	Schematischer Aufbau des MAT262-Massenspektrometers	25
3.6	Probenmagazin und Ionenquelle für 13 Proben (Finnigan MAT)	27
3.7	Analysen des NBS-Bleiisotopen-Standards SRM981	31
3.8	Schematische Darstellung eines Segmentrotors mit Aufschlußbehältnis .	33
4.1	Stratigraphie der VTB280-Entensee und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenprofil	38
4.2	Der Altneckar bei Ilvesheim	39
4.3	Rinnensysteme des Neckarschwemmfächers	40

4.4	Frequenzspektrum des Tiefenprofils der VTB280-Entensee	42
4.5	Ergebnisse der geochemischen Untersuchungen als Tiefenprofile	44
4.6	Das $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaCO}_3$ -System	45
4.7	Abnahme eines ^{230}Th -Überschusses mit der Zeit	47
4.8	Ergebnisse der Th/U-Analysen	50
4.9	$\delta^{234}\text{U}$ -Werte über dem Glühverlust	51
4.10	Tiefenprofil der ^{230}Th -Überschüsse	52
4.11	Komplexe Bereiche von Uranaustauschprozessen	53
4.12	Tiefenprofile von $\delta^{234}\text{U}$ und U/Th-Massenverhältnis	54
4.13	Sekundäre Urananreicherung aus dem Grundwasser	56
4.14	Bilanzierung der sekundären Urananreicherung	58
4.15	RDF-Untersuchungen zur Charaktersistierung der sekundären Urananreicherung	60
4.16	Blei-Isotopie der Neckarschwemmfächer-Sedimente	61
4.17	Radiogenen Komponenten von Pb	61
4.18	(α γ)-Darstellung der Pb-Isotopendaten	62
4.19	Primäre U/Th-Verhältnisse	63
4.20	Uranbilanz	64
4.21	Beispiel der $^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Altersabschätzung	68
4.22	$\delta^{234}\text{U}$ -Isotopensignatur im Grundwasser in Abhängigkeit der Uran-Konzentration	70
4.23	Kalibration des Modells für Uran-Ungleichgewichte im Grundwasser . .	72
C.1	Chemische Ausbeuten für Uran und Thorium	96

Tabellenverzeichnis

3.1	Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten	19
3.2	Primordiale Bleizusammensetzung	22
3.3	Spezifische Konstanten von Rhenium, Thorium und Uran	26
3.4	Messungen des Isotopenstandards SRM981	30
4.1	Mithilfe der Frequenzanalyse bestimmte Sedimentaionsraten	42
4.2	α -spektrometrische Grundwasseranalysen (<i>Mangini et al.</i> , 1979)	55
4.3	Massenspektrometrische Grundwasseranalysen	55
4.4	$^{230}\text{Th}_{\text{exz.}}$ -Alter	66
4.5	$^{230}\text{Th}/^{231}\text{Pa}$ -Aktivitätsverhältnisse an stark überprägten Proben	68
4.6	Massenspektrometrische Grundwasseranalysen	71
4.7	Ergebnisse der Grundwasserdatierung	72

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Professor Augusto Mangini, der diese Arbeit betreut und immer wieder neue Anregungen gegeben hat. Herrn Professor Rainer Altherr möchte ich für die Übernahme des Ko-Referats herzlich danken.

Besonderer Dank gebührt Herrn Dr. Bernd Kober. Er stand mir sowohl fachlich, als auch moralisch jederzeit freundschaftlich zur Seite. Sein Idealismus kennt keine Grenzen.

Allen *Paläos* danke ich für das angenehme Arbeitsklima am Institut. Besonders erwähnt sei Rene Eichstädter, der mir die *TIMS-Weihen* spendete. Didi Pingel vom Laboratorium für Geochronologie herzlichen Dank für die Unterstützung bei den Blei-Isotopenanalysen.

Herr Dipl.-Ing. Kochowsky von den Stadtwerken Heidelberg hat nicht nur das Material der Bohrung VTB280-Entensee für diese Arbeit zur Verfügung gestellt, sondern hatte auch reges Interesse am Fortgang der Arbeit und stets ein offenes Ohr für Fragen.

Herr Dr. Ellwanger vom Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (Baden Württemberg) danke ich für fruchtbare Diskussionen und die Einführung in die Sedimente des Oberrheingrabens.

Vielen Dank an Dr. Jan Fietzke vom Geomar in Kiel, der die Protaktinium-Messungen durchführte und Dr. Lawrence Warr für die Röntgendiffraktometer-Analysen.

Meiner Frau Anabel und meinen Eltern danke ich für die Geduld und Unterstützung.

Lebenslauf

Name	Rainer Weißhaar
Anschrift	Goethestraße 11 88 214 Ravensburg Tel. (0751) 26800
Geburtsdatum/ort	02.08.1971 / Ravensburg
Familienstand	verheiratet
Staatsangehörigkeit	deutsch
1978 bis 1982	Grundschule Neuwiesen, Ravensburg
1982 bis 1991	Welfen-Gymnasium, Ravensburg
Juli 1991 bis Juni 1992	Grundwehrdienst Internationale Fernspähschule, Weingarten
Okt. 1992	Beginn des Studiums an der Universität Heidelberg
Sept. 1997	Diplomabschluß in Physik
Feb. 1999	Diplomabschluß in Geologie
Okt. 1997 bis Okt. 2000	Promotion an der Math.-Nat. Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

Erklärung

Ich versichere, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Heidelberg, den 27.07.2000