

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Clemens Woda
aus Mödling (Österreich)

Tag der mündlichen Prüfung: 29.11.2000

Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung von Quarz

Grundlagen, Systematik und Anwendungen
unter Einbeziehung der Thermolumineszenz

Gutachter: Prof. Dr. Augusto Mangini

Prof. Dr. Kurt Roth

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Methodik und Anwendung der Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung an Quarzen. Zu den ESR-Pulverspektren wurden Simulationen durchgeführt, die eine weitestgehende Zuordnung der einzelnen Komponenten eines Pulverspektrums zu bestimmten Gitterdefekten ermöglichen. Die Fremdatomzentren Germanium und Titan weisen bei Bestrahlung eine Überlagerung von Produktion und Reduktion auf, welche näherungsweise quantitativ beschrieben werden konnte. Die Dosisaufbaukurve des Fremdatomzentrums Aluminium weicht bei hohen Dosen vom Modell eines einfach exponentiell sättigenden Wachstums ab und lässt sich über den untersuchten Dosisbereich durch die Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen beschreiben. Vergleichende ESR- und Thermolumineszenz (TL)-Untersuchungen an Quarzen geben Hinweise darauf, dass das Al-Zentrum das Rekombinationszentrum für die blaue (470–500 nm) Emission in der Lumineszenz sein kann, während die Elektronenfalle kein bekanntes ESR-Zentrum darstellt. Angewandt wurde die ESR-Methode zur Datierung junger Vulkanite aus dem Vulkanfeld der Eifel und des Egergrabens, Tschechien. ESR-Alter an Quarz-Xenolithen der Eifel zeigen eine gute Übereinstimmung mit unabhängigen Altern bis 500 ka. Bei einer Lokation des Egergrabens zeigt sich aber, dass die thermische Stabilität des Al-Zentrums signifikant von Probe zu Probe variieren kann. Für zwei Proben wurde eine Altersüberschätzung aufgrund unvollständiger Nullstellung festgestellt, und schwache oder nicht-existente E'_1 - und OHC-Signale werden als möglicher Nachweis einer vollständigen Nullstellung diskutiert.

Abstract

The thesis deals with the method and application of electron-spin-resonance-dating of quartz. ESR powder spectra simulations allow an assignment of the components of a powder spectrum to specific lattice defects. The paramagnetic Ge- and Ti-center display a superposition of production and reduction by irradiation, which could be approximately described. The dose-response-curve of the Al-center deviates from a single exponential saturation function at high doses and could be described by a sum of two exponential saturation function over the dose range studied. Comparative ESR- and thermoluminescence (TL)-studies of quartz indicate, that the Al-center may be the recombination center for the blue emission (470–500 nm), whereas the electron trap remains unknown. ESR-dating was applied to young volcanic rocks of the Eifel volcanic field, Germany, and of the Eger rift, Czech Republic. ESR-ages on xenolithic quartz of the Eifel volcanoes show good agreement with independent ages up to 500 ka. For one location of the Eger rift, however, ESR-ages also show that the thermal stability of the Al-center can vary significantly from sample to sample. Age overestimation due to incomplete resetting was found for two samples and weak or non-existent E'_1 - and OHC-signals are discussed as possible indicators of complete zeroing.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen der ESR-Datierung	8
2.1	Theorie der ESR	8
2.2	Prinzip der ESR-Spektroskopie	11
2.2.1	Pulverspektren	14
2.3	Datierung mit dosimetrischen Methoden (ESR, TL, OSL)	15
2.4	Kristallstruktur von Quarz	17
2.5	ESR-Zentren in Quarz	20
2.5.1	OHC (<u>O</u> xygen- <u>H</u> ole- <u>C</u> enter)	22
2.5.2	E'-Zentren	25
2.5.3	Ge-Zentren	29
2.5.4	Al-Zentren	32
2.5.5	Ti-Zentren	35
2.5.6	Weitere Zentren	38
2.6	Auswertemethoden für ESR-Spektren	44
2.6.1	Peak to Peak	44
2.6.2	Anpassen von Referenzspektren	44
3	Systematik der ESR-Zentren in Quarz	46
3.1	Sensitivität für radioaktive Strahlung	47
3.1.1	Ge-Zentrum	47
3.1.2	Ti-Zentrum	50
3.1.3	Al-Zentrum	52

3.1.4	E' -Zentrum und OHC	57
3.2	Optische Stabilität	58
3.3	Thermische Stabilität	60
3.3.1	Sensitivitätsänderung durch Erhitzen	62
3.4	Diskussion	65
4	Vergleichende ESR- und TL-Untersuchungen	69
4.1	Das Phänomen der Lumineszenz	69
4.2	Thermolumineszenz von Quarz	71
4.3	Untersuchungen an gebleichtem Quarz	72
4.3.1	TL-Spektren	72
4.3.2	Konzeption des Experiments	76
4.3.3	Ergebnisse der TL-Messungen	77
4.3.4	Ergebnisse der ESR-Messungen	78
4.4	Untersuchungen an erhitztem Quarz	83
4.4.1	TL-Spektren	83
4.4.2	TL-Dosisaufbaukurve	88
4.5	Zusammenfassung und Diskussion	92
5	ESR-Datierung junger Vulkanite	95
5.1	Stand der Forschung	95
5.2	Untersuchungsgebiete	97
5.2.1	Die quartären Vulkanfelder der Eifel	97
5.2.2	Egergraben	103
5.3	Methodik und Ergebnisse	103
5.4	Diskussion	106
5.4.1	Anwendbarkeit der exponentiellen Sättigungsfunktion	106
5.4.2	Uran-Reihen-Ungleichgewichte in Vulkaniten	108
5.4.3	Vergleich mit unabhängigen Altern	111
5.4.4	Problematik der Nullstellung	113
6	Zusammenfassung und Ausblick	117

6.1	Zusammenfassung	117
6.2	Ausblick	119
A	Ein Modell zur Abschätzung von Gamma-Gradienten	121
A.1	Problemstellung	121
A.2	Berechnungen	124
B	Experimentelles	128
B.1	Das ESR Spektrometer	128
B.2	Probenaufbereitung	129
C	Fehlerbetrachtungen	131
D	Grafiken und Datentabellen	135
	Abbildungsverzeichnis	144
	Literaturverzeichnis	147

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit methodischen Aspekten und Anwendungen der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR)-Datierung, welche zu den chronometrischen Methoden der Altersbestimmung gehört¹ und in vielen Bereichen der Quartärgeologie, Geomorphologie und Archäologie eingesetzt wird (vergleiche *Rink (1997)*). Sie erlaubt im Idealfall die direkte quantitative Datierung einer Probe anhand von hinreichend langlebigen Veränderungen, die die natürliche radioaktive Strahlung im Untersuchungsmaterial verursacht hat und die im Labor ausgewertet werden können. Chronometrische Datierungsmethoden sind für geologische und archäologische Anwendungsgebiete äußerst wichtig. Sie liefern als Ergänzung zur relativen zeitlichen Einordnung durch stratigraphische Methoden Zeitmarker, an denen die relativen Zeitskalen eingehängt werden können.

Chronometrische Methoden, die direkt auf radioaktivem Zerfall beruhen, sind zum Beispiel die ¹⁴C-, die Th/U- und die K/Ar-Methode. Zur Altersbestimmung werden hierbei die entsprechenden Isotopenkonzentrationen direkt in der Probe gemessen. Die Halbwertszeit des jeweiligen Nuklids bestimmt dabei die datierbare Altersobergrenze (40 ka für die ¹⁴C- und ca. 350 ka für die Th/U-Methode, *Aitken, 1990*). Die Bestimmung jüngerer Alter ist bei der Th/U-Methode durch die Nachweisgrenzen der Messtechnik bzw. der zunehmenden Kontaminationsgefahr begrenzt.

Anders als die direkten Datierungsmethoden gehört die ESR-Datierung zusammen mit den verwandten Methoden der Thermolumineszenz- (TL) und der Optisch Stimulierten Lumineszenz (OSL)-Datierung, zu den dosimetrischen Methoden. Sie beruhen auf der Fähigkeit von Mineralen, die Wirkung von radioaktiver Strahlung in Form von Energie über lange Zeiträume zu speichern. Aus der Strahlendosis, welche die Probe über die Lagerungszeit akkumuliert hat, wird bei bekannter Stärke der natürlichen radioaktiven Bestrahlung (=Dosisleistung) die Dauer der Lagerung und damit das Alter der Probe ermittelt. Dabei geht man von der Vorstellung aus, dass durch radioaktive Strahlung Gitterdefekte im Mineral erzeugt und bereits bestehende Gitterdefekte (beispielsweise eingebaute Fremdatome) durch

¹Der Begriff *chronometrisch* soll hier, einem Vorschlag von *Wagner (1995)* folgend, anstatt des Begriffs *absolut* zur Charakterisierung der Datierungsmethode verwendet werden, da letzterer angesichts der statistischen Altersfehler und ggf. der Kalibration der Realität nicht gerecht wird.

Anregung von Valenzelektronen mit Ladungsträgern besetzt werden können. Man spricht in diesem Zusammenhang anschaulich auch von Elektronen- bzw. Loch-Fallen. Liegen dadurch in den Fallen ungepaarte Spins vor (paramagnetische Zentren), so kann mit der ESR-Methode die relative Zahl der eingefangenen Ladungsträger an der Intensität ihres ESR-Signales gemessen werden. Als Datierungsmethode wurde die ESR-Datierung erstmals 1967 durch E.J. Zeller vorgeschlagen (*Zeller et al.*, 1967).

Dosimetrische Datierungsmethoden sind komplexer und schwieriger zu modellieren als die direkten Methoden. In die Modelle geht sowohl die Ursache - das System der radioaktiven Strahlung - als auch ihre Wirkung - das Verhalten des Signals ein. Nur wenn die Modelle die Wirklichkeit genügend gut beschreiben, kann man davon ausgehen, dass die Modellalter den wirklichen Altern nahekommen.

Das System der radioaktiven Strahlung ist prinzipiell für alle drei dosimetrische Methoden (ESR, TL, OSL) gleich und ist durch zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiet der älteren Methode der TL heute im Wesentlichen verstanden (siehe z.B. *Aitken*, 1985). Forschungsbedarf besteht dagegen bei dem Verhalten der Signale. Hier sind die datierungsrelevanten Eigenschaften wie Strahlungsempfindlichkeit, thermische und optische Stabilität und die Wechselwirkungen der Zentren untereinander oft ungenügend bekannt, so dass systematische Fehler in der Bestimmung der Strahlendosis und damit des Alters resultieren können. Bisher wurden allerdings die Phänomene in den jeweiligen Methoden am selben Datierungsmaterial weitestgehend getrennt voneinander untersucht, obwohl dieselben Fallen bzw. Zentren in der ESR-, TL- und OSL-Datierung wirksam sein könnten und eine Synthese zwischen den Methoden das Verständnis für die auftretenden Phänomene erweitern könnte.

Während in der ESR-Datierung in den letzten 15 Jahren viele Untersuchungen zu Karbonaten und Zahnschmelz durchgeführt wurden, erfährt in zunehmenden Maße die Datierung von Quarz Aufmerksamkeit. Für die Quartärforschung birgt diese Anwendung ein großes Datierungspotenzial, da Quarz als gesteinsbildendes Mineral sehr häufig auftritt. Darüberhinaus ist die Natur der meisten Zentren und Defekte im relativ verunreinigungsarmen Quarz aus zahlreichen ESR-Untersuchungen gut bekannt und das Mineral wird in der TL-Datierung erfolgreich als natürliches Dosimeter eingesetzt. Bisherige Arbeiten, die in Heidelberg durchgeführt wurden, zeigten das Potenzial der ESR-Methode für die Datierung erhitzter Quarze, während die Altersbestimmung gebleichter Quarze in Frage gestellt wurde (*Walther*, 1995 und *Zilles*, 1993).

Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag leisten zum besseren Verständnis der ESR-Methode und für die Glaubwürdigkeit der Anwendung zur Datierung erhitzter Quarze. Dazu gehört, aufbauend auf der Arbeit von *Walther* (1995), die Signalanalyse der verschiedenen ESR-Zentren in Pulverspektren, da man in der Datierungspraxis letztendlich mit Proben in Pulverform arbeitet. Untersuchungen zu den Eigenschaften der ESR-Zentren, wie Strahlungsempfindlichkeit, thermische und optische Stabilität werden durchgeführt und im Hinblick auf die Wechselwirkungen der Zentren untereinander und die Datierungsanwendung diskutiert. Dabei wird deutlich, dass die Beobachtungen nicht allein durch die ESR-Zentren zu erklären sind. Ein Schwerpunkt der methodischen Untersuchungen liegt deshalb in einer Vergleichsstudie zwischen der ESR- und der TL-Methode an gebleichten und erhitzten Quarzen, um

die Frage zu klären, inwieweit dieselben Fallen in beiden Methoden involviert sind.

Ein besonders interessantes Anwendungsfeld der ESR-Datierung stellt die Altersbestimmung quartärer Vulkanausbrüche dar, die im letzten Kapitel der Arbeit vorgestellt wird. Aussagen darüber, ob der Vulkanismus in einem Gebiet möglicherweise erloschen ist, lassen sich erst aus der Kenntnis der Häufigkeit und der zeitlichen Einordnung früherer Eruptionen ableiten. Dies gilt insbesondere für das in dieser Arbeit untersuchte Vulkanfeld der Eifel, in dem der Vulkanismus nach heutiger Meinung lediglich als „ruhend“ angesehen wird (persönliche Mitteilung L. Zöller). Das Mittelrheingebiet mit der Osteifel spielt darüberhinaus für die kontinentale Quartärchronologie Mitteleuropas eine herausragende Rolle (Wagner, 1995). Dabei ist für die Datierung der Löss- und Rheinterrassen der quartäre Vulkanismus von außerordentlicher Bedeutung (Van den Bogaard & Schmincke, 1990). Bisherige Datierungen wurden überwiegend mit der K-Ar Methode durchgeführt (ebd.), welche aber bei jungen Proben systematische Unsicherheiten aufweisen kann (Lippolt et al., 1990). Die Etablierung der ESR-Datierung als eine weitere unabhängige Methode zur Altersbestimmung junger Vulkanite ist deshalb ein wichtiger Anwendungsschwerpunkt dieser Arbeit.

Kapitel 2

Grundlagen der ESR-Datierung

Im Folgenden wird die Theorie der ESR und die darauf aufbauende Datierungsmethode so weit dargestellt, wie es für das Verständnis dieser Arbeit notwendig ist. Für eine umfassendere Darstellung sei auf *Abragam & Bleaney (1986)*, *Marfunin (1979)* und *Weil et al. (1993)*, verwiesen. Die Mineralogie des Quarzes wird ebenfalls kurz erläutert, da sie für das Verständnis der Natur der ESR-Zentren sowie deren Systematik hilfreich ist. Ausführlichere Charakterisierungen finden sich in Büchern der Mineralogie z.B. *Matthes (1993)* und *Deer et al. (1992)*. Die Signal-Analysen der Pulverspektren wurden in die Grundlagen mit aufgenommen, obwohl sie erst mit dieser Arbeit entwickelt wurden.

2.1 Theorie der ESR

Bei der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR) -Spektroskopie werden Übergänge zwischen Elektronenzuständen verschiedener Energie untersucht. Diese Übergänge liegen im Bereich von 10^{-4} eV, entsprechend Frequenzen von 10-30 GHz (Mikrowellenbereich). Die Methode kann naturgemäß nur bei Substanzen angewendet werden, in denen Atome oder Moleküle mit mindestens einem ungepaarten Elektron vorhanden sind, was eine klare Begrenzung der untersuchbaren Objekte bedeutet. Andererseits ist diese Selektivität der Messung von Vorteil, da nur eine begrenzte Anzahl der komplexen Wechselwirkungen eines bestimmten kristallinen Systems berücksichtigt werden muss.

Die im Vergleich zu den Energiedifferenzen zwischen Atom-Schalen und -Unterschalen um einen Faktor 10^4 kleinere Aufspaltung erlaubt, dass statt des Hamilton-Operators \mathcal{H} des gesamten Systems die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld isoliert betrachtet werden kann. Dies führt zum Konzept des sogenannten Spin-Hamilton-Operators \mathcal{H}_S (*Weil et al., 1993*).

Betrachtet man ein freies Elektron, so trägt nur der Spin \mathbf{S} zum Drehimpuls bei. Legt man ein äußeres Magnetfeld \mathbf{B} an, welches die z-Richtung festlegt, so kann der Spin nur zwei diskrete Orientierungen bezüglich \mathbf{B} annehmen, entsprechend kann sich die z-Komponente

von \mathbf{S} nur parallel oder antiparallel zum Magnetfeld einstellen (Spin-Quantisierung):

$$S_z = m_s \hbar \quad (2.1)$$

mit der magnetischen Spinquantenzahl $m_s = \pm \frac{1}{2}$.

Der Spin erzeugt ein magnetisches Moment, bezeichnet mit dem Operator $\mu_{\mathbf{S}}$, gegeben durch:

$$\mu_{\mathbf{S}} = -g_e \frac{\beta}{\hbar} \mathbf{S} \quad (2.2)$$

mit: g_e : Landé-Faktor für ein freies Elektron ($= 2,0023$)

$\beta = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohr'sches Magneton aus der Elektronen-Ladung e und der Masse m_e

\hbar : Planck'sches Wirkungsquantum.

Entsprechend gilt für die z-Komponente des magnetischen Momentes:

$$\mu_z = -g_e \beta m_s. \quad (2.3)$$

Durch die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} spaltet das ursprünglich entartete Energieniveau entsprechend den beiden möglichen Orientierungen des magnetischen Momentes auf (Zeeman-Aufspaltung, Abbildung 2.1):

$$E_z = -\mu_z B = \mp \frac{1}{2} g_e \beta B. \quad (2.4)$$

Die Energiedifferenz zwischen beiden Spin-Orientierungen beträgt also $\Delta E_z = g_e \beta B$ und ist proportional zu B .

Dieser einfache Zusammenhang ist aber nur dann richtig, wenn die Proportionalitätskonstante g_e isotrop, d.h. von der Orientierung relativ zur z-Achse (Richtung des Magnetfelds) unabhängig ist und damit als skalarer Faktor behandelt werden kann. Dies ist besonders bei kristallinen Systemen nicht gegeben. Die Anisotropie wird hier durch die Wechselwirkungen des Elektronen-Spins mit den umgebenden Atomen bewirkt, die durch die Symmetrie des Kristalls und des Zentrums selbst von der Orientierung zum \mathbf{B} -Feld geprägt werden. Die einfachste Erweiterung des Spin-Hamilton-Operators wäre dann:

$$\mathcal{H}_S = \beta_e (g_x B_x S_x + g_y B_y S_y + g_z B_z S_z). \quad (2.5)$$

Dies ist aber wiederum nur dann richtig, wenn die Hauptachsen des paramagnetischen Zentrums bekannt sind und das Koordinatensystem für \mathbf{B} und \mathbf{S} definieren. Da aus praktischen Gründen meist die Symmetrieachsen des Kristalls als Referenzsystem gewählt werden und die Hauptachsen des Zentrums erst bestimmt werden müssen, sind die Nebendiagonalelemente der g -Matrix im Allgemeinen nicht Null. Unter Einbeziehung weiterer wesentlicher Wechselwirkungen muss der Spin-Hamilton-Operator allgemeiner formuliert werden (Weil, 1984):

$$\mathcal{H}_S = \beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S} + \sum_{i=1}^N (\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i + \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{I}_i - \beta_n \mathbf{I}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}) + \dots \quad (2.6)$$

- mit $\beta_e = \frac{e\hbar}{2m_e}$ Bohr'sches Magneton
- \mathbf{S} : Spin-Operator des Elektrons
- \mathbf{g} : Operator für den g-Faktor des Elektrons
- \mathbf{B} : Magnetfeld
- \mathbf{D} : Operator für die Spin-Spin-Wechselwirkung,
repräsentiert durch die Elektronen-Quadrupol-Matrix
- \mathbf{A}_i : Operator für die Hyperfein-Kopplung des i -ten Kerns mit dem Spin \mathbf{S}
- \mathbf{I}_i : Operator für den Spin des i -ten Kerns
- \mathbf{P}_i : Operator für die Quadrupol-Wechselwirkung des i -ten Kerns bei $I_i > \frac{1}{2}$
- $\beta_n = \frac{e\hbar}{2m_p}$ Kernmagneton, mit der Protonenmasse m_p
- \mathbf{g}_i : Operator der Kern-Zeeman-Wechselwirkung des i -ten Kerns
mit dem externen Magnetfeld \mathbf{B} .

Die Lage und Anzahl der Energieniveaus (und damit die Lage, Anzahl und relative Intensität der Resonanzsignale im ESR Spektrum) des Spins eines ungepaarten Elektrons im Festkörpergitter wird bei gegebener Orientierung der Kristallachsen bezüglich des Magnetfelds \mathbf{B} durch eine Darstellung der Operatoren \mathbf{g} , \mathbf{D} , \mathbf{A}_i , \mathbf{P}_i und \mathbf{g}_i durch symmetrische 3×3 Matrizen bestimmt. Es lässt sich für jede dieser Matrizen eine Orientierung zum B-Feld finden, bei der sie jeweils diagonal ist (Hauptachsenrichtung). Die Terme bedeuten im Einzelnen:

1. Der erste Term beschreibt die bereits erläuterte Ausrichtung des magnetischen Moments des Elektronen-Spins $-\beta_e \mathbf{S} \cdot \mathbf{g}$ durch \mathbf{B} . Die g-Matrix ist richtungsabhängig und ihre Eigenwerte bei den strahlungsinduzierten Zentren leicht vom g_e des freien Elektrons verschieden: Durch die Ausrichtung der Elektronenwolken im kristallelektrischen Feld des Festkörpers wird der Bahndrehimpuls \mathbf{L} des ungepaarten Elektrons ausgelöscht. Durch das Anlegen des externen Magnetfelds \mathbf{B} wird diese Auslöschung teilweise aufgehoben, so dass ein effektives Bahnmoment \mathbf{L}^{eff} entsteht, das durch die Spin-Bahn-Kopplung zu einer geringfügigen Verschiebung des g-Wertes führt (Feinstruktur). Die g-Matrix spiegelt die atomare Struktur der nächsten Umgebung des Spins wider und ist damit charakteristisch für jedes Zentrum.
2. Sind an der Resonanz mindestens zwei oder mehr ungepaarte Elektronen pro paramagnetischem Zentrum beteiligt, kommt es zur Wechselwirkung der magnetischen Dipole untereinander, was zu einer Aufspaltung des Energieniveaus ohne äußeres Magnetfeld führt (Nullfeld-Aufspaltung). Dies wird durch den Term $\mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$, mit der Elektronen-Quadrupol-Matrix \mathbf{D} , beschrieben, deren Spur Null ist, und die somit nur fünf unabhängige Einträge besitzt.
3. Die Matrix \mathbf{A}_i , die proportional zu \mathbf{g}_i ist, beschreibt die Hyperfein-Kopplung des Elektronen-Spins \mathbf{S} mit dem Spin eines benachbarten Kernes \mathbf{I}_i . Die Spur von \mathbf{A} gibt dabei den isotropen Teil der Kopplung an und ist ein Maß für die Anwesenheit ungepaarter Elektronen am Kern i , die Nebendiagonalelemente bezeichnen den anisotropen Teil und resultieren von der Spin-Spin-Dipol-Wechselwirkung. Die Kopplung führt zu einer weiteren Aufspaltung der Zeeman-Niveaus in jeweils $2I + 1$ Niveaus (Vervielfachung der Resonanzlinie im Spektrum in $2I + 1$ Linien mit gleicher Intensität). Die

Stärke der Aufspaltung (der Abstand der Linien im ESR-Spektrum) wird jeweils durch \mathbf{A}_i in den Termen $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_i \cdot \mathbf{I}_i$ beschrieben und wird in Einheiten des Magnetfelds oder in der älteren spektroskopischen Einheit 1/cm angegeben.

4. Sind Kernspins mit $I > \frac{1}{2}$ beteiligt, so führt deren nicht-sphärische Ladungsverteilung zu einem Quadrupolmoment, das mit dem Gradienten des lokalen elektrischen Feldes in Wechselwirkung tritt und durch den Term $\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{P}_i \cdot \mathbf{I}_i$ beschrieben wird. Dies kann zum Auftreten „verbotener“ Übergänge (weitere Linien im Spektrum mit $\Delta m_I = \pm 1, \pm 2$ etc.) führen. Die Spur der Matrix \mathbf{P}_i ist dabei Null (Eigenschaft des Quadrupoltensors, siehe Jackson, 1974) und enthält damit ebenfalls nur fünf unabhängige Einträge.
5. Der letzte Term $\mathbf{I}_i \cdot \mathbf{g}_i \cdot \mathbf{B}$ beschreibt die Wechselwirkung des Kernspins \mathbf{I}_i mit dem äußeren Magnetfeld \mathbf{B} , was zu einer geringfügigen Verschiebung der HFS-Niveaus führt. Die Kern-Zeeman-Matrix \mathbf{g}_i ist meistens isotrop und kann als skalarer Faktor betrachtet werden.

Energien und Spin-Eigenfunktionen können auf zwei Wegen mittels \mathcal{H}_S berechnet werden. Erstens durch exakte numerische Diagonalisierung oder zweitens durch Verwendung der Störungstheorie. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der letzteren Methode ist, dass der jeweils folgende Term in Gleichung 2.6 als klein gegenüber dem jeweils vorhergehenden Term angesehen und damit als Störung behandelt werden kann.

Durch Einkristallmessungen mit systematischer Veränderung der Orientierung zum \mathbf{B} -Feld, können die Diagonalelemente g_{xx}, g_{yy} und g_{zz} der \mathbf{g} -Matrix in Hauptachsenrichtung bestimmt werden. Sind alle drei Werte unterschiedlich, so spricht man von *rhomischer* Symmetrie des Zentrums, fallen zwei zusammen (z.B. $g_{xx} \neq g_{yy} = g_{zz}$) so spricht man von g_{\perp} und g_{\parallel} (senkrecht und parallel zum \mathbf{B} -Feld) mit *axialer* Symmetrie. Sind alle g_{ii} gleich, liegt *kubische* Symmetrie vor, die \mathbf{g} -Matrix ist isotrop.

2.2 Prinzip der ESR-Spektroskopie

Durch Einstrahlen elektromagnetischer Wellen geeigneter Frequenz können magnetische Dipolübergänge ($\Delta m_S = 1$) zwischen den Zeeman-Niveaus induziert werden, dabei gilt die **Resonanzgleichung**:

$$E = \hbar\omega = \Delta E_z. \quad (2.7)$$

Resonanz kann dabei sowohl durch Festhalten der Frequenz und Variation des Magnetfelds als auch umgekehrt erzeugt werden. Da die Veränderung des Magnetfelds technisch wesentlich einfacher zu realisieren ist als die Variation der Frequenz, wird in der Regel die erste Variante bevorzugt. Die Absorptionen selbst sind sehr schwach, deshalb wird in der Praxis die Probe in der Mitte eines Hohlraumresonators platziert, in dem durch kritische Kopplung der eingespeisten Mikrowellen ein stehendes Feld erzeugt wird. Der Verstärkungsfaktor wird durch die sogenannte „Güte“ charakterisiert, der typische Werte zwischen 6000-12000 aufweist. Der

Resonator befindet sich zwischen den Polschuhen eines Magneten. Die Geometrie von Resonator und Probe legen die Mikrowellenfrequenz ν fest, durch kontinuierliches Verändern („Sweep“) des Magnetfelds \mathbf{B} wird nunmehr bei der Resonanzfeldstärke B_{res} Energie aus dem Mikrowellenfeld absorbiert (siehe Abbildung 2.1).

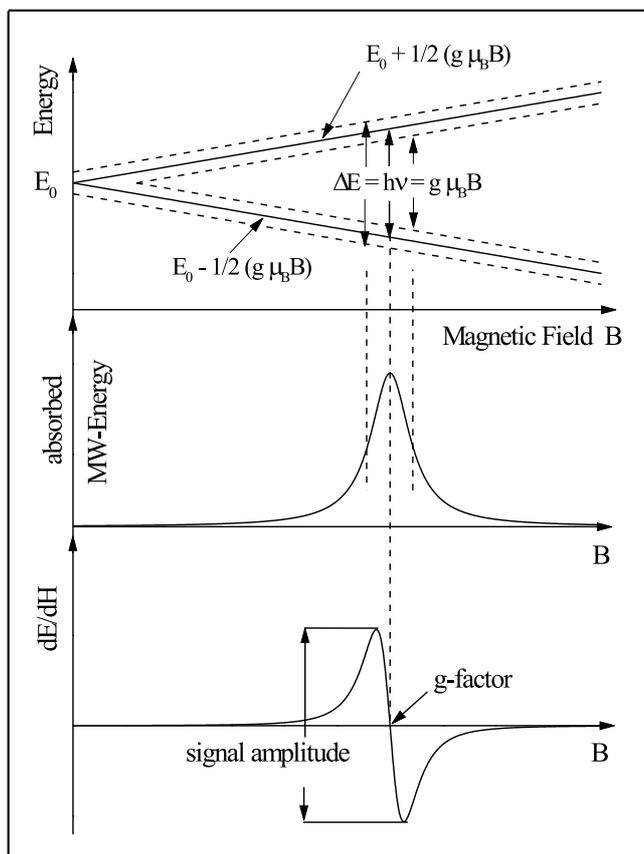


Abb. 2.1: Zeeman-Effekt: Prinzip der ESR-Messung. Das Magnetfeld wird linear variiert, bei der Resonanzfeldstärke können Übergänge zwischen den Zeeman-Niveaus induziert werden, dabei wird Energie aus dem Mikrowellenfeld absorbiert. Diesen Leistungsverlust, gegen das Magnetfeld aufgetragen, stellt das ESR-Spektrum dar und hat aufgrund der Energieunschärfe (in der obersten Abbildung schematisch durch gestrichelte Linien skizziert) die Form einer Lorentzkurve. In der Praxis wird das Signal durch Modulation in die erste Ableitung überführt, der Peak-zu-Peak-Abstand ist dabei der Fläche unter der Absorptionskurve proportional, der Nulldurchgang wird durch den g-Faktor festgelegt.

Bei fester (absoluter) Temperatur T sind die Energieniveaus, die den beiden möglichen Spin-Orientierungen (up \uparrow und down \downarrow) entsprechen, gemäß der Boltzmann-Verteilung besetzt:

$$\frac{N_{\uparrow}}{N_{\downarrow}} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.8)$$

mit der Boltzmannkonstante k . Die Wahrscheinlichkeiten für induzierte Emission und Absorption sind den Besetzungsdichten in dem oberen (N_{\uparrow}) bzw. unteren (N_{\downarrow}) Energieniveau

proportional. Eine Netto-Aufnahme von Energie aus dem Mikrowellenfeld kommt damit durch die höhere Besetzung des energetisch günstigeren Zustands N_{\downarrow} zustande und ist proportional der Besetzungsdifferenz $N_{\downarrow} - N_{\uparrow}$. Da bei gleichen äußeren Bedingungen das Verhältnis $N_{\uparrow}/N_{\downarrow}$ konstant ist, wird mit der ESR-Spektroskopie die relative Anzahl an ungepaarten Elektronen gemessen.

Die Absorptionskurve hat aufgrund der Energieunschärfe im Idealfall die Form einer Lorentzkurve (homogene Verbreiterung). Die Halbwertsbreite hängt von der effektiven Lebensdauer T_{eff} des angeregten Spinzustandes ab und wird durch die Kopplung der Spinzustände an das Kristallgitter bestimmt. Ist die mittlere Übergangszeit für Übergänge zwischen den Energieniveaus groß gegen die Lebensdauer, wird kontinuierlich Energie aus dem elektromagnetischen Feld absorbiert und das ESR-Signal ist stetig messbar. In diesem Bereich ist die Signalintensität proportional der Energie des elektromagnetischen Feldes. Die möglichen Mikrowellenleistungen sind dadurch beschränkt, dass bei zu hoher Intensität die o.g. Bedingung nicht mehr erfüllt ist. Es kommt zur Gleichbesetzung der Niveaus und damit zur „Sättigung“ des Signals. Da T_{eff} für ein bestimmtes paramagnetisches Zentrum bei einer bestimmten Temperatur eine charakteristische Konstante ist (vorausgesetzt die Spindichten sind nicht zu hoch, so dass Spin-Spin-Relaxationen unbedeutend sind), besitzt jedes Zentrum eine charakteristische Sättigungsleistung.

Die Lorentzkurve stellt eine Idealisierung dar. In Festkörpern wird die homogene Verbreiterung oft durch thermische Oszillationen der atomaren Struktur überdeckt, was in statistischen Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes resultiert. Dadurch ergeben sich oft inhomogen verbreiterte gaussförmige Absorptionskurven. Dieser Effekt kann durch Kühlen der Probe (Stickstoff oder Helium) vermindert bzw. unterdrückt werden. Raumtemperaturspektren zeigen also häufig Gausskurven, während Tieftemperaturspektren (womit hier der Bereich unter 100 K bezeichnet wird) sich gut durch Lorentzkurven beschreiben lassen.

Die gebräuchlichsten Frequenzen bei ESR-Spektrometern sind im sogenannten X-Band (9-10 GHz) bei einer Wellenlänge um 30 mm. Alle Untersuchungen in dieser Arbeit wurden in diesem Frequenzbereich durchgeführt. Die Abmessungen des Resonators und der Probe im cm-Bereich ermöglichen eine einfache Handhabung. Bei paramagnetischen Zentren mit $g \approx 2$ liegt das Magnetfeld bei ca. 3400 Gauss¹. Die spektrale Auflösung kann durch Arbeiten im Q-Band (um 30 GHz) verbessert werden, allerdings ist das mögliche Probenvolumen deutlich kleiner und die Reproduzierbarkeit schlechter, weshalb es für quantitative Analysen noch nicht etabliert ist. Neuerdings sind auch noch höhere Frequenzbereiche (um 90 GHz, W-Band) messtechnisch möglich geworden, die vor allem für die Analyse eng überlagernder Signale geeignet sind.

Aus verstärkungstechnischen Gründen wird dem linear veränderlichen Magnetfeld \mathbf{B} ein magnetisches Wechselfeld mit einer Modulationsfrequenz von meist 100 kHz überlagert. Für infinitesimal kleine Modulationsamplituden wird damit das Absorptionsspektrum in seine erste Ableitung überführt (siehe Abbildung 2.1). Bei realen Messungen ist die Amplitude

¹Die offizielle SI-Einheit für die Induktion B ist das Tesla. In der ESR ist stattdessen oft die Einheit Gauss gebräuchlich, da sie bei den auftretenden Größenordnungen der Induktion „handlichere“ Zahlen liefert. $1 \text{ Gauss} = 10^{-4} \text{ T}$

endlich, deshalb wird in Wirklichkeit die erste Harmonische statt der eigentlichen Ableitung gemessen. Höhere Modulationsamplituden führen generell zu einem besseren Signal/Rausch (S/N)-Verhältnis. Der Betrag der Amplitude muss aber kleiner als die Linienbreite des Resonanzsignals bleiben, da sonst das Signal übermoduliert wird (Linienverbreiterung). Das S/N-Verhältnis kann auch wesentlich verbessert werden durch Addition mehrerer aufeinander folgender Messruns desselben Spektrums (Spektren-Akkumulation).

2.2.1 Pulverspektren

In Pulverspektren treten alle möglichen Orientierungen des paramagnetischen Zentrums zum Magnetfeld \mathbf{B} gleichzeitig auf, damit entspricht das Pulverspektrum einem Einkristallspektrum, das über alle Raumrichtungen integriert wird. Bei jedem Eigenwert der \mathbf{g} -Matrix wird ein Signal und zwischen den Werten eine kontinuierliche Verteilung beobachtet. Ist $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$, so wird das Spektrum nach unten (niedrigstes Magnetfeld) durch g_{xx} und nach oben durch g_{zz} begrenzt ($B \propto \frac{1}{g}$, siehe Abbildung 2.2).

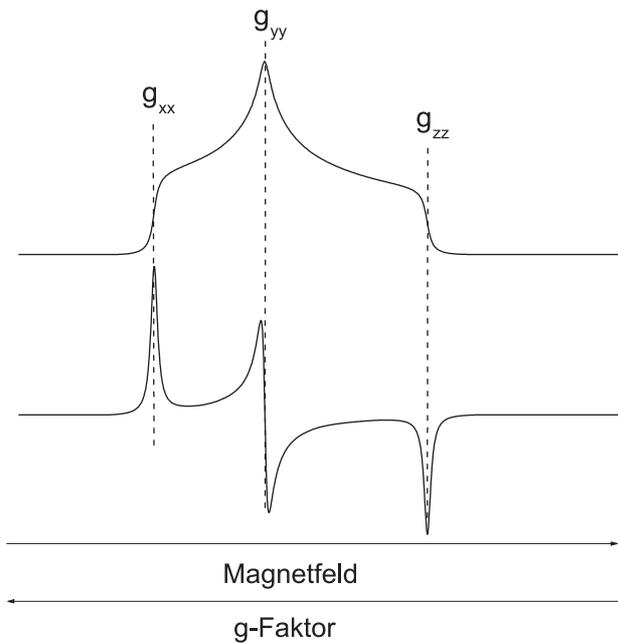


Abb. 2.2: Pulverspektrum eines paramagnetischen Zentrums mit rhombischer Symmetrie und mit $g_{xx} > g_{yy} > g_{zz}$; oben: Absorptionsspektrum, unten: 1. Ableitung. Das Magnetfeld nimmt von links nach rechts zu, der g-Faktor läuft umgekehrt ($B \propto \frac{1}{g}$).

Aus dem Pulverspektrum lassen sich demnach die Diagonalelemente der \mathbf{g} -Matrix in Hauptachsenrichtung ablesen. Treten Hyperfeinstrukturen (HFS) auf, so muss die Aufspaltung der g_{xx} , g_{yy} und g_{zz} Resonanzlinien nicht mit den Eigenwerten der \mathbf{A} -Matrix übereinstimmen, da die \mathbf{g} - und die \mathbf{A} -Matrix im Allgemeinen verschiedene Hauptachsenrichtungen haben. Trotzdem hängen diese Aufspaltungs-Abstände eindeutig von der \mathbf{A} -Matrix in einer festen Orientierung, nämlich der Hauptachsenrichtung der \mathbf{g} -Matrix, ab (Es kann aber aus diesen Abständen nicht auf Aufspaltungen in anderen Orientierungen geschlossen werden). Somit können diese Elemente zur Charakterisierung von Hyperfeinstrukturen in Pulverspektren herangezogen werden. Sind umgekehrt die Matrix-Darstellungen der verschiedenen Operatoren aus Einkristallmessungen bekannt, so können diese leicht durch eine Ähnlichkeitstransformation ins Hauptachsensystem der \mathbf{g} -Matrix überführt werden (siehe Kap. 2.5).

Da im Kristallpulver durch die Gleichverteilung der Orientierungen keine Kristallachse gegenüber der Richtung des externen Magnetfeld ausgezeichnet ist, es somit kein Referenz-Koordinatensystem gibt, ist die Zuordnung der drei g -Werte zu bestimmten Raumrichtungen willkürlich. Oftmals werden deshalb die Eigenwerte der Größe nach geordnet mit g_1 , g_2 und g_3 oder g_x , g_y und g_z bezeichnet. Eine andere Konvention ist, die z -Achse in die Richtung zu legen, welche den g -Wert liefert, der am meisten von den anderen beiden entfernt ist und als g_y jene Komponente zu bezeichnen, die in der Mitte liegt. Des besseren Vergleiches wegen wird in der vorliegenden Arbeit die erstere Bezeichnungsart bevorzugt.

2.3 Datierung mit dosimetrischen Methoden (ESR, TL, OSL)

Das Prinzip der Datierung mit dosimetrischen Methoden beruht auf der Akkumulation einer Strahlendosis in Festkörpern, die durch radioaktive Zerfallsprozesse oder kosmische Strahlung entsteht.

Geologische und archäologische Proben sind bis zu dem Zeitpunkt ihrer Entnahme der natürlichen radioaktiven Strahlung ihrer Umgebung ausgesetzt. Die jährliche Dosis einer bestimmten Probe wird im Wesentlichen durch die α -, β - und γ -Strahlung der Uran- und Thorium-Zerfallsreihen, des ^{40}K -Isotops sowie der kosmischen Höhenstrahlung verursacht. Das bedeutet, die Höhe der Dosis hängt von der Konzentration radioaktiver Isotope (U, Th und K) innerhalb der Probe und ihrer nächsten Umgebung und der Abschirmung des Materials gegenüber der kosmischen Strahlung aufgrund spezifischer Lagerungsbedingungen ab.

Die Fähigkeit der Minerale, radioaktive Energie zu speichern, lässt sich sehr anschaulich im Bändermodell verstehen (Abbildung 2.3). Durch Wechselwirkung der radioaktiven Strahlung mit der Materie (z.B. Photoeffekt, Comptoneffekt, Paarbildung) werden Atome im Material ionisiert und dadurch Elektronen freigesetzt, das bedeutet im Bändermodell vom Valenzband in das Leitungsband gehoben. Dabei bleibt ein Defektelektron (Loch) im Valenzband zurück. An Punktdefekten im Kristallgitter kann das Gitterpotential lokal so verändert sein, dass in der eigentlich verbotenen Zone zwischen Valenz- und Leitungsband (bei Isolatoren und Halbleitern) metastabile Energiezustände existieren können. Diese wirken als Elektronen- bzw. Lochfallen. Anstatt gleich wieder zu rekombinieren werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ungepaarte Elektronen/Löcher an diesen Defekten eingefangen und bilden paramagnetische Zentren, die mit ESR nachweisbar sind. Die Anzahl an „gefüllten“ Fallen hängt damit von dem Alter der Probe ab. Die dosimetrischen Methoden Thermolumineszenz (TL), Optisch Stimulierte Lumineszenz (OSL) und die ESR bestimmen auf unterschiedliche Weise die Anzahl der eingefangenen Ladungsträger.

Die älteste Methode ist die TL (Abbildung 2.3, rechte Seite). Durch sukzessives Erwärmen der pulverisierten Probe wird das Entleeren von Fallen und die damit verbundene Rekombination von Elektronen an Loch-Zentren stimuliert. Wird bei diesem Rekombinationsprozess die Anregungsenergie der Rekombinationszentren in Form von Licht frei (=Lumineszenz), können die Photonen mit empfindlichen Photomultipliern nachgewiesen werden. Charakterisiert wer-

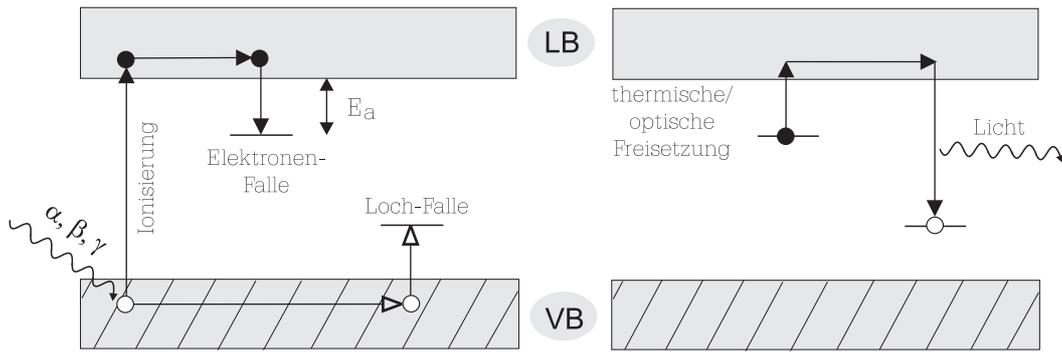


Abb. 2.3: Einfaches Modell für das Einfangen einzelner Elektronen/Löcher an Haftstellen zwischen Valenz- und Leitungsband (linke Seite). Durch Stimulation (thermisch oder optisch) können die Elektronen ins Leitungsband gehoben werden und strahlend rekombinieren (Lumineszenz, rechte Seite). Schwarze Kreise: Elektronen, weiße Kreise: Löcher, E_a : Aktivierungsenergie.

den die Lumineszenzen durch die Temperatur bei der sie auftreten und ihre Wellenlänge. Auf die Methode der TL wird in Kapitel 4 näher eingegangen. Die OSL geht einen Schritt weiter und regt nicht durch Erwärmen der Probe, sondern durch Einstrahlung von Licht bestimmte Zentren zur Rekombination und Lumineszenz an, was den Vorteil hat, dass gezielt leicht bleichbare Fallen entleert werden (Kuhn, 2000).

Da die Elektronen/Löcher bei der Bestrahlung in metastabile Energieniveaus eingefangen werden, ist ihre Lebensdauer in den Fallen begrenzt. Analog zum Messverfahren der TL, können die Elektronen bei der Lagerungstemperatur thermisch ins Leitungsband gehoben werden und anschließend rekombinieren (thermisches Fading). Dadurch wird die Altersinformation verfälscht. Toleriert man Abweichungen bis 5% vom wahren Alter, so sollte die Lebensdauer als Faustregel 10 mal größer als das Alter der Probe sein (Wagner, 1995). Weiterhin sollte im Idealfall zu Beginn des zu datierenden Zeitraumes kein Signal (ESR, TL, OSL) vorhanden sein, das heißt, es muss einen Nullstellungsprozess geben, der die Uhr „zurückstellt“. Bei Quarzen kommt neben der Mineralisation die thermische Nullstellung (Ausheizen der Signale) und die optische Nullstellung (Bleichen der Signale durch Sonnenlicht) in Frage.

Prinzipiell können zwei Methoden angewandt werden, um aus der Signalgröße (ESR/Lumineszenz) auf die im Kristall gespeicherte Strahlendosis (Äquivalenzdosis = D_E) zu schließen:

- Die Regenerierungstechnik, bei der das Signal durch Erhitzen oder Belichten der gemessenen Probe wieder nullgestellt wird. Anschließend wird die Probe künstlich bestrahlt, bis die natürliche Signalgröße wieder erreicht ist. Die dazu notwendige Dosis wird als D_E interpretiert. Es besteht dabei die Gefahr, dass durch den Nullstellungsvorgang die Empfindlichkeit des Materials für radioaktive Strahlung verändert wird und so die Regeneration des natürlichen Signals zu einer falschen Dosis führen kann.
- Die additive Bestrahlungstechnik, bei der durch sukzessives Bestrahlen der gemessenen Probe das Signal weiter erhöht wird. Trägt man das natürliche Signal und die durch die

Bestrahlung erhaltenen Signale über der Dosis auf, so erhält man die Dosisaufbaukurve der Probe. Durch Extrapolation auf die Dosisachse (=Signalhöhe Null) erhält man die D_E .

In der ESR-Datierung von Quarzen hat sich die additive Technik etabliert. Hierbei wird die Dosisaufbaukurve entweder an der gesamten Probe durch abwechselndes Messen und Bestrahlen erstellt, oder durch Aufteilen der Probe in Teilproben gleicher Mengen (=Aliquots) und Bestrahlen dieser Aliquots mit unterschiedlichen Dosen (Multi-Aliquot-Verfahren) gewonnen.

Für die additive Bestrahlungstechnik ist die Form der Aufbaukurve essentiell. Im einfachsten Modell nimmt man an, dass die Änderung der Signalhöhe mit der Dosis proportional der Anzahl an freien Fallen ist. Dies führt auf folgende Ausgangsgleichung:

$$\frac{dS}{dD} = c(S_{max} - S(D)), \quad (2.9)$$

wobei D die Dosis, S die Signalhöhe, S_{max} das maximale Signal, welches proportional der Gesamtanzahl an Fallen ist, und c eine Proportionalitätskonstante bezeichnet. Die Lösung dieser Gleichung ist eine exponentielle Sättigungsfunktion:

$$S(D) = S_{max} \left(1 - e^{-\frac{D+D_E}{D_0}} \right). \quad (2.10)$$

Dabei wurde die Anfangsbedingung $S(-D_E) = 0$ vorgegeben. D_E bezeichnet die Äquivalenzdosis (engl. „equivalent“) und c wurde durch $1/D_0$ ersetzt (Sättigungsdosis). Für die Datierung wird ausschließlich mit dieser Funktion gearbeitet.

Hat man die Radionuklidgehalte der Umgebung und der Probe bestimmt, so lässt sich damit eine (evtl. zeitabhängige) Dosisleistung \dot{D} bestimmen (Aitken, 1985). Mit der D_E ergibt sich das Alter T nach folgender Gleichung:

$$D_E = \int_0^T \dot{D}(t) dt. \quad (2.11)$$

Ist die Dosisleistung zeitlich konstant, reduziert sich die Gleichung auf:

$$T = \frac{D_E}{\dot{D}}. \quad (2.12)$$

2.4 Kristallstruktur von Quarz

Die Minerale der Quarzgruppe gehören mineralogisch zu der Klasse der Oxide, speziell zu den XO_2 -Verbindungen. Der Name ist vermutlich aus dem sächsischen „Querklufterz“ abgeleitet, das im Laufe der Zeit zu Quererz und schließlich zu Quarz verknappert wurde² (Deer et al., 1992). SiO_2 kommt in der Natur in vielen kristallinen und amorphen Modifikationen vor. Die wichtigsten dieser Modifikationen sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

²Nach der Etymologie allerdings „handelt es sich (...) am ehesten um eine (...) Koseform zu mitteldeutsch querch „Zwerg“. In früheren Zeiten schrieben die Bergleute die Schädigung der Erze durch wertlose Erze oder Mineralien Berggeistern zu, beachte den Erznamen ‘Kobalt’, der eigentlich „Kobold“ bedeutet.“ (Drosowski, 1989).

	Kristallsystem	Dichte [g/cm ³]
Tief-Quarz (α)	trigonal	2,65
Hoch-Quarz (β)	hexagonal	2,53
Tief-Trydimit (α)	monoklin	2,27
Hoch-Trydimit (β)	hexagonal	2,26
Tief-Cristobalit (α)	tetragonal	2,32
Hoch-Cristobalit (β)	kubisch	2,20
Coesit	monoklin	3,01
Stishovit	tetragonal	4,35
Lechatelierit	amorph	2,20
Opal (SiO ₂ aq)	amorph	2,1-2,2

Tab. 2.1: Unterschiedliche Modifikationen/Kristallsysteme von Quarz (aus Matthes (1993))

Quarz, Trydimit und Cristobalit besitzen je nach Temperatur zwei Formen. Tief-Quarz (α -Quarz) wandelt sich unter Atmosphärendruck bei einer Temperatur von 573 °C reversibel (enantiotrop) unter Einhaltung seiner äußeren Kristallform in den strukturell sehr ähnlichen Hoch-Quarz (β -Quarz) um. Bei höheren Temperaturen geht der Hoch-Quarz in Trydimit (> 870 °C) und dieser schließlich in Cristobalit (> 1470 °C) über. Diese beiden Hochtemperaturphasen sind auf relativ niedrigen Druck beschränkt. Dagegen ist der Hoch- und Tief-Quarz bei fast allen möglichen Druck und Temperatur-Bedingungen innerhalb der Erdkruste und in Teilen des oberen Erdmantels stabil. Das ist einer der Gründe, weshalb Quarz zu den am meisten verbreiteten Mineralen der Erdkruste zählt. Als Erstarrungsprodukt kieselsäurereicher Magmen ist er häufiger Bestandteil von Plutoniten (Granite, Granodiorite, Tonalite) und Vulkaniten (Quarz Porphy, Rhyolite). In Sedimenten kommt Quarz als detritisches Mineral oder als Zement vor. Coesit und Stishovit bezeichnen Hochdruckmodifikationen (> 20 – 40, bzw. > 80 – 100 kbar) und entstehen hauptsächlich bei Meteoriteneinschlägen (z.B. Nördlinger Ries in Bayern). Reiner farbloser Tief-Quarz hat eine Härte von 7, einen muscheligen Bruch mit Fettglanz auf den Bruchflächen, Glasglanz auf den Prismenflächen und einen Lichtbrechungsfaktor von $n_0 = 1,5442$.

Die Grundeinheit der Kristallstruktur von Quarz (wie auch bei den Silikaten) ist das SiO₄-Tetraeder, das an jeder seiner vier Ecken ein Sauerstoffatom mit einem weiteren Tetraeder teilt. Damit fallen auf jedes Si-Atom nur 4/2 O-Atome, woraus sich die chemische Formel SiO₂ erklärt. Die tetraedische Bindungsform wird durch sp³-Hybridisierung erreicht und ist eine Mischung aus kovalenten und ionischen Anteilen. Das Sauerstoff-Atom trägt dabei eine beträchtliche nicht-bindende Elektronendichte.

α -Quarz hat eine trigonale Gitterstruktur mit der Punkt-Gruppensymmetrie D₃. Es existieren drei im Winkel von 120° in der x-y-Ebene angeordnete zweizählige Symmetrieachsen a₁, a₂, a₃ und eine dreizählige Schraubenachse in Richtung der kristallographischen c-Achse. Im α -Quarz sind die Tetraeder in Richtung der c-Achse schraubenförmig angeordnet. Die Richtung des Schraubensinnes gibt den Drehsinn der Zirkularpolarisation vor. Die Struktur

bedingt die Existenz von offenen Kanälen entlang der c -Achse, durch die Raum für Atome/Ionen auf Zwischengitterplätzen gegeben ist (Abbildung 2.4).

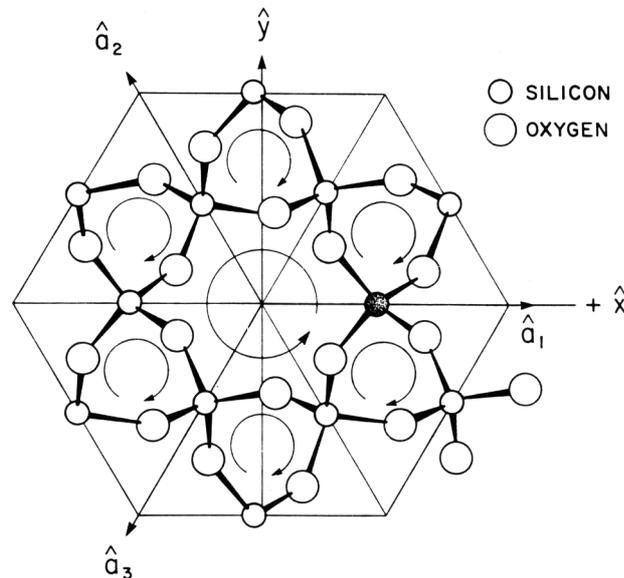


Abb. 2.4: Projektion der SiO_4 -Tetraeder in rechtshändigem α -Quarz senkrecht zur Kristallachse c . Man erkennt sechs kleine Kanäle entlang der c -Achse, die kreisförmig um einen zentralen Kanal angeordnet sind und die drei zweizähligen Symmetrieachsen a_1 , a_2 und a_3 . Der ausgefüllte Kreis stellt einen typischen Si-Gitterplatz auf einer der a -Achsen dar (aus Weil (1984)).

Bei genauer Analyse zeigt sich, dass die SiO_4 -Moleküle leicht von der lokalen Symmetrie des Tetraeders abweichen (Abbildung 2.5). Die Verzerrung beruht auf unterschiedlichen Bindungslängen je zweier Sauerstoff-Atome. In Abbildung 2.5 haben die mit 1 und 2 nummerierten O-Atome einen Abstand von $1,619 \text{ \AA}$ zum Si-Atom, die mit 3 und 4 nummerierten einen Abstand von $1,622 \text{ \AA}$. Dies bedingt, dass es bei jedem SiO_4 -Tetraeder zwei unterschiedliche Zwischengitterpositionen für anlagernde Ionen auf der Symmetrieachse gibt, bezeichnet mit $a_<$ (kurz) und $a_>$ (lang). Sie betragen hier $2,31 \text{ \AA}$ bzw. $2,61 \text{ \AA}$ (die Abstände sind von der thermischen Bewegung der Atome und damit von der Temperatur abhängig). Die Abweichung von der lokalen Symmetrie, die u.a. dazu führt, dass nur noch eine zweizählige Symmetrieachse durch das Si-Atom läuft, hat wichtige Konsequenzen für die Bildung von ESR-Zentren in Quarz.

Fluid-Einschlüsse sind häufig in natürlichem Quarz vorhanden, mit typischen Ausdehnungen von $1\text{-}10 \mu\text{m}$ (obwohl es auch Einschlüsse mit Dimensionen von einigen Millimetern geben kann). Die Zusammensetzung der wässrigen Fluide reicht von 0 bis 70 Gewichts-% NaCl (Deer *et al.*, 1992). Die Färbung der α -Quarze rührt von Verunreinigungen und Kristalldefekten her, nach ihr lassen sich die in Tabelle 2.2 dargestellten makrokristallinen Varietäten unterscheiden.

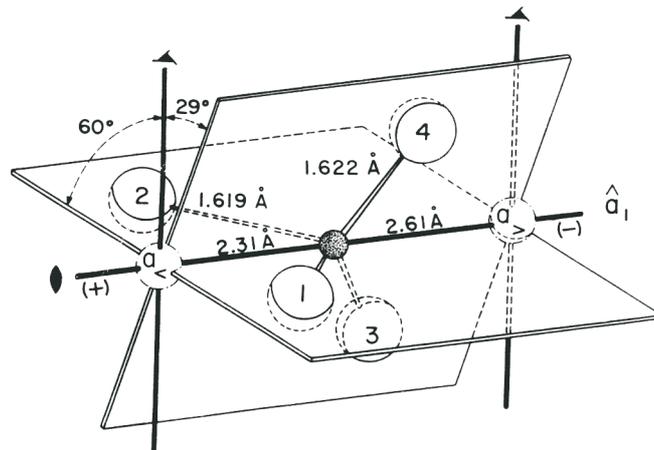


Abb. 2.5: SiO_4 -Tetraeder in rechtshändigem α -Quarz. Zwei jeweils äquivalente Sauerstoffatome (1,2 bzw. 3,4) liegen in zwei Ebenen, die sich fast rechtwinklig schneiden. Die Bindungsabstände sind leicht unterschiedlich. Entsprechend existieren zwei mögliche Positionen für Zwischengitter-Atome/-Ionen (bezeichnet mit $a_<$ und $a_>$) auf der Symmetrieachse a_i (aus *Dickson et al.*, 1991).

Varietät	Eigenschaften	Ursache der Färbung
Bergkristall	farblos, wasserklar durchsichtig	
Rauchquarz	rauchbraun, durchsichtig bis durchscheinend	Al-Zentren infolge natürlicher Radioaktivität
Citrin	zitronengelb, durchsichtig bis durchscheinend	Fe^{3+} -Hydroxid
Amethyst	violett durchscheinend	Fe^{3+} , Ti^{4+} + natürliche Radioaktivität
Rosenquarz	rosarot durchscheinend bis kantendurchscheinend, milchig trüb	Rutil (TiO_2)-Nädelchen oder / und substituierendes Ti^{3+}
Blauquarz	fahl- bis milchig blau	Ti^{4+} , teils kolloidal, teils als feine Rutil-Nadeln
gemeiner Quarz	farblos, meistens trüb, oft milchig trüb	Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse

Tab. 2.2: Varietäten des Tiefquarz (nach Farbe) (nach *Matthes* (1993) und *Deer et al.* (1992)).

2.5 ESR-Zentren in Quarz

Ein idealer Quarzkristall besitzt, wenn man die Oberfläche vernachlässigt, keine Defekte, an denen ungepaarte Elektronen vorhanden sein können und zeigt folglich keine ESR-Signale. Tatsächlich ist aber bereits aus Gründen der Entropie eine ideale Anordnung von 10^{22}

Atomen, aus denen ein makroskopischer Kristall aufgebaut ist, ausgeschlossen (*Hunklinger, 1992*). Realer Quarz, natürlich oder gezüchtet, enthält zahlreiche Gitterdefekte, die zu paramagnetischen Zentren führen können. Alle bis heute beobachteten ESR-Signale werden dabei nicht makroskopischen Defekten (Versetzungen, Rissen o.ä), sondern Punktdefekten zugeordnet (*Weil, 1984*). Diese entstehen dadurch, dass einzelne wenige Atome oder Ionen dem Gitter entnommen, hinzugefügt oder ausgetauscht werden. Die Punktdefekte werden in drei Arten unterteilt: Leerstellen (fehlendes Gitteratom, *Schottky-Defekt*), Zwischengitteratom und Fremdatome, wobei die letzteren entweder einen regulären Gitterplatz (substitutionelles Fremdatom) oder aber auch einen Zwischengitterplatz (interstitielles Fremdatom) einnehmen. Wird das Zwischengitteratom nicht durch Einbringen von zusätzlichen Atomen von außen, sondern durch z.B. energiereiche Teilchenstrahlung im Innern des Kristalls erzeugt, so entsteht simultan mit dem Zwischengitteratom eine Leerstelle. Bleiben diese beiden Defekte benachbart, so bezeichnet man sie als *Frenkeldefekt*.

Quarz ist ein sehr reines Mineral. Fremdatome werden trotz der relativ lockeren Packungsdichte lediglich in Mengen von Spurengehalten eingebaut. Der Quarzkristall hat eine wohldefinierte, stabile Struktur, die aus Röntgendiffraktometrieuntersuchungen bei verschiedenen Temperaturen gut bekannt ist. Paramagnetische Zentren zeigen in der Regel scharfe ESR-Linien, da Si- und O-Kerne im Wesentlichen spinlos sind und es somit zu keiner Linienverbreiterung durch magnetische Dipol-Wechselwirkungen mit zu vielen benachbarten Kernspins kommt. All diese Eigenschaften machen kristallinen Quarz zu einem idealen Untersuchungsmaterial für ESR. Die zusätzliche technische Bedeutung von SiO₂ hat dazu geführt, dass zahlreiche ESR-Zentren und deren Struktur aus Einkristallmessungen gut erforscht sind. Bis heute sind über 50 paramagnetische Zentren in α -Quarzen bekannt (*Weil, 1992*). Dagegen ist die Charakterisierung der Zentren in Pulverspektren, womit man es in der ESR-Datierung im Normalfall zu tun hat, nur ungenügend vollzogen. Dieses wird weiter unten deshalb ein wichtiger Gegenstand sein. Im Folgenden werden die Defekte beschrieben, die eine Relevanz für die Datierung aufweisen.

Aus der Klasse der Leerstellen sind die Sauerstoff-Fehlstellen und deren paramagnetische Varianten, die sogenannten E'-Zentren von Bedeutung. Der Partner dieser Fehlstelle, die Peroxy-Bindung (Si-O₂-Si), kann durch Locheinfang (Elektronenabgabe) ebenfalls paramagnetisch werden, es wird allgemein als OHC (=Oxygen-Hole-Center) bezeichnet. Bei den Fremdatomen wurden mit ESR bisher folgende Elemente in α -Quarz beobachtet (*Weil, 1992*):

H, Li, Na, Ag / Al, Ga / Ti, Mn, Fe, Ni, Cu / P, Ge

Die Substitution eines Silizium-Atomes auf einer Gitterposition durch ein Atom X wird durch den Ausdruck $[XO_4]^q$ bezeichnet, wobei q die Gesamtladung des Quasi-Tetraeders angibt. Zur Beschreibung der Zentren hat sich der ionische Ansatz bewährt, bei dem die Ladungen der Ionen ganzzahlig und die Ladungsverhältnisse lokal anschaulich sind (obwohl in Wirklichkeit ein beträchtlicher kovalenter Bindungsanteil vorliegt). Wird Si⁴⁺ durch ein niedriger geladenes Kation (z.B. Al³⁺) ersetzt, so wird oft die lokale Ladungsneutralität durch Anlagerung von Kationen (normalerweise M⁺, z.B. H⁺, Na⁺, Li⁺) auf Zwischengitterpositionen wieder hergestellt; der gesamte Komplex wird dann durch den Ausdruck $[XO_4/M^{qM}]^q$ angegeben,

q_M bezeichnet die Ladung des Kations. Da für die Kompensatorionen zwei nicht äquivalente Positionen in den offenen Kanälen entlang der c -Achse existieren (siehe Abbildung 2.5), kann es für ein Fremdatom zwei paramagnetische Varianten (Isomere) geben, sie werden in der Literatur durch einen zusätzlichen Index A bzw. C gekennzeichnet. Aus der Klasse der Fremdatom-Zentren sind für die ESR-Datierung die Atome Al, Ti und Ge interessant.

In den folgenden Abschnitten werden die Natur, die Messmethodik und, aufbauend auf den Pulversimulationen von *Walther (1995)*, die Signalformen der einzelnen Zentren besprochen.

2.5.1 OHC (Oxygen-Hole-Center)

Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Entstehung eines Frenkel-Defektes in Quarz. Durch Aufbrechen einer Si-O-Si Bindung kommt es zu einer Sauerstoff-Fehlstelle und einem Sauerstoffatom (O^{2-}) auf einem Zwischengitterplatz. Durch Elektroneneinfang wird die Leerstelle paramagnetisch, der Defekt wird dann mit E'_1 bezeichnet, das Zwischengitteratom wird durch Locheneinfang zum paramagnetischen *Peroxy*-Zentrum (O^-). Neben dem Peroxy-Zentrum wird

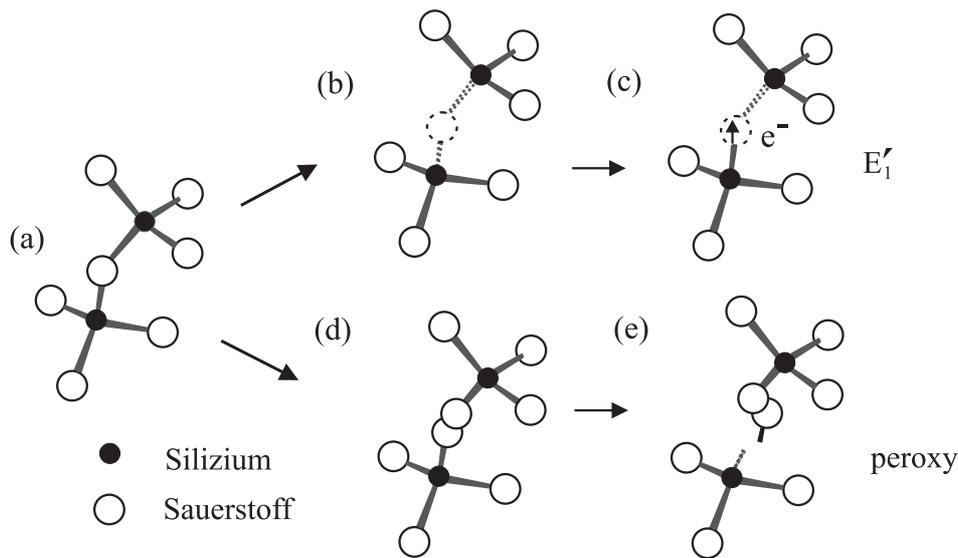


Abb. 2.6: Schematische Entstehung des E'_1 Zentrums und des Peroxy-Radikals (nach *Ikeya (1993)*): (a) zwei SiO_4 -Tetraeder des ungestörten Gitters, (b) durch Kollision mit einem α -Rückstoßkern kommt es zu einer Sauerstoff-Leerstelle, (c) durch Elektroneneinfang entsteht das E'_1 -Zentrum, (d) das ausgeschleuderte O^{2-} -Atom nimmt eine Zwischengitterposition ein, (e) durch Locheneinfang (Elektronenabgabe) entsteht das Peroxy-Zentrum.

in amorphen Silikaten ein weiteres Sauerstoff-Lochzentrum beschrieben, das sogenannte Non-Bonding (nicht-bindende) OHC (NBOHC) (*Griscom, 1990*). Dabei wird durch radioaktive Strahlung ein Proton von einer Si-OH-Konfiguration freigesetzt und ein Loch im nicht-bindenden 2p Orbital des verbleibenden O-Atoms eingefangen.

2.5.1.1 Signal-Analyse

Die Signale der OHC's können bei Raumtemperatur (**RT**) beobachtet werden. Die Linienbreite verringert sich bei Kühlung, unter 140 K wird allerdings das Spektrum vom Al-Signal überlagert (Walther, 1995). Typische Messparameter sind:

T=295 K
 Modulationsamplitude (**MA**)=0,4 Gauss
 Mikrowellen-Leistung (**MP**)=2 mW.

In amorphen Silikaten sind die Sauerstoff-Lochzentren durch detaillierte Studien gut charakterisiert, in kristallinem Quarz dagegen gibt es in der Literatur kaum Angaben zu den OHC's, eine Zentren-Zuordnung der beobachteten Signale ist noch weitestgehend unvollzogen. Nach Griscom (1990) liegt in amorphen Silikaten das Peroxy-Zentrum bei $g_x=2,0067$, $g_y=2,0074$ und $g_z=2,0014$. Das NBOHC wird bei $g_x=2,078$, $g_y=2,0095$ und $g_z=2,0010$ beschrieben. Die g_x -Komponente beider Signale ist dabei verteilt und dadurch extrem verbreitert, die angegebenen Werte sind deshalb Mittelwerte. Rink & Odum (1991) vermuten in kristallinem Quarz das Peroxy-Zentrum bei $g_x=2,050$, $g_y=2,010$ und $g_z=2,004$, das NBOHC bei $g_x=2,034$, $g_y=2,013$ und $g_z=2,004$.

Abbildung 2.7 zeigt das OHC-Spektrum eines Wüstensandquarzes (HDS 618) und zweier thermisch nullgestellter Quarzproben im g_y , g_z Bereich. Charakteristische Peaks finden sich bei g -Werten von 2,0116, 2,0088, 2,0047 und 2,0025. Ähnliche Werte wurden von Walther (1995) ermittelt. Die Signalvariabilität von Probe zu Probe und die unterschiedliche Ausprägung der Peaks zeigen bereits, dass sich hier die Spektren verschiedener Zentren überlagern. Der Peak bei $g=2,0116$ wird von Ikeya (1993) als mögliches Signal eines im Gitter rotierenden O_3^- -Ions interpretiert. Dieses Signal ist häufig in Quarzen aus Faltungszonen vorhanden (ebd.).

In Abbildung 2.8 ist das Spektrum der Probe HDS 618 nach 30-minütiger Erhitzung bei 500°C dargestellt. Prinzipiell ist dieselbe Signalstruktur wie bei der unerhitzten Probe zu erkennen, allerdings mit veränderter Intensität der Komponenten (der Peak bei $g=2,0003$ in Abbildung 2.7 gehört zu dem E'_1 -Zentrum, das nach der thermischen Behandlung vernachlässigbar gering wird). Erniedrigung der Messtemperatur erhöht die spektrale Auflösung, bei 77 K ist deutlich der g_{yy} -Peak eines rhombischen Signals (siehe Abbildung 2.2) bei $g=2,0073$ zu erkennen³. Weiterhin ist im rechten Teil des Spektrums eine mögliche Hyperfeinstruktur sichtbar. Eine ähnliche HFS in Sauerstoff-Lochzentren ist von Azzoni *et al.* (1994) in Neutronenbestrahltem synthetischen Quarz beschrieben worden. Die Autoren geben die g -Werte zweier rhombischer Zentren an (I mit $g_x=2,0503$, $g_y=2,0081$ und $g_z=2,0026$; II mit $g_x=2,0417$, $g_y=2,0125$ und $g_z=2,0011$), wobei bei Zentrum I für eine Orientierung des Kristalls zum Magnetfeld eine schwache HFS (Aufspaltung von ca. 0,6 Gauss) mit einem Spin $I > 1/2$ festgestellt wurde. Zentrum I wurde versuchsweise einem Peroxy-OHC, Zentrum II einem NBOHC zugeordnet. Vergleicht man diese Angaben mit den g -Werten in Abbildung 2.8, so könnte

³Die OHC-Signale sind hier nur deshalb unter 100 K ungestört zu beobachten, da das normalerweise überlagernde Aluminium-Signal durch die thermische Behandlung ausgeheizt wurde!

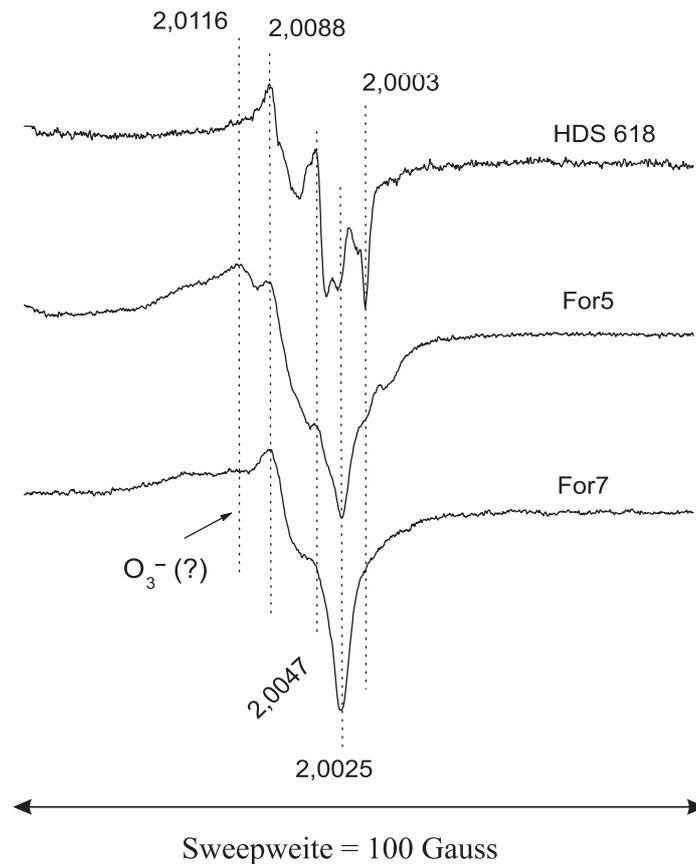


Abb. 2.7: ESR-Spektren von OHC dreier Quarze im g_y , g_z Bereich. Die eingezeichneten g -Werte bezeichnen markante Peaks / Wendepunkte im Spektrum. Die Signalkomponente bei $g=2,0116$ wird von *Ikeya* (1993) einem Ozonid-Radikal zugeordnet, der Peak bei $g=2,0003$ stammt vom E' -Signal.

man die Peaks bei $g=2,0085$ und $g=2,0029$ dem Peroxy-Zentrum zuordnen. Dann wäre aber der scharfe Peak bei $g=2,0073$ mit keinem der g -Werte des NBOHC verträglich. Der g -Wert dieses Peaks liegt nun statt dessen nahe bei dem g_y -Wert des Peroxy-Radikals in amorphen Silikaten ($g_y=2,0074$), der g_y -Faktor des NBOHC (2,0095) würde zumindest grob mit dem kleinen Peak bei $g=2,0085$ übereinstimmen, allerdings lassen sich dann die g_z -Peaks kaum in Übereinstimmung bringen.

Die Schwierigkeiten der Zuordnung zeigen, dass mit den Ergebnissen der genannten Autoren und den eigenen Messungen keine eindeutige Signal-Analyse möglich ist. Auf dieser Basis erscheinen auch Simulations-Versuche wenig erfolgsverprechend. Als sicher kann man annehmen, dass sich in den Spektren die Signale mindestens zweier verschiedener Zentren überlagern. Da der Signalkomplex in der Literatur der ESR-Datierung allgemein als OHC bezeichnet wird, soll dieser Begriff beibehalten werden.

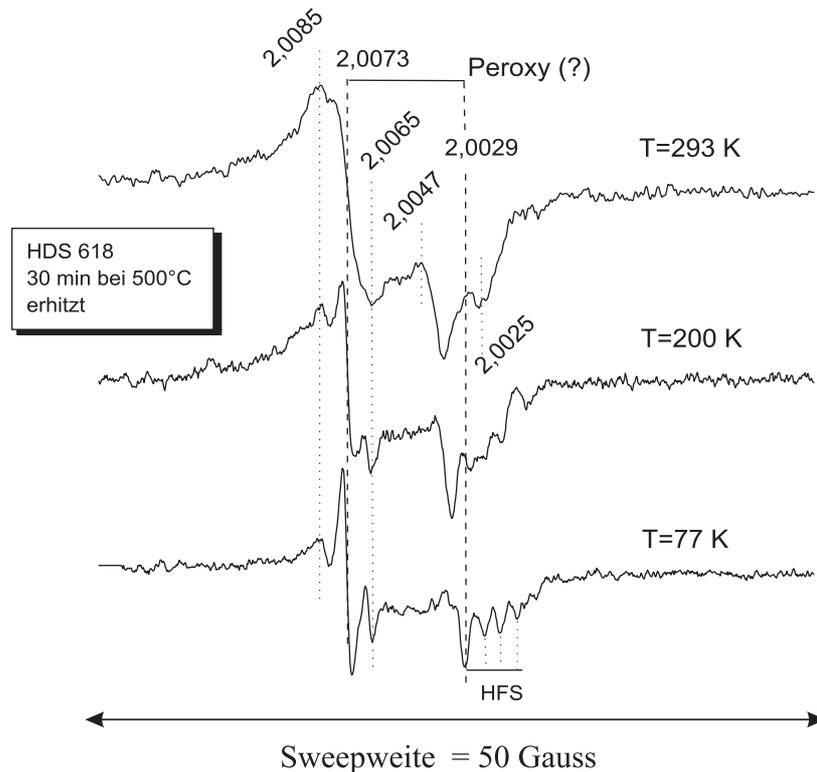


Abb. 2.8: Detail-Analyse des OHC-Spektrums der Probe HDS 618, nach 30 minütiger Erhitzung bei 500 °C. Am rechten Rand des Spektrums ist die jeweilige Messtemperatur aufgelistet. Die Peaks bei $g=2,0073$ und $g=2,0029$ wurden versuchsweise dem Peroxy-OHC zugeordnet, allerdings scheint der $g=2,0029$ -Peak mit steigender Temperatur zu größeren g -Werten zu „wandern“, bei Raumtemperatur liegt er bei $g=2,0036$ (mögliche Temperaturabhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplung). Im untersten Spektrum ist ein mögliches HFS-Quartett markiert.

2.5.2 E'-Zentren

Im Gegensatz zu den OHC sind die E'-Zentren in α -Quarz deutlich besser charakterisiert. Die Entstehung der Zentren ist in Abbildung 2.6 dargestellt: durch Aufbrechen der Si-O-Si-Bindung entsteht eine Sauerstoff-Leerstelle, die mit Null, einem oder zwei Elektronen besetzt werden kann. Dabei ist nur die Ein-Elektronen-Variante paramagnetisch und wird mit E'₁ bezeichnet. Das Elektron hält sich in einem sp³-Hybrid-Orbital auf, das sich von einem der beiden Si-Atome in die Fehlstelle erstreckt. Die beiden benachbarten Si-Atome sind stark asymmetrisch relaxiert, eines der Si-Ionen bewegt sich auf die Fehlstelle zu, das andere von der Fehlstelle weg. Daraus erklärt sich die Lokalisation des ungepaarten Spins an einem der beiden Si-Ionen (Yip & Fowler, 1975: aus Weil (1984)). Eine weitere Variante der Sauerstoff-Leerstelle entsteht durch Anlagerung eines Wasserstoff-Atoms und wird mit E'₂ bezeichnet (Weeks, 1963). Das E'₄-Zentrum zeigt im X-Band eine HFS mit vier nahezu äquidistanten Linien, woraus zu Anfang der Schluss gezogen wurde, dass sich bei diesem Defekt der Leerstelle ein Atom mit einem $I = 3/2$ Kern anlagert. Genauere Analysen zeigten

jedoch, dass die Aufspaltung nur durch die Wechselwirkung (WW) mit einem Wasserstoff-Kern ($I = 1/2$) zustande kommt, wobei die Hyperfein- und die Kern-Zeemann-WW von vergleichbarer Größenordnung sind (vgl. Gleichung 2.6) und deshalb alle $2S(2I + 1)^2$ möglichen Übergänge auftreten (*Halliburton et al.*, 1979). Als Modellvorstellung nimmt man an, dass beim E'_4 -Zentrum ein Hydrid-Ion (H^-) in einer Sauerstoff-Fehlstelle eingefangen wird und ein zusätzliches ungepaartes Elektron ungleichmäßig zwischen den zwei benachbarten Si-Ionen lokalisiert ist (*Isoya et al.*, 1981).

Neben den $S=1/2$ Zentren sind in Quarz auch $S=1$ Zentren beschrieben worden, sie werden mit E'' bezeichnet (E''_1 , E''_2 und E''_3). In erster Näherung kann man sich diese Gruppe von Zentren als zwei benachbarte E'_1 -Zentren veranschaulichen, wobei die benachbarten ungepaarten Elektronen zu $S=1$ koppeln. Alle E'' -Zentren können durch kurzzeitiges Erhitzen (5 min) bei Temperaturen unter 100°C gelöscht werden (*Halliburton et al.*, 1984).

Die Rolle der E' -Zentren in den optischen Absorptionseigenschaften des Quarzes ist in der Literatur kontrovers diskutiert worden. Während einige Arbeiten einen Zusammenhang zwischen den Defekten und den Absorptionsbanden im UV sehen, wird von anderer Seite vom Fehlen einer Korrelation mit den Banden im 190-300 nm Bereich berichtet (ebd.).

2.5.2.1 Signal-Analyse

Die ESR-Spektren der E' -Zentren sind gekennzeichnet durch g -Werte, die leicht unterhalb von 2,0023 liegen, durch sehr schmale Linien und, damit verbunden, durch lange Spin-Gitter-Relaxationszeiten, die zu Signalsättigung schon bei geringen Mikrowellenleistungen führen. Typische Messparameter sind:

$$\begin{aligned} T &= 295 \text{ K} \\ MA &= 0,4 \text{ Gauss} \\ MP &= 0,02 \text{ mW.} \end{aligned}$$

Jani et al. (1983) und *Feigl & Anderson* (1970) geben für das E'_1 und E'_2 folgende Parameter an:

$$\begin{array}{lll} g_x = 2,00179 & g_x = 2,0020 & A_x = 1,60 \\ E'_1 : g_y = 2,00053 ; & E'_2 : g_y = 2,0007 , & A_y = -0,11 \text{ .} \\ g_z = 2,00030 & g_z = 2,0006 & A_z = -0,21 \end{array}$$

Die Elemente von \mathbf{A} sind hier, wie auch bei allen folgenden Zentren, in der Einheit Gauss angegeben⁴. Die Werte von *Feigl & Anderson* (1970) zum E'_2 -Zentrum sind Neuberechnungen der experimentellen Daten von *Weeks* (1963), der noch nicht die volle Anisotropie angegeben hatte. Aus *Halliburton et al.* (1979) lassen sich für das E'_4 -Zentrum folgende Parametersätze ableiten:

$$E'_4 : \begin{array}{l} g_x = 2,00154 \\ g_y = 2,00065 \\ g_z = 2,00060 \end{array} , \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0,44 & 2,08 & -1,58 \\ & 13,66 & -7,97 \\ & & 5,37 \end{pmatrix} .$$

⁴Bei *Feigl & Anderson* (1970) sind die Hyperfeinstruktur-Konstanten noch in der älteren Einheit 1/cm angegeben. Diese sind über die Beziehung $A [\text{Gauss}] = hc/(g\beta_e) A [1/\text{cm}]$ umgerechnet worden.

Die $\mathbf{A}(\mathbf{H})$ -Matrix war dabei ursprünglich in einem Koordinatensystem angegeben, in dem die x-Achse parallel zu einer zweizähligen Symmetrieachse (a_1) und die z-Achse entlang der kristallographischen c-Achse (optische Achse) liegt und wurde durch eine Ähnlichkeitstransformation $\mathbf{D}^T \mathbf{X} \mathbf{D}$ ins Hauptachsensystem der \mathbf{g} -Matrix transformiert.

Abbildung 2.9 zeigt ein typisches ESR-Spektrum eines E'_1 -Zentrums, im oberen Teil mit den beschriebenen Parametern. Bei diesem Zentrum ist eine schwache Aufspaltung durch

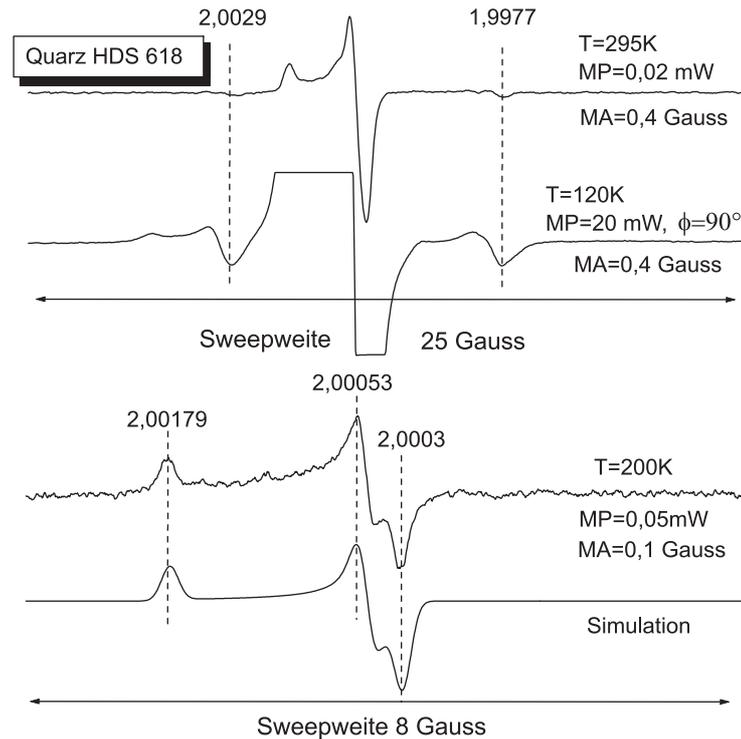


Abb. 2.9: ESR-Spektrum des E'_1 -Zentrums in der Quarzprobe HDS 618. Das oberste Spektrum zeigt das Zentrum mit den in dieser Arbeit verwendeten Messparametern. Darunter sieht man die bei niedriger Messtemperatur und Phasendrehung auf 90° besser sichtbare schwache Aufspaltung der Resonanzlinie durch Hyperfein-WW mit ^{29}Si -Kernen (4,67% Vorkommen). Der rhombische Charakter des Zentrums zeigt sich bei niedrigerer Modulationsamplitude, die Simulation bestätigt dies (g-Werte aus *Jani et al.* (1983)).

Hyperfein-WW mit ^{29}Si -Kernen ($I = 1/2$, 4,67% Vorkommen) gut zu beobachten, der Abstand beider Linien von ca. 8,5 Gauss ist in guter Übereinstimmung mit den von *Jani et al.* (1983) ermittelten Werten von 8 und 9 Gauss. Die Autoren beschreiben auch eine weitere HFS mit 400 Gauss Linienabstand, die durch eine starke Wechselwirkung mit ^{29}Si verursacht wird. Die rhombische Symmetrie des E'_1 -Zentrums zeigt sich erst bei einer Modulationsamplitude von 0,1 Gauss, die Simulation ergibt eine Linienbreite von 0,18 Gauss. Angesichts dieser Parameter erscheint die normalerweise verwendete Modulationsamplitude von 0,4 Gauss als zu groß. Der Grund für die Wahl dieser MA liegt darin, dass der Vorteil eines wesentlich

verbesserten S/N-Verhältnisses⁵ die Signal-Verzerrung durch die Übermodulation überwiegt, die Identifizierung des Signals und die Reproduzierbarkeit bleiben hier im Übrigen von der Linienverbreiterung unberührt (in der Literatur der ESR-Datierung findet man oft MA bis zu einem Gauss).

Die Erfahrungen aus eigenen Messungen bestätigen die Annahme früherer Arbeiten (zum Beispiel *Ikeya*, 1993), dass in Pulverspektren von natürlichen Quarzen nur das Spektrum des E'_1 -Zentrums vorhanden ist. Einkristall-Untersuchungen zeigen jedoch auch das Vorkommen des E'_2 - und E'_4 -Zentrums in natürlichen Quarzen, allerdings erst nach Ausheizen aller Defekte bei $T=1000^\circ\text{C}$ und anschließender Bestrahlung mit sehr hohen Dosen (im MGy-Bereich) (*Weeks*, 1963 und *Halliburton et al.*, 1979). *Walther* (1995) beschreibt im Pulverspektrum eine Aufspaltung des E'_1 -Spektrum bei niedriger MA und Phasenverschiebung auf 90° in ein Dublett, was er auf Überlagerung durch das E'_2 -Zentrum zurückführt.

Wie die Einkristall-Daten zeigen, liegen die g-Werte aller drei E' -Zentren sehr nahe beieinander. Um abzuschätzen, inwieweit das eindeutig durch das E'_1 -Zentrum dominierte Messspektrum Anteile der anderen E' -Zentren tragen könnte, wurden aus den angegebenen Parametern die Pulverspektren der einzelnen Zentren simuliert und miteinander verglichen (Abbildung 2.10). Anhand der Spektren sieht man, dass eine Überlagerung im g_y, g_z -Bereich

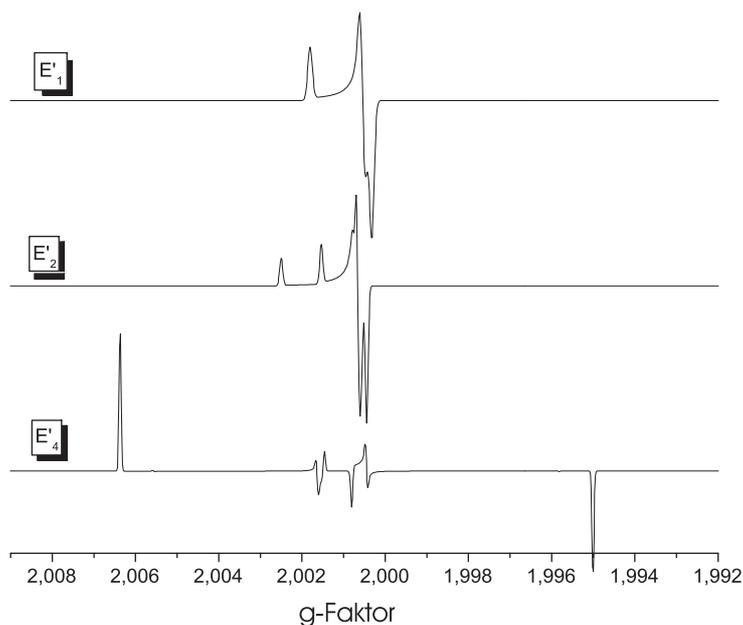


Abb. 2.10: Simulationen der E' -Zentren nach Daten aus *Jani et al.* (1983), *Feigl & Anderson* (1970) und *Halliburton et al.* (1979).

teilweise scharfe Linien außerhalb des g_x -Peaks des E'_1 -Zentrums mit sich bringen müsste, die aber in den eigenen Messungen nicht beobachtet wurden. Das Spektrum des E'_4 -Zentrums wird hier nur qualitativ wiedergegeben, da einerseits die Angabe der Kern-Zeeman-Matrix

⁵Man kann sich das gut in Abbildung 2.9 durch den Vergleich des oberen und zweituntersten Spektrums veranschaulichen; das untere Spektrum wurde dabei sogar mit der doppelten Messzeit aufgenommen.

in *Halliburton et al. (1979)* fehlt und andererseits das verwendete Simulationsprogramm den störungstheoretischen Berechnungsansatz benutzt, mit dem aber keine verbotenen Übergänge simuliert werden können, d.h. statt der Aufspaltung in vier Linien, wird hier nur die „reguläre“ Vervielfachung in ein Dublett berechnet. Weiter ist die in *Walther (1995)* beschriebene Aufspaltung wahrscheinlich nicht durch das E'_2 -Zentrum verursacht, da die g -Werte des E'_1 - und E'_2 -Zentrums sich zwar nur leicht, aber signifikant unterscheiden, bei dem beobachteten Dublett müssten sie aber identisch sein. Ferner ist die beim Dublett beobachtete Hyperfein-Aufspaltung fast isotrop mit ca. 0,13 Gauss, beim E'_2 -Zentrum ist sie aber annähernd axial und beträgt in g_x -Richtung 1,6 Gauss. Ob es sich bei dem Dublett um ein weiteres, unbekanntes Zentrum handelt, muss offen bleiben, möglicherweise handelt es sich um einen Mess-Artefakt aufgrund des Zusammenspiels von Phasenlage und Modulationsamplitude.

Man kann also davon ausgehen, dass in den in dieser Arbeit untersuchten Proben und den dabei verwendeten Dosis-Bereichen von maximal 40 kGy aus der Gruppe der E' -Zentren mit großer Wahrscheinlichkeit nur das E'_1 -Zentrum eine Rolle spielt.

2.5.3 Ge-Zentren

Ge kommt als Si ersetzendes Atom in Spuren von einigen ppm in Quarzen vor. Es gibt jedoch Pegmatite, die deutlich an Germanium angereichert sind. Die ersten ESR-Studien an Quarz wurden mit Germanium-dotierten Kristallen durchgeführt (*Anderson & Weil, 1959*). Ge^{4+} ist dem Si^{4+} isoelektronisch, seine experimentell festgestellte Eigenschaft, als Elektronenakzeptor zu wirken, wird anschaulich durch die unterschiedlichen Kernladungen und deren Abschirmung durch Elektronen-Schalen im Ge- und Si-Atom erklärt (*Marfunin, 1979*). Approximative theoretische Berechnungen zu den Defekt-Energieniveaus konnten den Elektronenfallencharakter von Ge bestätigen (*Ekenberg et al., 1984*).

Bestrahlungen bei 77 K erzeugen durch Elektroneneinfang die paramagnetischen $[\text{GeO}_4]^-$ - und $[\text{GeO}_4]_{es}^-$ -Zentren, die sich in der Position des Elektrons bezüglich der Sauerstoffatome unterscheiden (siehe Abbildung 2.5). Bei $[\text{GeO}_4]_{es}^-$ ist es näher den kürzeren Bindungsarmen lokalisiert. Der Unterschied stützt die aus ^{73}Ge und ^{17}O HFS-Analysen gewonnenen Erkenntnisse, dass nur 50% der Spinpopulation beim Ge-Atom und 50% an den O-Atomen des GeO_4 -Tetraeders vorkommt (*Mombourquette et al., 1995*). Diese Zentren werden über 250 K instabil, bei RT bilden sich statt dessen die Alkali-kompensierten Typen $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_{A,C}^0$ und $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_{A,C}^0$. A und C bezeichnen wiederum Varianten mit dem Kompensatorion nahe den kurzen ($a_{<}$) bzw. nahe den langen ($a_{>}$) Sauerstoff-Bindungsarmen. Von diesen Zentren sind nur drei stabil bei RT, das $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_C^0$ zerfällt innerhalb weniger Tage, dabei wird ein vergleichbares Wachstum der $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ -Zentren beobachtet (*Dickson et al., 1991, Mackey, 1963*).

2.5.3.1 Signal-Analyse

Die ESR-Signale der Ge-Zentren können bei RT beobachtet werden, das gesamte Spektrum erstreckt sich über 20 Gauss im X-Band. Charakteristisch sind die g_z -Peaks der Ge-Li Zentren.

Man erkennt deutlich die Aufspaltung der Resonanzlinien in vier Linien, gemäß der Hyperfein-Wechselwirkung mit einem Kern mit $I = 3/2$ (Abbildung 2.11). Typische Messparameter sind:

$$\begin{aligned} T &= 295 \text{ K} \\ MA &= 0,4 \text{ Gauss} \\ MP &= 2 \text{ mW.} \end{aligned}$$

Dickson et al. (1991) geben für das $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ -Zentrum \mathbf{g} -, $\mathbf{A}^{(23\text{Na})}$ -, und $\mathbf{P}^{(23\text{Na})}$ -Matrizen an, die in dem bereits beschriebenen Koordinatensystem definiert sind. Die xy - und xz -Einträge sind bei RT jeweils Null, damit zeigen alle Parameter C_2 -Symmetrie. Für die HFS bedeutet dies, dass sich das Kation $^{23}\text{Na}^+$ auf der Symmetrieachse a_1 befinden muss (Abbildung 2.5). Nach der Transformation ins Hauptachsensystem der \mathbf{g} -Matrix ergeben sich folgende Werte:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,0012 \\ g_y &= 1,9998 \\ g_z &= 1,9916 \end{aligned}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0,53 & 0 & -0,14 \\ & 0,97 & 0 \\ & & 0,62 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0,019 & 0 & -0,082 \\ & 0,014 & 0 \\ & & -0,033 \end{pmatrix}.$$

Einträge von \mathbf{A} und \mathbf{P} in Gauss. Die Linienbreite wird unabhängig von der Orientierung mit 0,22 Gauss angegeben. Für das Li-kompensierte Ge-Zentrum $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_{A,C}^0$ finden sich in der Literatur nur die Eigenwerte der \mathbf{g} - und \mathbf{A} -Matrix (*Mackey*, 1963):

$$\begin{array}{lll} g_x = 2,0019 & A_x = 0,5 & g_x = 2,0014 & A_x = 0,02 \\ A : g_y = 2,0003 & A_y = 1,0 & C : g_y = 1,9983 & A_y = 0,1 \\ g_z = 1,9907 & A_z = 0,4 & g_z = 1,9959 & A_z = 0,8 \end{array}$$

Mit den Literaturwerten konnte jedoch keine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Messspektrum erreicht werden. Die bisher beste Annäherung gelang mit den direkt aus dem Pulverspektrum abgelesenen Werten für \mathbf{g} und \mathbf{A} (Diagonalwerte), die Linienbreite wurde hier richtungsabhängig optimiert (Abbildung 2.11, Angaben in Gauss). Damit ergeben sich folgende Parameter:

$[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ -Zentrum:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,0014 & A_x &= 0,53 & B_x &= 0,24 \\ g_y &= 2,0002 & A_y &= 0,97 & B_y &= 0,33 \\ g_z &= 1,9919 & A_z &= 0,61 & B_z &= 0,25 \end{aligned}$$

$[\text{GeO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrum:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,0000 & A_x &= 0,20 & B_x &= 0,30 \\ g_y &= 1,9974 & A_y &= 0,59 & B_y &= 0,30 \\ g_z &= 1,9965 & A_z &= 0,20 & B_z &= 0,40 \end{aligned}$$

Man sieht, dass qualitativ der Signalverlauf gut wiedergegeben wird, auch wenn die Reststruktur zeigt, dass die relativen Signalintensitäten noch nicht korrekt erfasst sind. Ein beitragender Faktor kann die Wahl der Modulationsamplitude sein, welche, wie die Linienbreiten

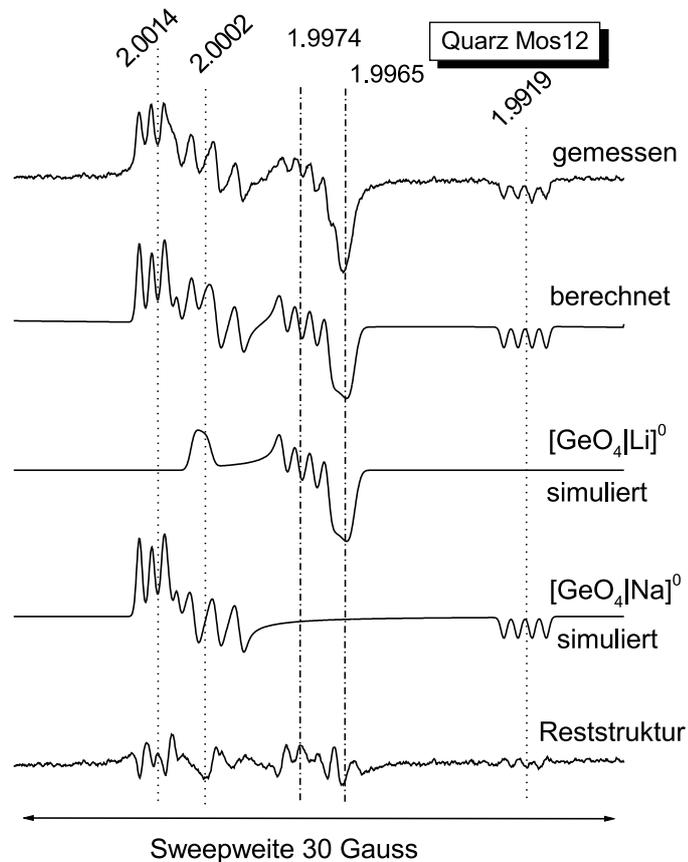


Abb. 2.11: Simulation eines typischen ESR-Spektrums von Ge-Zentren im thermisch nullgestelltem Quarz. Die Resonanzlinien sind aufgrund der Hyperfein-WW mit den angelagerten Alkaliatomen in Quartetts ($I = 3/2$) aufgespalten. Das gemessene Spektrum kann qualitativ gut durch die Überlagerung des Li- und Na-kompensierten Ge-Zentrums erklärt werden, die Reststruktur zeigt aber noch nötiges „fine-tuning“ der Simulationen.

der Simulationen zeigen, im Bereich oder über der tatsächlichen Linienbreite liegt, so dass es bereits zu Verzerrungseffekten kommen kann. Eine Vergleichsaufnahme des Spektrums mit einer MA von 0,2 Gauss ergab aber nur geringfügig schmalere Linien, so dass die beobachteten Abweichungen damit nicht erklärt werden können.

Die eigenen g-Wert-Bestimmungen sind aufgrund von Eichungsfehlern der Magnetfeldmessung ungenauer als die Einkristall-Werte und sollen nur als relative Orientierungsmarker dienen. Die Signale beider Ge-Zentren überlagern sich im X-Band vor allem im g_x - und g_y -Bereich, während die g_z -Peaks störungsfrei sind. Das hier gezeigte Spektrum ist typisch für thermisch nullgestellte Quarze. In Quarz aus Sedimenten wird oft die zweite Variante des Li kompensierten Ge-Zentrums beobachtet, die Analyse wird in diesen Fällen durch die Überlagerung mit dem E'-Signal erschwert (Walther, 1995, siehe auch Kapitel 4.3.4).

2.5.4 Al-Zentren

Aluminium stellt mit Konzentrationen bis zu 3000 ppm die Hauptverunreinigung in Quarz dar (Weil, 1975). Die Häufigkeit wird mit einem dem Si-Atom ähnlichen Ionenradius von 0,51 Å und der Elementhäufigkeit in der Erdkruste erklärt (Krbetschek *et al.*, 1997). Das bedeutet, dass ein natürliches Al-Signal immer vorhanden ist und es somit das bedeutendste Datierungssignal im Quarz darstellt. Es gibt allerdings Untersuchungen, die andeuten, dass das Al nur bis zu einer Konzentration von 500 ppm als Si substituierendes Fremdatom ins Gitter eingebaut wird (Plötze, 1995). Höhere Al-Konzentrationen könnten an Einschlüsse und Verwachsungen gebunden sein (ebd.). Ein interstitieller Einbau als weitere Möglichkeit ist ebenfalls diskutiert worden (Weil, 1975).

Die Struktur der Al-Zentren ist aus zahlreichen ESR-Untersuchungen gut bekannt (Weil, 1992 und Weil, 1984). Nach dem ursprünglichen Modell von O'Brien (1954) (aus McMorris (1971)) wird Al zusammen mit Alkaliatomen (Na oder Li) oder Wasserstoff eingebaut, die ihr Valenzelektron an das Al-Atom abgeben, welches damit die vierte Sauerstoffbindung des AlO_4 -Tetraeders aufbauen kann. Das resultierende Kation lagert sich an dem AlO_4 -Tetraeder in einem der benachbarten c-Achsen-Kanäle an und stellt die Ladungsneutralität des Gesamtkomplexes wieder her. Der Ausgangszustand ist also ein $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ Zentrum, das diamagnetisch und somit für ESR „unsichtbar“ ist, es sei denn, M^+ ist selber paramagnetisch (zum Beispiel Ag_2^+). Normalerweise ist $\text{M} = \text{H}, \text{Li}$ oder Na . Welches von den Kompensatorionen bevorzugt eingebaut wird, hängt nach Guzzo *et al.* (1997) von den Umgebungsbedingungen bei dem Kristallwachstum ab. Al-OH Zentren sind dominant in hydrothermal gebildetem Quarz, während in pegmatitischen Quarzen Al-Li Zentren vorherrschen.

Bestrahlungen unter 100 K erzeugen durch Locheinfang die paramagnetischen Zentren $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^+$, das Kation ist zur Ladungskompensation nun nicht mehr notwendig und kann bei höheren Temperaturen wegdiffundieren. Es bildet sich das bei Raumtemperatur (RT) stabile $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum. Untersuchungen der ^{17}O -HFS haben gezeigt, dass fast die gesamte Spindichte (80%) des Defektelektrons an einem der Sauerstoffatome mit langem Bindungsarm (Abbildung 2.5) lokalisiert ist, während die Spindichte am Aluminium und Silizium gering ist. Zu diesem Grundzustand existiert ein angeregter Zustand $[\text{AlO}_4]_{\text{es}}^0$, der bei Temperaturen über 30 K zunehmend stärker besetzt wird. Hierbei ist das Loch an einem der O-Atome mit kürzerem Bindungsarm vorhanden (Schnadt & Schneider, 1970). Bei RT ist das Al-Signal stark verbreitert und nicht mehr messbar. Dies wird dadurch erklärt, dass das Defektelektron zwischen allen vier O-Bindungen hin- und herspringen kann und damit die Energie nicht mehr scharf genug definiert ist (Schnadt & Räuber, 1971).

ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance)-Untersuchungen ergaben, dass die Anregungszustände des Defektelektrons im $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum für die braune Farbe des Rauchquarzes verantwortlich sind (Meyer *et al.*, 1984). Es wurden zwei Absorptionsbanden mit Peaks bei 435 nm und 633 nm festgestellt. In natürlichen Quarzen zeigt sich, dass der durchschnittliche Dunklungsgrad durch künstliche Röntgen- oder Gamma-Bestrahlungen wiederum von der Mineralgenese abhängt. Er ist am größten in vulkanischem Quarz (70%), mittelstark in pegmatitischem (~20%) und granitischem Quarz (~40%) und am niedrigsten in metamor-

phen oder diagenetischem Quarz ($\leq 5\%$) (Krbetschek et al., 1997).

2.5.4.1 Signal-Analyse

Abbildung 2.12 zeigt eine Übersichtsaufnahme des ESR-Spektrums des Al- und der Ti-Zentren. Das Spektrum erstreckt sich über 400 Gauss im X-Band. Typische Messparameter sind:

T=77 K
MA=0,4 Gauss
MP=10 mW.

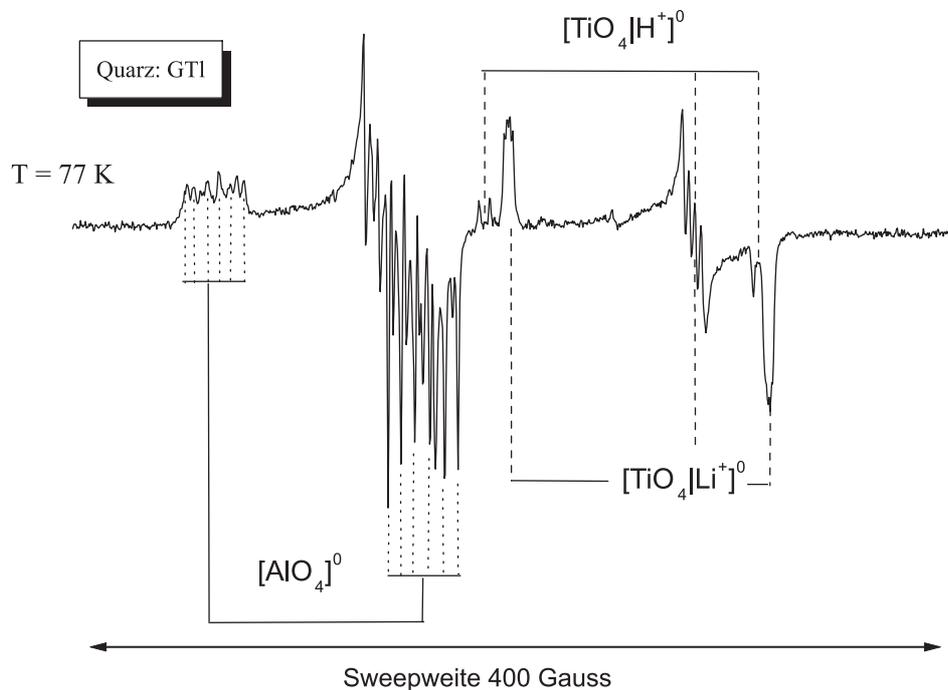


Abb. 2.12: Übersichtsaufnahme der ESR-Spektren von Al- und Ti-Zentren bei 77 K. Das Al-Spektrum zeigt eine komplexe Signalstruktur, bedingt durch Vielfachaufspaltung durch Hyperfein-, Quadrupol- und Kern-Zeeman-Wechselwirkungen des an einem O-Bindungsarm lokalisierten Loch-Spins mit dem ^{27}Al -Kern. Von den Ti-Zentren ist das $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ und das $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ erkennbar.

Man erkennt, dass die prinzipielle rhombische Struktur in eine Vielzahl von Resonanzlinien aufgespalten ist, der g_y und g_z -Bereich überlagert sich dabei und kann nicht getrennt beobachtet werden. Aufgrund der Hyperfein-Wechselwirkung des Loch-Spins mit dem Al-Kern ($I = 5/2$, 100% Vorkommen) erwartet man pro g -Eigenwert $2I + 1 = 6$ äquidistante Linien, tatsächlich werden weit mehr Linien beobachtet (was man in Abbildung 2.12 bereits gut im g_x -Bereich sieht). Walther (1995) führt dies auf Überlagerung des Grundzustandes des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums mit dem angeregten Zustand $[\text{AlO}_4]_{\text{es}}^0$ zurück. Die in der Arbeit angegebenen Parameter beider Zentren führen aber zu großen Abweichungen der Simulation von

unseren Messspektren. Weiterhin zeigen *Schnadt & Schneider (1970)*, dass das Verhältnis von angeregtem Zustand zu Grundzustand eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, mit einem energetischen Abstand beider Zustände von 30 meV. Daraus ergibt sich, dass der Anteil der angeregten Zentren bei 77K weniger als 2% ausmacht, während die Simulation in *Walther (1995)* einen Anteil von ca. 33% erfordert (der selbst bei RT noch nicht erreicht ist). Eine derartige Überlagerung erscheint also unwahrscheinlich.

Die zusätzlichen Resonanzlinien können vielmehr durch zwar geringe, aber nicht zu vernachlässigende Kern-Zeeman- und Quadrupol-Wechselwirkungen verursacht sein, was zu zusätzlichen verbotenen Übergängen führt (vergleiche Kapitel 2.1). *Nuttall & Weil (1981)* zeigen dies recht eindrucksvoll am Beispiel eines Einkristallspektrums (Magnetfeld \mathbf{B} parallel zur optischen Achse c , Abbildung 2.13).

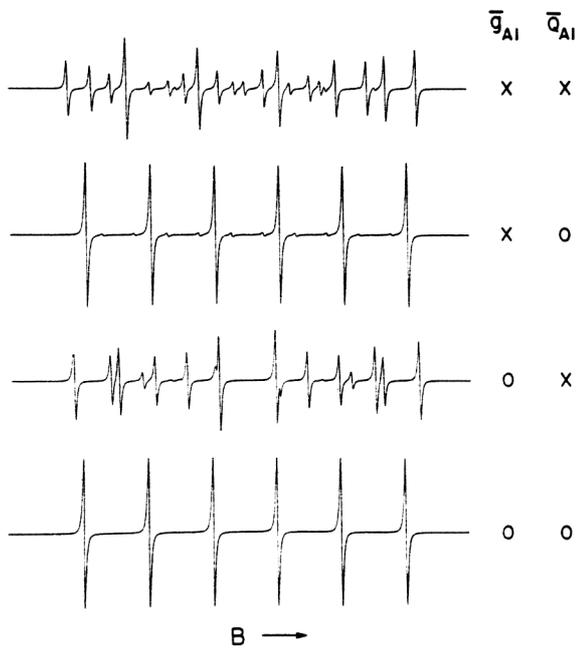


Abb. 2.13: Berechnete Einkristallspektren für $[\text{AlO}_4]^0$ ($\mathbf{B} \parallel c$, $\nu = 10$ GHz). Das unterste Spektrum erhält man bei reiner Hyperfein-Wechselwirkung mit ^{27}Al , man sieht sechs äquidistante Linien. Die mittleren beiden Spektren zeigen den Effekt des „Zuschaltens“ der Quadrupol-WW (\bar{Q}_{Al}) bzw. der Kern-Zeemann-WW (\bar{g}_{Al}), wodurch die Anzahl der erlaubten Übergänge erhöht wird. Das oberste Spektrum ist die Berechnung unter Berücksichtigung aller Effekte, man sieht nunmehr zwanzig Linien und ist in hervorragender Übereinstimmung mit dem nicht dargestellten Messspektrum (aus *Nuttall & Weil, 1981*).

Das berechnete Spektrum, das mit dem in der Abbildung nicht dargestellten experimentellen Messspektrum in exzellenter Übereinstimmung ist, weist nunmehr durch die Auswahlregeln $\Delta m_I = 0, \pm 1, \pm 2$ zwanzig statt sechs Resonanzlinien auf. In jener Arbeit werden für das bereits beschriebene Koordinatensystem $\mathbf{A}^{(27\text{Al})}$ -, und $\mathbf{P}^{(27\text{Al})}$ -Matrizen angegeben, nach der Transformation erhält man folgende Parametersätze:

$$\begin{aligned} g_x &= 2,0602 \\ g_y &= 2,0085 \\ g_z &= 2,0019 \end{aligned}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -5,29 & 0,46 & 0,02 \\ & -5,89 & -0,02 \\ & & -6,18 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0,28 & 0,22 & 0,04 \\ & -0,12 & -0,01 \\ & & -0,16 \end{pmatrix}.$$

Die Kern-Zeeman-Matrix \mathbf{g}_{Al} ist nahezu isotrop und wird als skalarer Faktor berücksichtigt. In Abbildung 2.14 ist das so berechnete Pulverspektrum im Vergleich mit dem Messspektrum im g_y - und g_z -Bereich dargestellt (Die Linienbreite ist isotrop und beträgt 0,6 Gauss). Obwohl eine Ähnlichkeit der prinzipiellen Signalstruktur zu erkennen ist, zeigen sich deutliche

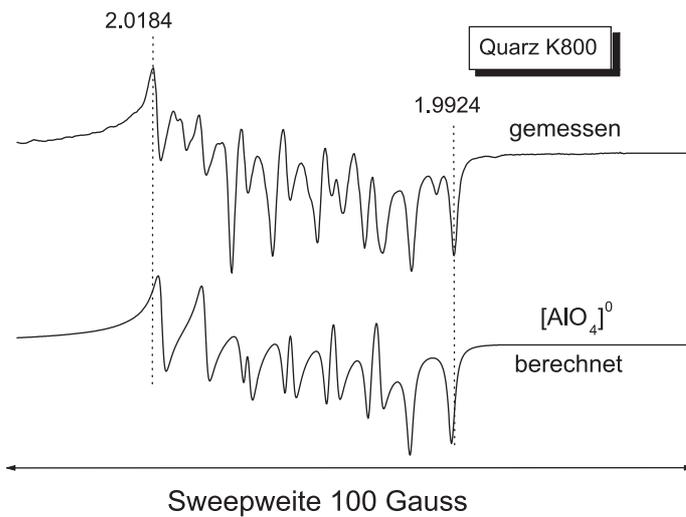


Abb. 2.14: Simulation des Al-Spektrums im g_y - und g_z -Bereich nach Einkristalldaten (Nuttall & Weil, 1981). Die g -Werte der äußersten Peaks sind angegeben. Obwohl einige Merkmale qualitativ wiedergegeben werden, besteht eine erhebliche Abweichung zum gemessenen Spektrum.

Abweichungen, insbesondere wird die Multiplizität der Linien nicht korrekt wiedergegeben. Wie schon beim E'_4 -Zentrum liegt der Hauptgrund darin, dass das Simulationsprogramm den störungstheoretischen Berechnungsansatz benutzt, mit dem aber keine verbotenen Übergänge simuliert werden können, die in diesem Falle gerade wesentlich sind (Abbildung 2.13).

Obwohl das Pulverspektrum des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums in Quarz also noch nicht befriedigend erklärt werden konnte, kann aus den Ergebnissen oben genannter Autoren der für die ESR-Datierung letztendlich wichtige Schluss gezogen werden, dass das Pulverspektrum höchstwahrscheinlich das Spektrum eines paramagnetischen Zentrums darstellt. Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, dass sich die Linienform nach Bestrahlung und /oder Erhitzung nicht ändert. Eine Veränderung wäre aber bei Überlagerung verschiedener Varianten mit unterschiedlichen Stabilitäts- und Strahlungssensitivitätseigenschaften zu erwarten.

2.5.5 Ti-Zentren

Ähnlich wie das Germanium ersetzt das isoelektronische Ti^{4+} Si auf einem Gitterplatz und bildet das diamagnetische Ausgangszentrum $[\text{TiO}_4]^0$. Titan ist in fast allen natürlichen Quarzen vorhanden, meist aber nur in geringen Spuren (ppm bis sub-ppm Bereich); Ausnahme bildet der Rosenquarz mit deutlich höheren Werten. Das Verhalten des Ti-Zentrums bei Bestrahlung ist ebenfalls dem Ge ähnlich: Bestrahlungen unter 100 K erzeugen die paramagnetischen $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentren, die bei RT instabil sind und sich stattdessen die kompensierten $[\text{TiO}_4/\text{M}^+]^0$ -Zentren bilden ($\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+$). Im Gegensatz zu Ge wird hier auch das H^+ -kompensierte Zentrum beobachtet. Die Bildung dieser Variante scheint aber nicht durch Protonen-Diffusion zustande zu kommen. Aufgrund der Wasserstoff-Bindung zu den elektronenreichen O-Anionen, können Protonen viel schwerer als zum Beispiel Li^+ diffundieren. Die Vorstellung ist, dass die $[\text{TiO}_4]^0$ -Zentren als Fallen für atomaren Wasserstoff H^0 fungieren (Rinneberg & Weil, 1972): Nach Bestrahlungen bei 77 K ist das ESR-Spektrum des H^0 -Atoms messbar, das in demselben Temperaturbereich (um 120 K) verschwindet, in dem die ESR-Spektren der $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentren auftauchen.

Von jedem Zentrum existieren zwei Varianten *A* und *C*. Davon sind bei $T > 130$ K nur die *A*-Typen stabil, die anderen zerfallen bei RT innerhalb weniger Tage (*Bailey & Weil*, 1992a).

2.5.5.1 Signal-Analyse

Die Linienbreite der ESR-Spektren der Ti-Zentren zeigen eine ähnliche exponentielle Temperatur-Abhängigkeit wie die der Al-Zentren und können detailliert nur bei Temperaturen unter 100 K beobachtet werden. Das gesamte Spektrum erstreckt sich über 200 Gauss im X-Band und ist scharf vom Spektrum des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums getrennt (Abbildung 2.12). Typische Messparameter sind:

$$\begin{aligned} T &= 77 \text{ K} \\ \text{MA} &= 0,4 \text{ Gauss} \\ \text{MP} &= 20 \text{ mW.} \end{aligned}$$

Rinneberg & Weil (1972) geben für das $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ -Zentrum folgende Eigenwerte der **g**- und **A**-Matrix an:

$$\begin{aligned} g_x &= 1,9856 & A_x &= 4,56 \\ g_y &= 1,9310, & A_y &= 9,37. \\ g_z &= 1,9151 & A_z &= 4,34 \end{aligned}$$

Weiterhin sind die Hauptachsenrichtungen von **A** und **g** fast identisch, so dass im Pulverspektrum die **A**-Matrix fast auch diagonal ist und die oben angegebenen Eigenwerte von **A** für die Pulversimulation gut zu verwenden sind. Keine der Hauptachsen fällt mit der zweizähligen Symmetrieachse zusammen, vermutlich weil das kompensierende Proton sich nicht auf einer der in Abbildung 2.5 dargestellten Position befindet, sondern sich an eines der O-Anionen anlagert.

In einer untersuchten Probe konnte ein reines $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Spektrum gefunden werden. Abbildung 2.15 zeigt, dass das gemessene Spektrum sehr gut durch die Simulation beschrieben werden kann, die Linienbreite wurde richtungsunabhängig zu 0,6 Gauss bestimmt.

Die am häufigsten in natürlichem Quarz beobachtete Variante ist das $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrum. Nach *Isoya et al.* (1988) erhält man folgende transformierte Parameter:

$[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$:

$$\begin{aligned} g_x &= 1,9789 \\ g_y &= 1,9309, \\ g_z &= 1,9119 \end{aligned} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1,23 & 0 & -0,09 \\ & 2,67 & 0 \\ & & 1,16 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0,05 & 0 & 0,01 \\ & 0,03 & 0 \\ & & -0,08 \end{pmatrix}.$$

Für das Na-kompensierte Ti-Zentrum $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ lassen sich aus *Bailey & Weil* (1992b) folgende Parametersätze ableiten:

$[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$:

$$\begin{aligned} g_x &= 1,9676 \\ g_y &= 1,9534, \\ g_z &= 1,8995 \end{aligned} \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0,89 & 0 & 0,02 \\ & 1,66 & 0 \\ & & 0,88 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{P} = \begin{pmatrix} 0,05 & 0 & -0,01 \\ & -0,31 & 0 \\ & & 0,27 \end{pmatrix}.$$

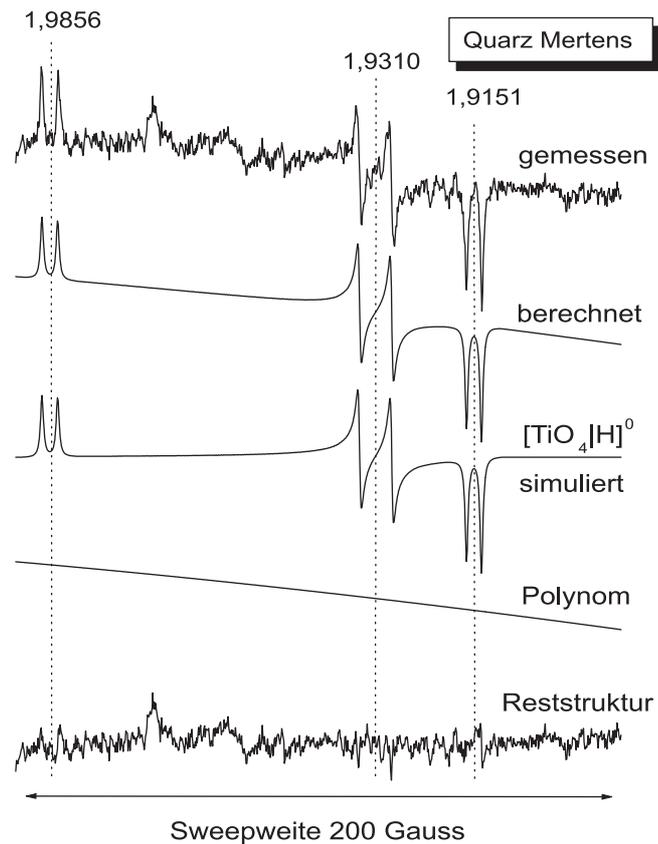


Abb. 2.15: Simulation des ESR-Spektrums des $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentrums. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Messspektrum. Für die Linienbreite wurde, wie bei allen Spektren, die bei 77 K gemessen wurden, eine Lorentzkurve angenommen.

Wie schon beim $[\text{GeO}_4/\text{Na}]^0$ -Zentrum sind im ursprünglichen Koordinatensystem die xy - und xz -Komponenten aller Wechselwirkungen Null, woraus sich wieder ergibt, dass sich das Kation auf der Symmetrieachse befindet. Aus der Analyse der Hyperfeinkopplung kann ferner ein Ti-Li Abstand von $2,8 \text{ \AA}$ und ein Ti-Na Abstand von $3,1 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden, der mit der Position vom Li bzw. Na im c -Achsen-Kanal verträglich ist. Abbildung 2.16 zeigt die in natürlichen Quarzen am häufigsten anzutreffende Situation einer Überlagerung des Li- und H-kompensierten Typs. Das gemessene Spektrum lässt sich gut durch die beiden Simulationen beschreiben (Die Linienbreite von Ti-Li wurde zu $B_x = B_z = 0,8$ und $B_y = 1,0$ Gauss optimiert). Der mittlere Peak wird oft repräsentativ für das Ti-Zentrum ausgewertet. An den Simulationen erkennt man, dass aber gerade dieser Peak durch die Überlagerung beider Ti-Typen zustande kommt. Die Linienbreite kann von Probe zu Probe in den jeweiligen Orientierungen unterschiedlich variieren. Für das Spektrum eines reinen Li-kompensierten Ti-Zentrums (Probe: Fornich2) konnte eine gute Anpassung nur mit einer signifikant geringeren Linienbreite ($B_x = B_z = 0,65$ und $B_y = 0,7$ Gauss) erreicht werden.

Das $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ -Zentrum ist in natürlichen Proben häufig nur schwach ausgeprägt und kaum vom Signalrauschen zu unterscheiden (siehe beispielsweise Abbildung 2.16). Eine Probe zeigte ein Signal ausreichender Intensität, um eine Signalanalyse durchführen zu können

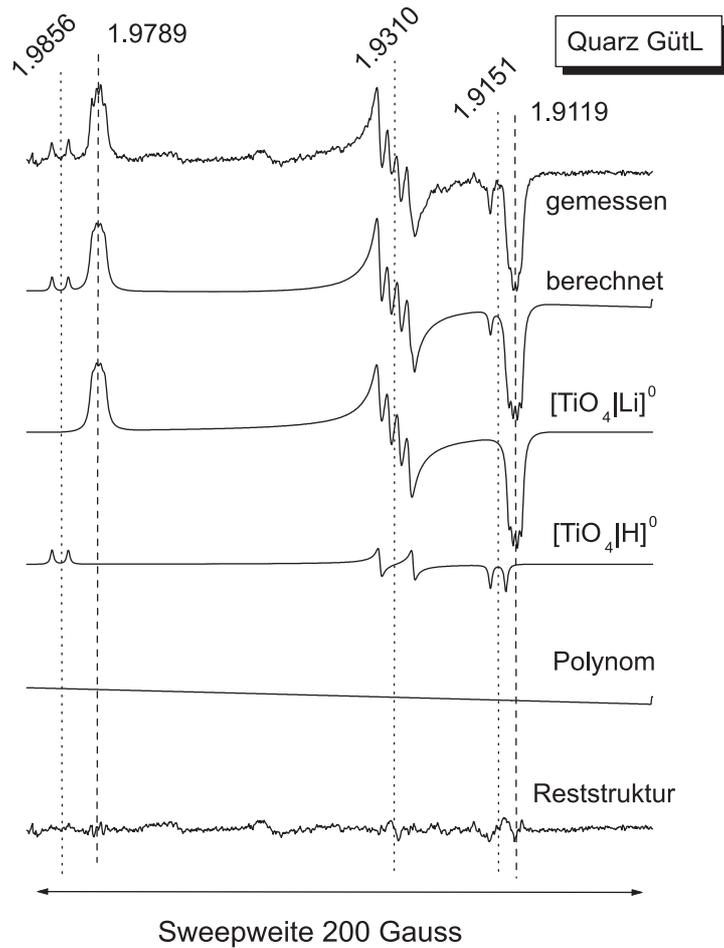


Abb. 2.16: Simulation des ESR-Spektrums der $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrums. Das gemessene Spektrum lässt sich sehr gut durch die Überlagerung mit dem $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentrum erklären. Die g_y -Werte beider Zentren sind identisch.

(Abbildung 2.17). Auch hier sieht man eine sehr gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Messspektrum. $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ und $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ überlagern sich in jedem Peak störungsfrei.

2.5.6 Weitere Zentren

2.5.6.1 Gefangene-Atome-Zentren

Atomarer Wasserstoff H^0 kann in bestimmten Quarz-Kristallen bei Bestrahlungen unter 100 K produziert werden. Die Atome sind dabei in Stellen außerhalb der c-Achsen-Kanäle gefangen. Bei Erwärmung über 100 K werden die H^0 -Zentren freigesetzt und können u.a. die $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentren bilden (Abschnitt 2.5.5).

Aus der Gruppe der Alkali-Atome ist bisher nur das atomare Lithium mit ESR nach Bestrahlung bei 77 K beobachtet worden (Bailey & Weil, 1991). Li^0 scheint dabei zwischen zwei SiO_4 -Tetraedern im c-Achsen-Kanal eingefangen zu sein. $[\text{SiO}_4/\text{Li}]^0$ wird instabil über 190 K,

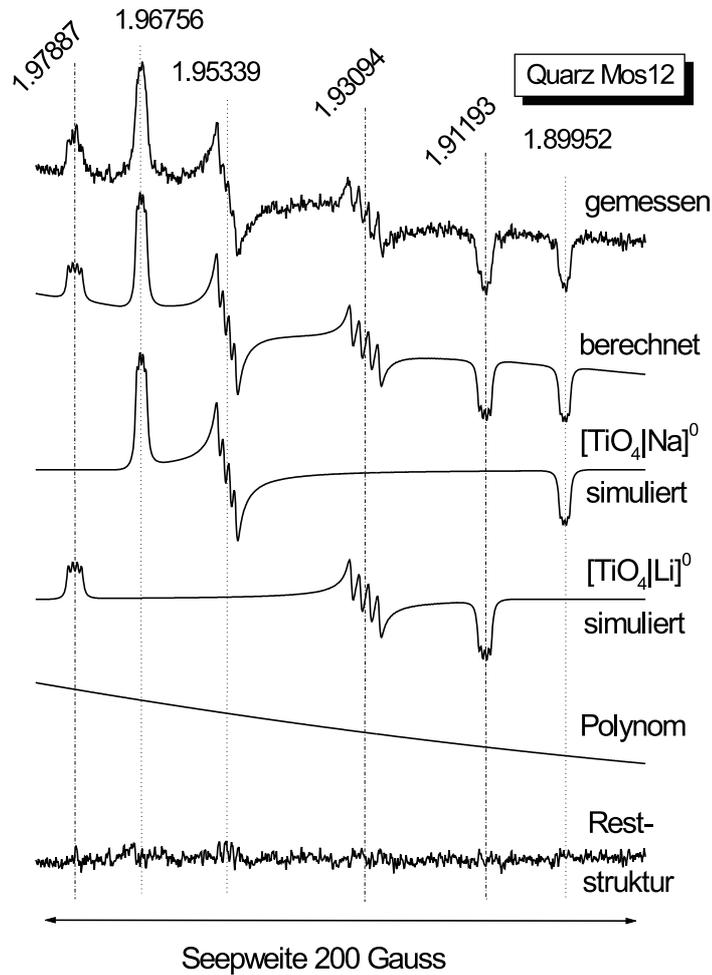


Abb. 2.17: Simulation des ESR-Spektrums des $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ -Zentrums. Die Konzentration in den meisten Proben ist so gering, dass das Spektrum sich kaum vom Rauschen abhebt. Diese Probe wurde vor der Messung mit 1000 Gy bestrahlt.

während die Autoren die Existenz eines diamagnetischen Precursors $[\text{SiO}_4/\text{Li}]^+$ vermuten, der möglicherweise bei RT stabil ist. Der Nachweis des $[\text{SiO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrums ist bisher nur in Rosenquarz gelungen, und selbst in dieser Varietät scheint es nicht generell vorzukommen.

2.5.6.2 Fe-Zentren

Eisen kann potenziell in einer Vielzahl von Oxidationsstufen vorkommen, u.a. +1, +2, ... , +6. Im α -Quarz sind bisher nur die +3 und +4 Ionen beobachtet worden. Fe^{3+} kommt dabei sowohl als $[\text{FeO}_4]^-$ als auch als kompensierter Typ $[\text{FeO}_4/\text{M}^+]$ mit $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Na}^+$ oder Li^+ vor (Weil, 1992). Durch das Hoch-Spin-System ($S=5/2$) kommt es durch Elektronen-WW zu einer Vielzahl von möglichen Übergängen, die sich über einen großen Magnetfeldbereich

erstrecken (bis zu 10^4 Gauss). In Pulverspektren wird die breite Linie bei $g \approx 4,3$ mit den Fe-Zentren in Verbindung gebracht (Plötze, 1995, Abbildung 2.18). Darüber hinaus findet sich in manchen Proben eine extrem breite (bis zu 1500 Gauss) Linie bei $g \approx 2$ oder $g \approx 2,3$. Dies könnte durch hämatitartige, magnetisch wechselwirkende Eisen-Cluster verursacht sein, wie sie auch in Feldspäten auftreten (Hofmeister & Rossman, 1984).

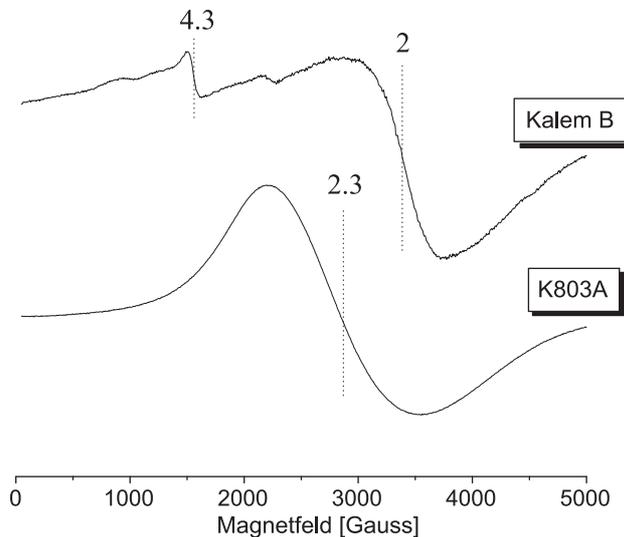


Abb. 2.18: ESR-Spektren von Fe-Zentren. Neben der in der Literatur oft beschriebenen Linie bei $g \approx 4,3$ findet man in einigen Proben eine extrem breite Linie um $g \approx 2$. Bei den Datierungssignalen erscheinen diese Zentren als lineare oder höherpolynomiale Basislinie, auf die korrigiert werden muss.

2.5.6.3 Wasserstoff-Zentren

Zwei Arten von Zentren sind von Nuttall & Weil (1980) in kristallinem Quarz beschrieben worden, die aufgrund der komplexen Hyperfein-Struktur mit Wasserstoff identifiziert worden sind. Vorstufe beider Zentren ist das diamagnetische $[\text{H}_4\text{O}_4]$, bei dem vier H^+ -Ionen das Si^{4+} ersetzt haben. Durch Bestrahlung wird ein Elektron aus dem p-Orbital eines O-Atomes herausgelöst und das $[\text{H}_4\text{O}_4]^+$ -Zentrum gebildet. Wird ein Proton freigesetzt, so entsteht das $[\text{H}_3\text{O}_4]$ -Zentrum. Beide Zentren sind bisher nur in künstlich bestrahlten, nicht aber in natürlichen Quarzen beobachtet worden. In einer Studie konnten sie bereits nach siebenmonatiger Lagerung bei RT nicht mehr nachgewiesen werden (Cordier *et al.*, 1994). Der $[\text{H}_4\text{O}_4]$ Defekt spielt eine wichtige Rolle bei der hydrolytischen Schwächung und Versetzungsbewegung in kristallinem Quarz (ebd.).

2.5.6.4 Unbekannte Zentren

In Proben zweier untersuchter Lokalitäten (siehe Kapitel 5) wurde eine Überlagerung des Al-Signals durch Signale von Zentren unbekannter Herkunft beobachtet (Abbildung 2.19 und Abbildung 2.20), sie werden fortan mit S_1 und S_2 bezeichnet. In beiden Fällen konnten die Signale durch Subtraktion der Spektren zweier unterschiedlich bestrahlter Aliquots isoliert werden, die Spektren wurden dabei so skaliert, dass sich das Al-Signal bei der Differenzbildung gerade heraushebt. In Abb. 2.20 konnte der Skalierungsfaktor nicht optisch im g_y , g_z Bereich festgemacht werden, sondern wurde über das Intensitätsverhältnis des überlagerungs-

freien g_x -Peaks des Al-Signals bestimmt, in Abb. 2.19 wurde die zusätzliche Überlagerung durch das OHC berücksichtigt. S_1 und S_2 zeigen eine klare Hyperfein-Aufspaltung durch

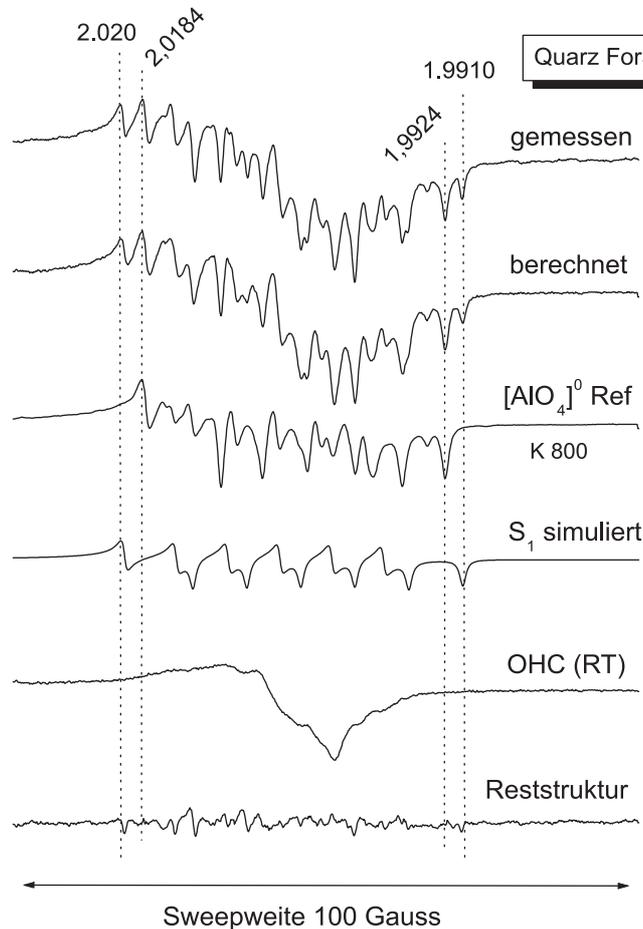


Abb. 2.19: Simulation des ESR-Spektrums des S_1 -Zentrums. Die g -Werte der jeweils äußersten Peaks sind beziffert. Die schräg gedruckten g -Werte gehören zu den äußersten Peaks des $[AlO_4]^{0-}$ -Zentrums. Zusätzlich überlagert sich das OHC, für das als Referenzspektrum das bei Raumtemperatur isoliert messbare Spektrum genommen wurde.

Wechselwirkung mit einem Kernspin $I=5/2$ (100% Vorkommen), bei S_1 ist die Aufspaltung in den Richtungen der g -Achsen gleichmäßig und liegt bei 7,3 Gauss und 7,6 Gauss, bei S_2 zeigen sich signifikante Schwankungen der Linien-Abstände zwischen 7,3 und 9,8 Gauss. Entsprechend kann das S_1 -Spektrum allein durch die Angaben der g - und A -Werte bestimmt werden, was an der sehr guten Übereinstimmung des Messspektrums mit dem berechneten Spektrum zu sehen ist (Abbildung 2.19). Bei S_2 wäre die Kenntnis der Kern-Quadrupol-Matrix \mathbf{P} und eventuell der Kern-Zeeman-Matrix notwendig, die aber aus dem Pulverspektrum nicht abgelesen werden können (dafür wären Einkristallmessungen notwendig). Aus den gemittelten Aufspaltungs-Abständen in den Richtungen der g_i -Achsen kann das Spektrum des S_2 -Zentrums deshalb nur qualitativ berechnet werden. Die Simulationen wurden mit folgenden Parametern durchgeführt:

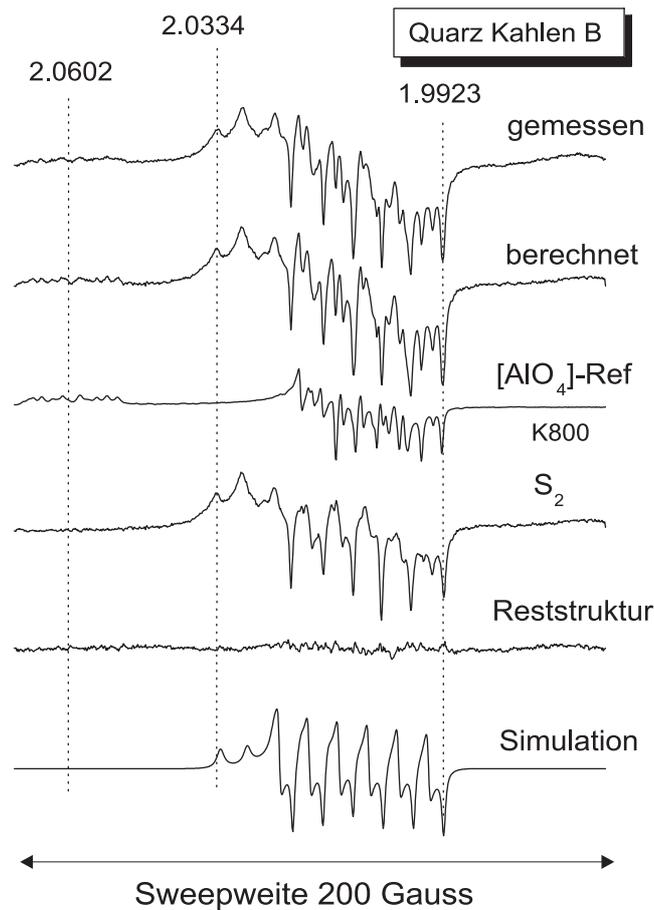


Abb. 2.20: Simulation des ESR-Spektrums des S_2 -Zentrums. Die Simulation kann nur qualitativ die Struktur des durch Differenzbildung gewonnenen Messspektrums wiedergeben, da die Hyperfein-Aufspaltung nicht gleichmäßig ist, sowie die einzelnen g - und A -Werte durch die Überlagerung nicht eindeutig bestimmbar sind. Der erste g -Wert von links bezeichnet den g_x -Wert des $[AlO_4]^0$ -Zentrums, die anderen g -Werte gehören zu den jeweils äußersten Peaks des S_2 -Zentrums.

S_1 :

$$\begin{array}{lll} g_x = ? & A_x = ? & B_x = ? \\ g_y = 2,0086, & A_y = 7,3, & B_y = 0,6, \\ g_z = 2,0026 & A_z = 7,6 & B_z = 0,6 \end{array}$$

S_2 :

$$\begin{array}{lll} g_x = 2,0203 & A_x = 8 & B_x = 1,5 \\ g_y = 2,0082, & A_y = 9, & B_y = 0,8. \\ g_z = 2,0054 & A_z = 8,9 & B_z = 0,8 \end{array}$$

Die g_x -Komponente des S_1 -Zentrums war dabei im Spektrum nicht zu identifizieren (eine Überlagerung im g_x -Bereich des Al-Signals war nicht feststellbar), möglicherweise tritt hier ein den OHC's in amorphen Silikaten ähnlicher Effekt der extremen Linienverbreiterung durch Verteilung des g_x -Wertes auf.

Der identische Kernspin, die Ähnlichkeit der g -Werte und die gleiche Temperaturabhängig-

keit der Linienbreite (bei RT sind beide Signale nicht zu beobachten) legen es nahe, beide Zentren mit bisher unbekanntem Varianten des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums zu identifizieren. Die im Vergleich zwar nur geringe, aber dennoch signifikant größere Hyperfein-Aufspaltung (7 bis 9 statt 5-6 Gauss) bedeutet einen geringeren mittleren Abstand des Loch-Spins zum Al-Kern, eine geringfügig höhere Spin-Dichte bei Al. Die g-Werte liegen bei S_2 näher beisammen als beim bekannten Al-Zentrum, die Anisotropie hat sich verringert. Aus HFS-Analysen von ^{17}O -Kernen konnte beim $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum gezeigt werden, dass das Sauerstoff-Orbital, welches das Loch enthält, hauptsächlich ein $2p_z$ -Orbital mit ca. 10% s-Anteil darstellt. Die geringeren Abweichungen vom g-Wert des freien Elektrons bei S_2 könnten dann einen höheren s-Anteil, eine größere Kugelsymmetrie des Loch-Orbitals und damit eine Verringerung der Spin-Bahn-Kopplung bedeuten. Eine genauere Analyse der lokalen Struktur der paramagnetischen Zentren S_1 und S_2 ist ohne weitere experimentelle Daten nicht möglich. Ungeklärt bleibt darüber hinaus, warum bei S_1 keine Quadrupol-WW bedeutsam sind, insbesondere warum hier nur die erlaubten Übergänge sichtbar sind.

Da beide Zentren nur in Quarzen aus thermisch stark beanspruchten Gebieten (Vulkane) vorkommen, ist es möglich, dass es sich hierbei um Modifikationen im amorphen Anteil der Kristalle handelt. Gestützt wird diese Vermutung durch die Beobachtung von Verbreiterungseffekten bei jeweils anderen Zentren. Bei For5 ist das Spektrum des OHC-Signals bei RT gegenüber den OHC-Spektren in sedimentärem Quarz verbreitert und ähnelt dem nicht dargestellten OHC-Spektrum im Feuerstein, welcher neben mikrokristallinen SiO_2 auch bis zu 30% amorphen Anteil enthält (Walther, 1995). Bei Kahlen B zeigt das Ti-Zentrum eine wesentlich höhere Linienbreite gegenüber der kristallinen Variante, die g-Werte sind zudem verschoben, so dass eine eindeutige Zuordnung zu dem Li- oder Na-kompensierten Typ nicht möglich ist (Abbildung 2.21).

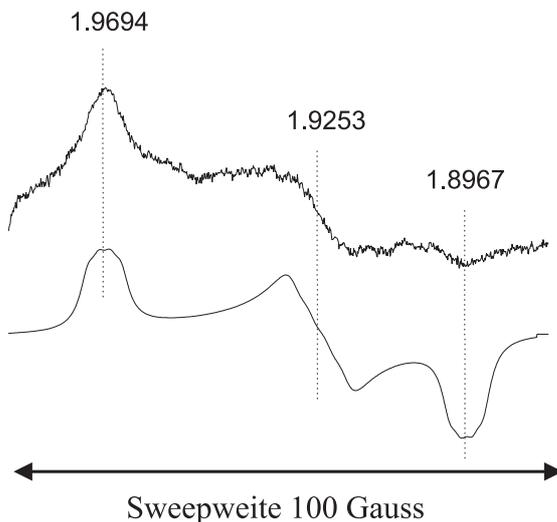


Abb. 2.21: ESR-Spektrum des Ti-Zentrums in Probe Kahlen B (oben) und dazugehörige Simulation (unten). Gegenüber den „bekannten“ Ti-Zentren zeigt sich hier eine extreme Linienverbreiterung; die Simulation wurde mit den Parametern $A_x = 4$ Gauss, $A_y = 6$ Gauss und $A_z = 4$ Gauss und $B_x = 4$ Gauss, $B_y = 6$ Gauss und $B_z = 4$ Gauss durchgeführt, die g-Werte sind beziffert.

Ein zusätzlicher makroskopischer Hinweis bei Kahlen B ist die Verglasung der äußeren Schicht des ursprünglichen Sandsteines aufgrund der großen Hitzeeinwirkung. Es ist damit durchaus vorstellbar, dass eine teilweise Amorphisierung bis in das beprobte Innere des Sandsteines vorgedrungen ist. Diese Vorstellungen müssen durch Röntgendiffraktometrie-

Untersuchungen geprüft werden. Zwar könnte diese Theorie die Tatsache der erhöhten HFS erklären, wenn durch die Aperiodizität des Gitters der O-Al-Bindungsarm verkürzt wird. Andererseits würde man für genauso eine Unregelmäßigkeit des Aufbaus eine Verteilung sowohl der Bindungslängen als auch der g-Werte erwarten, was eine Linienverbreiterung bedeuten würde, die aber weder für S_1 noch für S_2 beobachtet wird.

2.6 Auswertemethoden für ESR-Spektren

Die Bestimmung absoluter Spin-Konzentrationen ist nur mit großen Fehlern möglich (20-50%), da hierbei eine Vielzahl von fehlerbehafteten Geräte-Parametern eingehen (*Weil et al.*, 1993). Da es in der ESR-Datierung nur auf den *Vergleich* von Signalgrößen ankommt, genügt es, ein relatives Maß für die Anzahl der beteiligten Spins der paramagnetischen Zentren zu finden.

2.6.1 Peak to Peak

Im Prinzip ist die Anzahl der an der Resonanz beteiligten Elektronen proportional der Fläche unter der ursprünglichen Absorptionkurve, so dass das ESR-Spektrum (= 1. Ableitung) eigentlich doppelt integriert werden müsste. Man kann aber leicht zeigen, dass bei konstanter Linienbreite der Maximum-Minimum Abstand dieser Fläche proportional ist (vgl. Abbildung 2.1), so dass es ausreicht, diesen zu bestimmen. Diese Auswertemethode wird als „Peak to Peak“ bezeichnet und wird in den ESR-Datierungslabors fast ausnahmslos verwendet. Neben den beschriebenen Ausmesspunkten ist oft auch die Verwendung des Abstandes von Maximum oder Minimum zur Basislinie gebräuchlich. Diese Art der Intensitätsbestimmung ist mit gängiger Software schnell und einfach durchzuführen, ihr Nachteil liegt darin, dass bei sich überlagernden Spektren unter Umständen keine fehlerfreie Ausmessung möglich ist. Auf diese Problematik wurde bei der Beschreibung der Signalformen der einzelnen Zentren in Kapitel 2.5 bereits hingewiesen. Die manchmal mögliche Auswahl überlagerungsfreier Ausmesspunkte setzt die Kenntnis der Signalzusammensetzung voraus und unterstreicht nochmals die Bedeutung der Pulversimulationen (vgl. Peak zu Peak-Auswertung beim Ti-Zentrum in Abbildung 2.16).

2.6.2 Anpassen von Referenzspektren

Bei dieser Methode ist die digitale Verarbeitung der Spektren Voraussetzung. Die Intensität eines Signals wird durch Anpassen eines Referenzsignals an das gemessene Spektrum bestimmt (least-square-fit). Dabei erhält man einen Skalierungsfaktor, der quasi einen auf das Referenzsignal normierten Peak zu Peak-Abstand darstellt und damit als Maß für die Intensität benutzt werden kann. Die Methode ist besonders geeignet für die Auswertung komplexer Spektren, bei denen sich die Signale verschiedener Zentren überlagern und wurde erfolgreich bei marinen Karbonaten angewandt (*Hoffmann*, 1998, *Woda*, 1996). Für die Anwendung müssen die Referenzsignale als isoliert gemessene, aus den Spektren durch Spektren-

Manipulation isolierte oder simulierte Spektren vorliegen. Als Software wurde das am Insitut für Umweltphysik entwickelte Programm MFC verwendet, das ein simultanes Anpassen von maximal neun Referenzspektren und einem Polynom maximal neunten Grades erlaubt. Die einzelnen Spektren werden dabei wahlweise unabhängig oder in definierter Abhängigkeit voneinander in x-Richtung nicht-linear gedehnt oder gestaucht und in y-Richtung linear skaliert. Beispiele für die Auswertemethode wurden bei den Signal-Analysen der jeweiligen Zentren gegeben.

Kapitel 3

Systematik der ESR-Zentren in Quarz

Die Grundlagen der dosimetrischen Datierungsmethode sind in Kapitel 2.3 bereits dargelegt worden. Hier sollen die Eigenschaften der ESR-Zentren beschrieben werden, die relevant für die Datierung sind. Damit ein Mineral als natürliches Dosimeter fungieren kann, müssen folgende Eigenschaften erfüllt sein:

- Das Zentrum muss eine Strahlungsempfindlichkeit aufweisen, d.h. das Messsignal muss mit der radioaktiven Bestrahlung anwachsen. Der funktionale Zusammenhang zwischen absorbierter Dosis und ESR-Signal muss bekannt sein, damit aus der Wachstumskurve (=Dosisaufbaukurve) durch Extrapolation auf die Äquivalenzdosis (D_E) geschlossen werden kann.
- Der Nullstellungsprozess, welcher datiert werden soll, muss vollständig gewesen sein, oder der Grad der Signal-Rücksetzung sollte quantifiziert werden können.
- Das Signal muss thermisch stabil über den Lagerungszeitraum sein, um eine Altersunterschätzung aufgrund von thermischem Fading zu vermeiden (vergleiche Kapitel 2.3). Alternativ kann bei bekannter Lebensdauer bei der mittleren Lagerungstemperatur versucht werden, eine Alterskorrektur durchzuführen, was aber eine erhöhte Altersungenauigkeit mit sich bringt.
- Das Zentrum sollte in ausreichender Konzentration in der Probe vorhanden sein, so dass das Signal ein akzeptables Signal/Rausch-Verhältnis aufweist.

In den folgenden Abschnitten werden die Eigenschaften der ESR-Zentren bezüglich der Sensitivität für radioaktive Strahlung, der optischen und thermischen Stabilität unter Einbeziehung der in der Literatur bisher bekannten Effekte untersucht.

3.1 Sensitivität für radioaktive Strahlung

3.1.1 Ge-Zentrum

Ge kommt als Si ersetzendes Fremdatom in geringer Konzentration (einige ppm bis sub-ppm) in Quarzen vor und wirkt als Elektronenfalle. Bei Bestrahlung bei RT bilden sich die kompensierten Varianten $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_{A,C}^0$ und $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ (Kapitel 2.5.3). In Abbildung 3.1 ist die Dosisaufbaukurve für die zwei Typen des Li-kompensierten Ge-Zentrums in der optisch nullgestellten¹ Quarzprobe NN3 dargestellt.

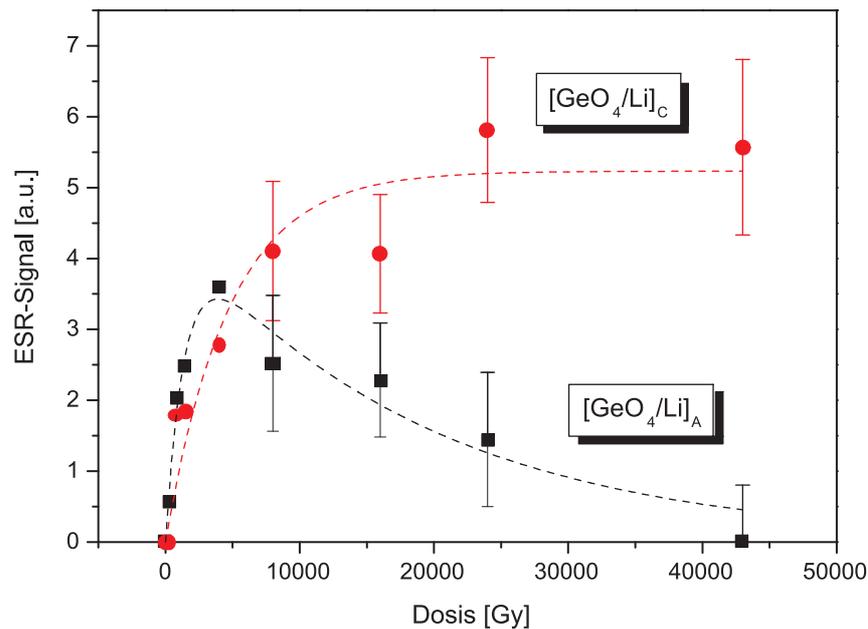


Abb. 3.1: Dosisaufbaukurven der Li-kompensierten Ge-Zentren in der Probe NN3. Für $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_C^0$ wird das Signalwachstum gut durch eine exponentielle Sättigungsfunktion beschrieben, $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ wird bei Dosen über 4000 Gy radiogen zerstört. Der Übersicht halber wurden die Datenpunkte bis 4000 Gy ohne Fehlergrenzen dargestellt, sie können an den Datenpunkten bei höheren Dosen abgelesen werden.

Durch Ionisation werden im Kristall freie Ladungsträger (Elektronen/Löcher) erzeugt, die an den Ge-Zentren eingefangen werden können; damit wächst das ESR-Signal mit der absorbierten Dosis. Im Idealfall nicht wechselwirkender Zentren ergibt sich für die Dosisaufbaukurve eine einfache exponentielle Sättigungsfunktion (Kapitel 2.3):

$$S(D) = S_{max} \left(1 - e^{-\frac{D+D_E}{D_0}} \right). \quad (3.1)$$

¹Mit optisch nullgestelltem Quarz soll im Allgemeinen ein meistens aus Sedimenten stammender, in der Vergangenheit gebleichter Quarz bezeichnet werden. Dies dient zur Unterscheidung von dem thermisch nullgestelltem Quarz, der in der Vergangenheit durch Feuer, Lava o. ä. erhitzt/gebrannt wurde. Dies ist sinnvoll, da bei Belichtung nur ein Teil der Fallen/Zentren, die bleichbaren, entleert werden, bei ausreichend hoher Erhitzung jedoch sämtliche Fallen/Zentren entleert werden.

Das Signal-Wachstum des $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_C^0$ -Zentrums kann gut durch diese Funktion beschrieben werden (die großen Fehler in Abbildung 3.1 sind durch eine sehr geringe Konzentration der Ge-Atome in dieser Probe bedingt). Die Sättigungsdosis D_0 liegt bei $(4750 \pm 1273) \text{ Gy}$. Ganz ähnliche Werte (4000-6000 Gy) werden von anderen Autoren berichtet (Walther, 1995, Zilles, 1993 und Rink & Odom, 1991), obwohl in früheren Arbeiten die Natur der Ge-Zentren noch nicht entschlüsselt war und damit nicht angegeben werden konnte, welcher Typ gemessen wurde. Dieses Isomer des Ge-Li-Zentrums wurde in keiner der in der vorliegenden Arbeit untersuchten thermisch nullgestellten Quarzproben gefunden.

Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum zeigt ein von der Modellfunktion abweichendes Verhalten. Nach einem initialen scharfen Anstieg bis 4000 Gy wird das Signal bei höheren Dosen wieder kleiner und ist nach Bestrahlung mit 43 000 Gy nicht mehr messbar. Dieses Phänomen ist bisher in der ESR-Literatur nicht beschrieben worden, wurde aber in dieser Arbeit nicht nur in dem optisch nullgestellten Quarz, sondern auch in allen untersuchten thermisch nullgestellten Quarzproben beobachtet. Der Anstieg fällt in der letztgenannten Probenart schärfer aus, das Signalmaximum wird bereits bei einer Dosis um 1000 Gy erreicht. Zusätzlich zeigt das $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ -Zentrum, das in einigen Proben vorhanden war, ein ganz ähnliches Dosisverhalten (Abbildung 3.2).

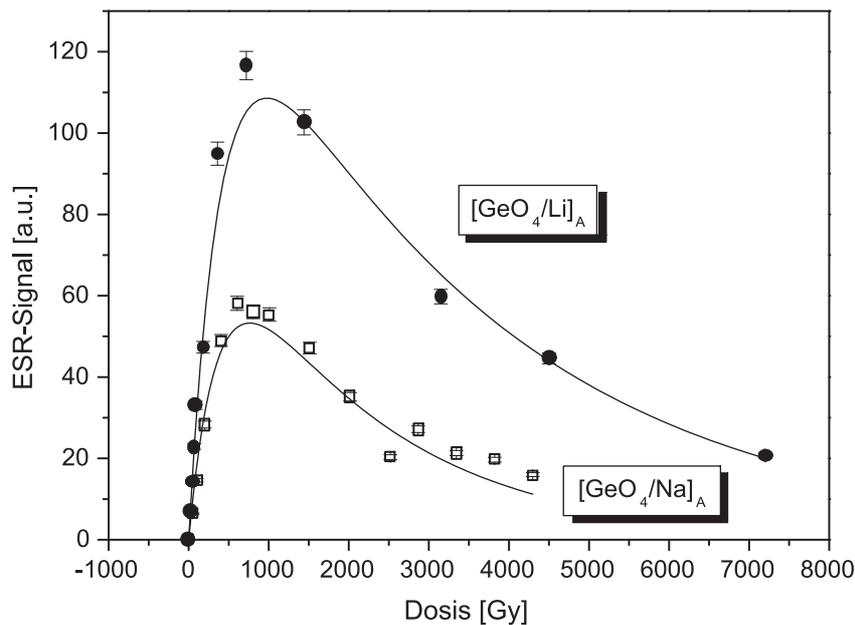


Abb. 3.2: Dosisaufbaukurven des Ge-Li-Zentrums in der Probe For2 und des Ge-Na-Zentrums in der Probe K800. Der theoretische Kurvenverlauf kann näherungsweise das Dosisverhalten beschreiben.

Offensichtlich werden durch die Bestrahlung nicht nur durch Elektroneneinfang paramagnetische Zentren aus dem Precursor² $[\text{GeO}_4]$ erzeugt, sondern auch bestehende paramagnetische Zentren zerstört. Die Signalreduktion allein durch Bestrahlung ist in der Thermolumineszenz nichts Ungewöhnliches und wurde bereits in älteren Studien für LiF bei Dosen über

²Bezeichnung für die diamagnetischen Ausgangszustände

10 kGy (Charalambous & Petridou, 1976) und für Quarz bei Dosen über 10 MGy (Durrani et al., 1977) beschrieben. Charalambous & Petridou (1976) geben für das Signalwachstum folgende Gleichung an:

$$S(D) = S_1 \left(1 - e^{-\frac{D}{D_1}} \right) - S_2 \left(1 - e^{-\frac{D}{D_2}} \right) \quad (3.2)$$

Sie stellt die Konkurrenz zwischen der „normalen“ Signalerzeugung (erster Sättigungs-Term) und der Zerstörung dar, welche sich auch als Erzeugen „leerer“ Zustände deuten lässt (zweiter *negativer* Sättigungsterm). Für den Mechanismus der Reduktion gibt es zwei Möglichkeiten. Erstens, indem strahlungsinduziert Elektronen aus den Fallen freigesetzt werden, was einer tatsächlichen Zerstörung entspricht. Zweitens, indem das Kompensator-Ion freigesetzt wird und aus dem lokal kompensierten $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]$ -Zentrum ein räumlich kompensiertes $[\text{GeO}_4]^-$ -Zentrum entsteht. Dieser Prozess ist keine Zerstörung im eigentlichen Sinne, sondern stellt eine Überführung des Gesamtdefektes in einen anderen Ladungszustand dar. Dann müsste aber das ESR-Spektrum des $[\text{GeO}_4]^-$ -Zentrums messbar werden, welches bei den von uns verwendeten Messparametern nicht gefunden wurde (siehe aber die Diskussion beim Ti-Zentrum, bei dem ein ähnlicher Mechanismus vermutet wird). Aus den vorhandenen Daten kann folglich nicht auf den genauen Mechanismus geschlossen werden.

Mit der Funktion (3.2) konnte der prinzipielle Dosisverlauf beschrieben werden (Abbildung 3.2), die vollständige radiogene Zerstörung wurde durch die Nebenbedingung $S_1 = S_2$ beim Fit berücksichtigt. Bei der Probe For2 betragen die beiden Sättigungsdosen $D_1 = (159 \pm 9)$ Gy und $D_2 = (3500 \pm 388)$ Gy, das Füllen geht also schneller als das Entleeren von statten. Bei dieser Probe, bei der das Ge-Zentrum ein gutes Signal/Rausch Verhältnis aufwies, zeigt aber der normierte χ^2 -Wert von 12,3, dass die Realität komplexer als das Modell ist. Der Übergang vom Anstieg in den Abfall ist schärfer und nicht so glatt, wie die Funktion es beschreibt. Gleichung (3.2) ist zwar anschaulich nachvollziehbar, es fehlt aber eine theoretische Grundlage. Ein naheliegender Ansatz wäre die Annahme, dass die Produktion proportional zur Anzahl der freien Fallen und die Reduktion durch Bestrahlung proportional zur Anzahl der besetzten Fallen ist. Damit erhält man folgende Differentialgleichung (DGL):

$$\frac{dS}{dD} = \frac{1}{D_0} \left(S_{max} - S(D) \right) - \frac{S}{D_\tau}. \quad (3.3)$$

Die Lösung mit der Anfangsbedingung $S(0) = 0$ ist:

$$S(D) = \frac{1}{1 + \frac{D_0}{D_\tau}} S_{max} \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{D_0} + \frac{1}{D_\tau}\right)D} \right), \quad (3.4)$$

was jedoch *nicht* Gleichung (3.2) entspricht. Bei der Formulierung der Gleichung (3.2) werden vielmehr Produktion und Reduktion als voneinander entkoppelt betrachtet.

Eine andere Möglichkeit, das Signalverhalten zu erklären, geht von einer dosisabhängigen Konzentration der Fehlstellen (S_{max}) aus. Ohne den genauen Mechanismus zu kennen, könnte man von einer exponentiellen Abnahme der Fehlstellen mit der applizierten Dosis ausgehen, was zumindest den Messwerten nicht widerspricht. Die Ausgangs-DGL würde dann lauten:

$$\frac{dS}{dD} = \frac{1}{D_0} \left(S_{max}(D) - S(D) \right) \quad (3.5)$$

$$\text{mit } S_{max}(D) = S_0 e^{-\frac{D}{D_\tau}} \quad (3.6)$$

D_τ (in Gy) gibt dabei an, bei welcher Dosis die Konzentration um den Faktor $1/e$ erniedrigt ist. Die Lösung dieser DGL mit der Anfangsbedingung $S(0) = 0$ lautet:

$$S(D) = \frac{S_0}{1 - \frac{D_0}{D_\tau}} e^{-\frac{D}{D_\tau}} \left(1 - e^{-\left(\frac{1}{D_0} - \frac{1}{D_\tau}\right)D} \right) \quad (3.7)$$

Wir bekommen also ein ähnliches exponentielles Sättigungsverhalten wie bei Gleichung (3.1) ($D_E = 0$), nur dass das Sättigungsniveau nun nicht mehr konstant ist, sondern mit der Dosis abnimmt. Diese Funktion wurde von *Walther et al.* (1992) als empirische Beschreibung der Dosisaufbaukurve des SO_3^- -Signals ($g = 2,0031$) in Korallen verwendet. Bei genauerer Prüfung erkennt man, dass (3.2) und (3.7) letztendlich die gleiche Fitfunktion liefern (unter der Voraussetzung dass $S_1 = S_2$); in beiden Fällen ergibt sich ein Ausdruck der Form:

$$y(x) = a \left(e^{-x/t_1} - e^{-x/t_2} \right).$$

Beide Modelle sind also von den Fit-Ergebnissen her nicht unterscheidbar. Auf den ersten Blick erscheint es als wenig plausibel, für die Anzahl der Fehlstellen, die hier gleich der Konzentration der diamagnetischen Precursor $[\text{GeO}_4]^0$ ist, eine Abnahme mit der Dosis gemäß (3.6) zu postulieren. Denn nach thermischer oder optischer Nullstellung kann das Ge-Signal durch Bestrahlung wieder regeneriert werden. Die Konzentration der Ge-Fremdatome wird durch die Bestrahlung folglich nicht signifikant verringert. Der zweite diskutierte Mechanismus der Signalreduktion, die Überführung des lokal kompensierten $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]$ -Zentrums in das räumlich kompensierte $[\text{GeO}_4]^-$ könnte aber hier eine zumindest qualitative Erklärung bieten. Durch die Erzeugung von $[\text{GeO}_4]^-$ -Zentren wird eine dritte Fallenart geschaffen, die nicht zum Ge- M^+ -Signal beiträgt, aber auch nicht durch ein weiteres Elektron besetzt werden kann, d.h. gleichzeitig dem Reservoir an Precursor entzogen ist. Wächst dieses Signal mit der Dosis an, so sinkt damit die Anzahl der noch zu besetzenden Fehlstellen mit der Dosis. Diese im Detail sicher komplexe Wechselwirkung der drei Ge-Varianten muss wahrscheinlich durch mehrere gekoppelte DGL's beschrieben werden und wird daher durch Gleichung (3.7) sicher nur näherungsweise erfasst.

Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_C^0$ -Zentrum scheint nach den bisherigen Erkenntnissen am geeignetsten zur Datierung zu sein. Jedoch konnte in keiner unserer Proben (Vulkanite, quartäre Sande) ein natürliches Ge-Signal gemessen werden. Gleiches wird von anderen Autoren berichtet (*Walther & Zilles*, 1994 und *Falguères et al.*, 1991). *Rink & Odom* (1991) wollen in natürlichen Spektren das Ge-Signal identifiziert haben, die Signale werden insgesamt aber als sehr schwach bezeichnet (nahe der Nachweisgrenze). Die in der Publikation gezeigten Spektren können dies aber nicht überzeugend belegen. Möglicherweise führt der Verlust des Kompensator-Ions zur Auslöschung des Ge-Signals über geologische Zeiträume (*Zilles*, 1993). Das Fehlen des natürlichen Ge-Signals macht eine Datierung mit diesem Zentrum unmöglich.

3.1.2 Ti-Zentrum

Das Ti-Zentrum fungiert ähnlich wie das Ge-Zentrum als Elektronenfalle. Die Konzentration dieses Defektes liegt in der Größenordnung oder unterhalb der des Ge-Zentrums.

Bei RT bilden sich nach Bestrahlung die stabilen Varianten $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$, $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ und $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ (Kapitel 2.5.5). Abbildung 3.3 zeigt die Dosisaufbaukurve des $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrums in der Probe For2. Das Signalwachstum verläuft analog zum Ge-Zentrum. Bis

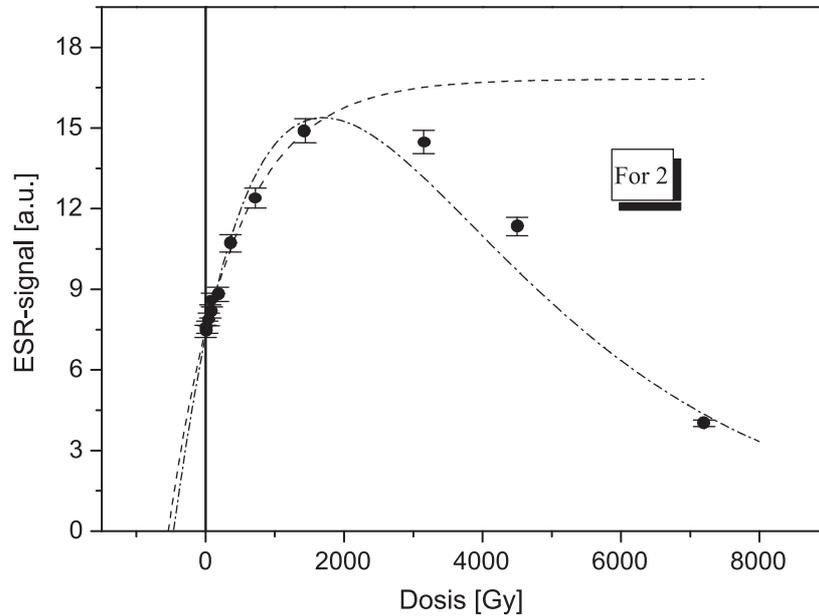


Abb. 3.3: Dosisaufbaukurve des Ti-Zentrums ($[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$) in der Probe For2. Bis 2000 Gy kann das Signalwachstum gut durch eine exponentielle Sättigungsfunktion beschrieben werden (gestrichelte Kurve), bei höheren Dosen ergibt sich ein fast linearer Abfall mit der Dosis.

2000 Gy wächst das Signal sättigend mit der Dosis an, oberhalb von 3000 Gy ergibt sich ein fast linearer Abfall mit der Dosis. Der eingezeichnete Fit ist Funktion (3.2) (bzw. (3.7)) mit D durch $D + D_E$ substituiert und zeigt hier deutlich größere Abweichungen als in Abbildung 3.2. Der näherungsweise lineare Abfall bis auf 27% des Maximalsignals lässt sich nur schlecht durch eine exponentielle Abnahme beschreiben. Da mit vier freien Parametern bei diesem Datensatz keine Konvergenz im Fit-Algorithmus erreicht wird, wurde die D_E auf 500 Gy festgelegt, womit die beste Anpassung möglich war. Ein wesentlich besserer Fit ist zu erreichen, wenn die Forderung $S_1 = S_2$ in Gleichung (3.2) fallengelassen wird. Allerdings erhält man dann ein negatives Endsignal bei -20 a.u., was physikalisch unsinnig ist. Die Signalabnahme wurde auch in der optisch nullgestellten Quarz-Probe NN3 (siehe auch Kapitel 4.3.4) und bei dem $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentrum beobachtet (für das $[\text{TiO}_4/\text{Na}]^0$ -Zentrum kann keine Aussage gemacht werden, da dieses Signal in ausreichender Intensität nur in einer Probe nach künstlicher Bestrahlung mit 1000 Gy nachgewiesen wurde). Allerdings ist hier die Dosis maximaler Intensität mit 8000 Gy wesentlich höher als bei der thermisch nullgestellten Probe For2. Dies deckt sich mit Ergebnissen von *Zilles* (1993), die in ihrer Arbeit vom Signalwachstum des Ti-Zentrums bis zu der maximal verwendeten Dosis von 6000 Gy in der optisch nullgestellten Quarz-Probe Mauer 710 berichtet. *Plötze* (1995) findet ähnliche Werte (10 000 Gy) in Quarzen aus hochthermalen Seltenmetallvererzungen. *Petrov* (1992) beobachtet dagegen in Quarzen der Kontinentalen Tiefbohrung (KTB) Signalreduktion bei Dosen über 2000 Gy,

was sich mit dem Ergebnis von der Probe For2 deckt. Über 10^5 Gy sind alle kompensierten Ti-Zentren radiogen zerstört (Petrov, 1992).

Als Erklärung für den Mechanismus der Signalreduktion kommen beide bei der Diskussion des Ge-Zentrums beschriebenen Prozesse in Frage. Plötze (1995) und Petrov (1992) berichten übereinstimmend, dass sie das ESR-Spektrum des $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentrums in Quarzen, die bei RT bestrahlt worden waren, nachweisen konnten. Allerdings ist das Signal erst bei Temperaturen unter 50 K messbar und konnte aufgrund der Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel (77 K) bei den Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit deshalb nicht nachgewiesen werden. Die Zuordnung ist aber nicht völlig sicher, da in den Spektren der Autoren ein einziges quasi isotropes Signal gemessen wird, welches aufgrund der Ähnlichkeit der g-Werte den nicht aufgelösten g_y - und g_z -Komponenten des $[\text{TiO}_4]^-$ -Zentrums zugesprochen wird. Ist dies richtig, so entsteht die Signalreduktion tatsächlich durch die Überführung des kompensierten Ti-Zentrums in einen anderen Ladungszustand.

Die Dosisaufbaukurve des Ti-Zentrums in Abbildung 3.3 kann bis zum Signal-Maximum gut durch eine exponentielle Sättigungsfunktion (3.1) beschrieben werden. Da die thermische Stabilität hoch und ein natürliches Signal vorhanden ist, kann das Ti-Signal, solange man sich im ansteigenden Teil der Dosiskurve befindet, zur Datierung verwendet werden und wurde in bisherigen Datierungsstudien häufig erfolgreich genutzt (Zitate siehe Kapitel 5). Jedoch können geringe Konzentrationen im Quarz die Anwendung erschweren. Bei den hier untersuchten Proben war das Signal/Rausch-Verhältnis bis auf zwei Ausnahmen selbst nach mehrfacher Spektren-Akkumulation so niedrig (nahe eins), dass von einer Datierung mit dem Ti-Signal Abstand genommen wurde.

3.1.3 Al-Zentrum

Wie schon in Abschnitt 2.5.4 dargelegt, ist das Al-Zentrum das bedeutendste potenzielle Datierungssignal in Quarz, da es eines der am häufigsten eingebauten Fremdatome ist. Die Ausgangszustände stellen hier die diamagnetischen Zentren $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$, mit $\text{M}^+ = \text{H}^+, \text{Li}^+$ oder Na^+ dar, welche alle nach Bestrahlung durch Locheinfang das stabile, paramagnetische Zentrum $[\text{AlO}_4]^0$ bilden. Die Dosisaufbaukurve des Al-Zentrums lässt sich für die in dieser Arbeit zur Datierung verwendeten Dosisbereiche (bis maximal 8 kGy) sehr gut durch eine exponentielle Sättigungsfunktion beschreiben (Abbildung 3.4). Gleichzeitig machen die zwei Wachstumskurven in Abbildung 3.4 deutlich, dass die Sättigungsdosis D_0 stark variieren kann.

Nach 2.3 sollte D_0 eine für den jeweiligen Gitterdefekt charakteristische Konstante sein. Eine gewisse Schwankungsbreite ist in natürlichen Systemen immer möglich. Tabelle 3.1 listet die in unseren Proben bestimmten Sättigungsdosen in Abhängigkeit von der maximalen Bestrahlungsdosis auf. Man erkennt eine große Schwankungsbreite, D_0 variiert bis zu einem Faktor 20. Ferner müsste nach den Sättigungsdosen in den meisten Proben Signal-Sättigung nach 10-15 kGy ($4 - 5 \cdot D_0$) erreicht sein. Dagegen berichten Plötze (1995) und Petrov (1992) von einem Signal-Anstieg des Al-Zentrums mit Dosen bis zu mehreren hundert kGy bzw. MGy. Das kann nur bedeuten, dass Gleichung (3.1) nur eine Näherung für niedrige Dosisberei-

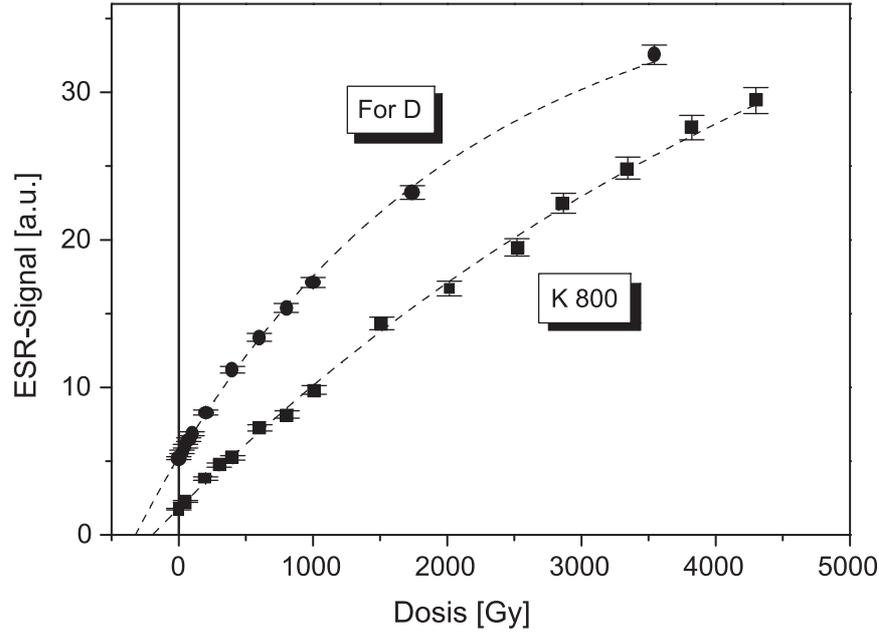


Abb. 3.4: Dosisaufbaukurve des Aluminium-Zentrums in den Proben K800 und ForD. Das Signalwachstum wird sehr gut durch eine exponentielle Sättigungsfunktion beschrieben. Man sieht an den zwei Wachstumskurven bereits, dass die Sättigungsdosen (\approx Krümmungsverhalten) sehr unterschiedlich sein können.

Probe	D_{max}/Gy	D_0/Gy	Probe	D_{max}/Gy	D_0/Gy
Mertens	1000	533 ± 30	For7	3150	1945 ± 188
Mosenberg	1000	1131 ± 116	ForD	3500	2186 ± 217
K 800	4298	5709 ± 832	K 859	3543	1778 ± 295
K 801 B	8000	3218 ± 306	K 861	4500	2344 ± 325
K 803 A	8000	2510 ± 279	KahlenA	7200	3697 ± 440
For2	8000	10835 ± 2000	KahlenC	7200	3655 ± 465

Tab. 3.1: Sättigungsdosen des Al-Zentrums in verschiedenen Proben für unterschiedliche Bestrahlungsbereiche. Diese wurde anhand der zu erwarteten Äquivalenzdosis festgelegt (Kapitel 5).

che darstellt und bei höheren Dosen komplexere Anpassungsfunktionen berücksichtigt werden müssen. In der Tat zeigen Hoch-Bestrahlungs-Kurven deutliche Abweichungen von der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion (Abbildung 3.5). Beide gezeigten Dosisaufbaukurven können über den gesamten Dosisbereich gut durch die Kombination von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen beschrieben werden:

$$S(D) = S_1 \left(1 - e^{-\frac{D+D_E}{D_1}} \right) + S_2 \left(1 - e^{-\frac{D+D_E}{D_2}} \right). \quad (3.8)$$

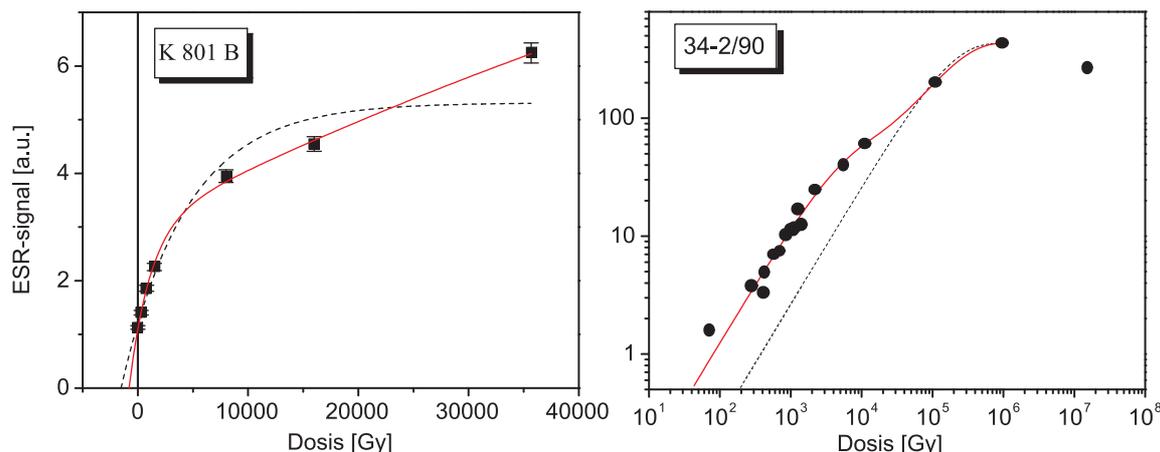


Abb. 3.5: Dosisaufbaukurve des Al-Zentrums bis 35 kGy in Probe K801B und bis 15 MGy in Probe 34-2/90 (letztere Daten aus *Plötze* (1995)). Die einfach exponentielle Sättigungsfunktion (gestrichelte Linie) zeigt deutliche Abweichungen von den Messpunkten in beiden Proben. Eine gute Übereinstimmung wurde mit der Summe zweier Sättigungsfunktionen erzielt (durchgezogene Linie). Bei der höchsten Dosis nimmt in 34-2/90 das Signal wieder ab. Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind die Daten der zweiten Probe im doppelt-logarithmischen Maßstab dargestellt.

	34-2/90	K 801 B
S_1	398 ± 3	$11,7 \pm 24$
S_2	43 ± 3	$3 \pm 0,4$
D_1 / Gy	$215\,002 \pm 48\,000$	$112\,664 \pm 286\,920$
D_2 / Gy	4064 ± 420	1926 ± 281

Tab. 3.2: Ergebnisse der Fits von Abbildung 3.5.

Die Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 3.2 aufgelistet. Demnach setzt sich die Wachstumskurve des Al-Zentrums aus einer früh sättigenden ($D_2 \sim 2000 - 4000$ Gy) Komponente, die aber nur einen geringen Anteil am Gesamtsignal hat (10-20%) und einer sehr spät sättigenden Komponente ($D_1 \sim 100 - 200$ kGy), welche bei hohen Dosen dominiert, zusammen. Der nach dieser Modellvorstellung große Unterschied in den Sättigungsdosen (50:1) und in den Konzentrationsverhältnissen (10:1 bzw. 4:1) führt dazu, dass bei 8000 Gy additiver Dosis der überwiegende Anteil am Messsignal ((96% bzw. 78%)) von nur einer Komponente (S_2) herrührt. Daher beobachtet man keine signifikanten Abweichungen von der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion in diesem Dosisbereich. Für die Datierung ist es aber nicht ausreichend, dass die Messdaten in einer gewählten Dosisregion mit einer Modellfunktion verträglich sind, sondern es ist erforderlich, dass mit der Modellfunktion durch Extrapolation auf die „wahre“ Äquivalenzdosis (D_E) geschlossen werden kann. Eine Übereinstimmung der Funktion mit den Messdaten garantiert noch nicht, dass die Extrapolation auch korrekt ist. Bekannterweise lässt sich jedes exponentielle Wachstum in genügend kleinem Bereich

linear nähern, eine Fortführung der linearen Näherung über den ursprünglichen Bereich hinaus führt jedoch schnell zu erheblichen Abweichungen. Diese Problematik ist im Bereich der ESR-Datierung von Karbonaten gut bekannt (*Hoffmann et al.*, 2000, *Woda*, 1996). *Barabas et al.* (1992) zeigte an Dosisaufbaukurven von rezenten Molluskenschalen, dass, obwohl das Signalwachstum bis 1000 Gy gut durch 3.1 beschrieben werden kann, mit dieser Funktion nur Äquivalenzdosen bis 250 Gy mit vernachlässigbaren systematischen Fehlern bestimmt werden können.

Inwieweit Näherungsmodelle im Rahmen der Fehler die richtige D_E liefern, hängt von der D_E , der Wahl der Dosispunkte, der maximalen Bestrahlungsdosis und von dem Fehler der Einzelmessung ab. Um dies für unsere Proben abschätzen zu können, wurde folgender Test durchgeführt:

Mit der Modellfunktion (3.8) und den experimentell bestimmten Parametersätzen der Proben K 801 B und 34-2/90 (Abbildung 3.5) wurden Dosisaufbaukurven mit einer D_E von 90, 200, 500, 800, 1000 und 3000 Gy simuliert. Die Anzahl und Verteilung der Dosispunkte wurde, bis auf die höchste Äquivalenzdosis, den entsprechenden realen Datensätzen (Kapitel 5), bei denen mit (3.1) die entsprechende D_E bestimmt wurde, entnommen. Um die Messungenauigkeit zu berücksichtigen, wurden normalverteilte Zufallszahlen generiert, wobei die $1\text{-}\sigma$ -Breite dem jeweiligen experimentellen Messfehler entsprach, und zu jedem simulierten Datenpunkt addiert. Jede Wachstumskurve wurde anschließend mit der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion (3.1) gefittet. Pro D_E und Parametersatz wurden zehn Kurven simuliert. Da sich bis auf die höchste D_E kein systematischer Unterschied in den Ergebnissen zwischen den zwei Parametersätzen ergab, wurde zur Auswertung der fehlergewichtete Mittelwert aller 20 Datensätze pro D_E gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

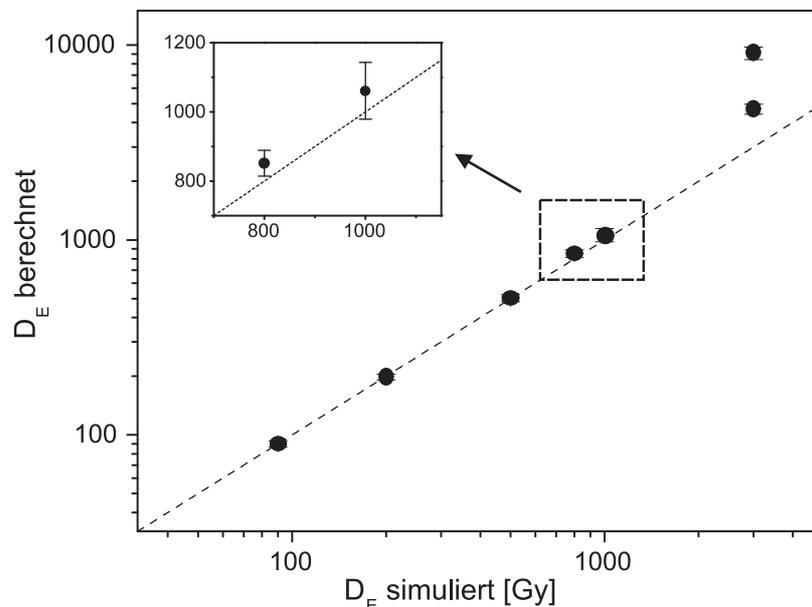


Abb. 3.6: Vergleich der gefitteten D_E aus den simulierten Dosisaufbaukurven für das Al-Zentrum mit der simulierten D_E . Im Rahmen der Fehler sieht man eine Übereinstimmung bis 1000 Gy.

Man sieht eine gute Übereinstimmung zwischen simulierter und berechneter D_E bis 1000 Gy. Obwohl dieses Resultat für die niedrigen Dosen bis 200 Gy angesichts des verschwindenden Anteils der zweiten Sättigungskomponente zu erwarten war, ist es für die höheren Dosen nicht offensichtlich. Immerhin beträgt bei der Äquivalenzdosis von 1000 Gy der additive Bestrahlungsbereich 7200 Gy, so dass bei der Gesamtdosis von 8200 Gy der Anteil der zweiten Komponente bis zu 22% ausmacht. An dem linearen Ausschnitt in Abbildung 3.6 erkennt man auch, dass ab 800 Gy eine leichte Überschätzung beginnt, die aber noch innerhalb des statistischen Fehlers der D_E von 5-10% liegt. Bei einer D_E von 3000 Gy kommt es zu einer massiven Überschätzung um einen Faktor 1,5 bis 3. Hier zeigt sich auch ein deutlicher Unterschied in den für die Simulationen benutzten Parametersätzen. Der additive Bestrahlungsbereich betrug hier 30 000 Gy und bei dieser Dosis sind Anteile beider Komponenten bedeutsam, die bei beiden Proben unterschiedlich ausgeprägt sind. Es sei hier ausdrücklich auf Folgendes hingewiesen: Obwohl die Modellfunktion in diesem additiven Bestrahlungsbereich signifikant von der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion abweicht, gab es bei den Simulationen einige Fälle, bei denen die Messpunkte aufgrund der simulierten Streuung und den gewählten Abständen zwischen den Datenpunkten eine vermeintliche Verträglichkeit mit dem Modell eines einfach exponentiellen Sättigungswachstums indizierten (normierte χ^2 -Werte von 1,3-1,5; Abbildung 3.7).

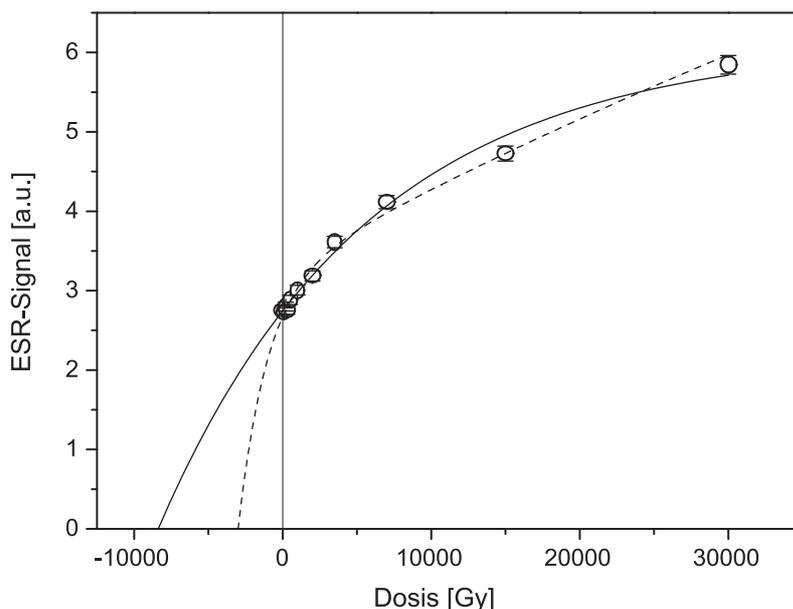


Abb. 3.7: Beispiel einer simulierten Dosisaufbaukurve mit einer D_E von 3000 Gy unter Verwendung des Parametersatzes von K 801 B. Es wurden zwölf Datenpunkte berechnet, wobei sich die Bestrahlungsdosis von einem Datenpunkt zum nächsten ungefähr verdoppelt; ein in der Datierungspraxis häufig angewandtes Verfahren. Ohne die Kenntnis des theoretischen Kurvenverlaufs (gestrichelte Linie) könnte man hier im additiven Bestrahlungsbereich ein einfaches exponentielles Sättigungswachstum annehmen (durchgezogene Linie). Bei der Extrapolation laufen aber beide Kurven stark auseinander (gefittete D_E von (8380 ± 730) Gy).

Der durchgeführte Test zeigt also, dass unter der Voraussetzung der Gültigkeit von Gleichung (3.8), die einfach exponentielle Sättigungsfunktion (3.1) im Hinblick auf den problematischen Aspekt der Extrapolation, für die in dieser Arbeit erwarteten Äquivalenzdosen von bis zu 1000 Gy eine ausreichende Näherung darstellt. Da diese Aussage nicht auf Messdaten, sondern auf Simulationen beruht, sollte sie nicht überbewertet werden. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 5.4.1 wieder aufgegriffen.

Bei Quarzen aus gebleichten Sedimenten liegen beim Al-Zentrum im Allgemeinen die Äquivalenzdosen bei über 1000 Gy. So wurden von *Laurent et al.* (1998) bei Quarzen aus quartären und tertiären Sedimenten mit der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion D_E 's von 2000 bis 18 000 Gy bestimmt. Nach den jetzigen Erkenntnissen besteht hier eine erhebliche Gefahr eines systematischen Fehlers.

Die Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen ist die einfachste Erweiterung von Gleichung (3.1), die mit einem Minimum an zusätzlichen freien Parametern die Dosisaufbaukurve über einen weiten Dosisbereich hinreichend genau beschreibt; dies ist aber sicher nicht die einzige Möglichkeit. Man kann ohne Schwierigkeiten weitere Sättigungskomponenten hinzufügen, ohne die Qualität des Fits zu beeinträchtigen. Im Extremfall könnte man sogar eine kontinuierliche Verteilung annehmen. Als Beispiel wurde eine Wachstumskurve simuliert, bei der die Sättigungsdosen normalverteilt sind, mit einem Mittelwert von 100 000 Gy und einer Breite von 51 000 Gy. Diese komplexe Kurve konnte ebenfalls gut durch die Kombination zweier exponentieller Sättigungsfunktionen beschrieben werden. Die große Anzahl an Freiheitsgraden führt aber schon bei drei Komponenten schnell zu gegenseitiger Abhängigkeit der Parameter, zu inakzeptablen großen Fehlern und schließlich zur Nicht-Konvergenz des „least-squares“-Algorithmus.

3.1.4 E'-Zentrum und OHC

Das E' Zentrum ist der mittels ESR messbare Teil der Sauerstoff-Fehlstelle, die theoretisch mit keinem, einem oder zwei Elektronen besetzt werden kann. Die O-Fehlstelle ohne Elektron wird als energetisch instabil betrachtet (*Ikeya, 1993, Rink & Odom, 1991 und Jani et al., 1983*) und ist damit bei RT nicht beständig. Das E'₁-Zentrum zeigt ein komplexes Verhalten bei Bestrahlung, Bleichung und Erhitzen, was zumindest qualitativ durch das Zusammenspiel von einfach und zweifach besetzter O-Fehlstelle erklärt wird. Bei β - und γ -Bestrahlung zeigt es in Quarzen aus quartären Sedimenten oft zunächst einen initialen Abfall bis 1000 Gy, um danach aber mit der Dosis wieder anzusteigen (*Rink & Odom, 1991, siehe auch Abschnitt 4.3.4*). Die Abnahme zu Beginn der Bestrahlung wird von *Rink & Odom (1991)* als Ladungsträgerwettbewerb mit dem Ge-Zentrum interpretiert. *Wieser & Regulla (1989)* beobachtete nach thermischer Behandlung (kurzzeitiges Erhitzen bei 300 °C) Wachstum des E'₁-Signals bis 50 MGy. Das OHC zeigt keine nennenswerte Sensitivität für α -, β - oder γ -Strahlung. Beide Defekte weisen aber einen Anstieg bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen und bei zunehmenden Alter der Probe (10 Ma bis 1,4 Ga) auf, nach *Rink & Odom (1991)* könnten sie hauptsächlich durch α -Rückstöße der Uran-, Thorium- und Samarium-Kerne erzeugt werden. Dagegen indizieren andere Arbeiten, dass auch die externe β - und γ -Bestrahlung ausreichend

sein könnte, um den Anstieg des E'_1 -Zentrums mit dem Alter zu erklären (Toyoda *et al.*, 1996, Toyoda & Ikeya, 1994b und Toyoda *et al.*, 1992). Dabei wird durch eine Kombination von Bestrahlung und Erhitzen das E'_1 -Zentrum auf Maximalkonzentration gebracht (Beschreibung in Abschnitt 3.3). Die Autoren gehen davon aus, dass β - und γ -Strahlung in kristallinem Quarz ebenfalls O-Fehlstellen (die Vorstufen der E' -Zentren) erzeugen kann, allerdings mit einer viel geringeren Effektivität als Neutronen oder α -Rückstoß-Kerne, weshalb dieser Effekt erst bei höheren Dosen signifikant wird. Es ist wahrscheinlich, dass beide Effekte, sowohl die interne α -Aktivität als auch die externe β - und γ -Strahlung zur O-Fehlstellen-Produktion und damit zur Korrelation der Signalintensität des E'_1 -Zentrums mit dem Entstehungsalter des Quarzes beitragen. Damit bietet sich die Möglichkeit ein Geochronometer im Ma-Ga-Bereich zu entwickeln. Zur Zeit wird der Zusammenhang zwischen internen α -Teilchen und dem E'_1 -Zentrum an Quarzen untersucht, die mit durch thermischen Neutronen-Einfang aktivierten Bor-Atomen dotiert wurden (Toyoda *et al.*, 1999).

Das E'_2 -Zentrum wird erst bei Dosen über 250 kGy sichtbar und steigt proportional zur Dosis bis 17 MGy (Weeks, 1963). Das E'_4 -Zentrum wurde auch erst bei hohen Dosen um 2 MGy beobachtet (Halliburton *et al.*, 1979). Nach den bisherigen Erkenntnissen zum E'_1 -Zentrum ist das Erscheinen des E'_2 - und E'_4 -Zentrums eng an die Produktion von O-Fehlstellen geknüpft.

3.2 Optische Stabilität

Frühere Arbeiten haben bereits gezeigt, dass die verschiedenen ESR-Zentren in optisch nullgestelltem Quarz unterschiedlich auf Lichteinwirkung reagieren. So zeigt das **Ge**-Zentrum die größte Lichtempfindlichkeit und kann bereits nach zwei Tagen unter natürlichem Sonnenlicht komplett ausgelöscht werden (Walther & Zilles, 1994, Zilles, 1993). Damit würde es ideale Voraussetzungen für die Datierung von Sedimenten liefern, wenn das Fehlen des natürlichen Ge-Signals eine Datierung nicht unmöglich machen würde. Das **Al**- und **Ti**-Zentrum zeigt ebenfalls eine prinzipielle Abnahme (Bleichung) unter Lichteinwirkung, die Zeitskalen sind aber im Vergleich zum Ge-Zentrum wesentlich höher (mehrere Wochen bis mehrere Monate) (Laurent *et al.*, 1998, Walther & Zilles, 1994, Brumby & Yoshida, 1994). Während das Ti-Zentrum vollständig gebleicht werden kann, bleibt beim Al-Zentrum ein unbleichbares Restsignal übrig, das zwischen 30% bis 70% des Ausgangssignals beträgt (ebd.). Bisherige Pilotstudien zur Datierung mit dem Al-Zentrum versuchten daher, das unbleichbare Restsignal abzuziehen und erhielten Alter, die in grober Übereinstimmung mit geologischen Einordnungen waren (Laurent *et al.*, 1998, siehe aber auch Diskussion zur Problematik des Al-Zentrums bei hohen Dosen, Abschnitt 3.1.3). Datierungsversuche mit dem Ti-Zentrum zeigten übereinstimmend eine starke Altersüberschätzung im Vergleich mit anderen Methoden, was auf nicht ausreichende Bleichung zurückgeführt wurde (Tanaka *et al.*, 1997, Brumby & Yoshida, 1994).

Das **OHC** weist nach bisherigen Erkenntnissen keine Lichtempfindlichkeit auf. Das **E'**-Zentrum zeigt dagegen einen Signalanstieg mit der Belichtungsdauer (Zilles, 1993). Dabei geht man davon aus, dass durch die Photonen genügend Energie geliefert wird, um Rekomb-

binationsprozesse von Löchern mit diamagnetischen O-Fehlstellen zu stimulieren, so dass E'-Zentren entstehen.

Die Lichtempfindlichkeit des Al-Zentrums in thermisch nullgestelltem Quarz wurde in einem Experiment untersucht. Für die Probe K 803 A wurden 9 Aliquots in Keramikschälchen in einer Monolage ausgebreitet und anschließend verschieden lang gebleicht. Als Lichtquelle diente dabei die Sonnenlampe SOL2, die ein Sonnenspektrum erhöhter Intensität gegenüber natürlichem Sonnenlicht bei 55 °N-Breite liefert (Faktor 6,5 in 1993). Abbildung 3.8 zeigt die Ergebnisse des Bleichexperiments. Zusätzlich ist in die Abbildung als Vergleich die Bleichkurve des Al-Signals in der optisch nullgestellten Quarzprobe Mauer 710 (Daten aus Zilles (1993)) miteingezeichnet.

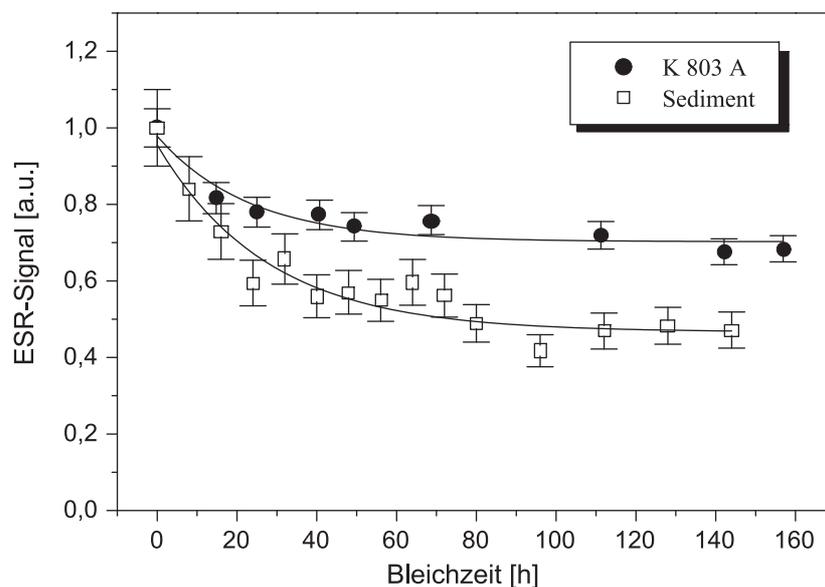


Abb. 3.8: Bleichkurve des natürlichen Al-Signals in der Probe K 803 A und der Sedimentprobe Mauer 710 (letzte Daten aus Zilles, 1993). Nach ca. 140 h künstlichen Sonnenlichtes wird das Al-Signal auf ca. 70% (K 803 A) bzw. 50% (Mauer 710) des Ausgangssignals gebleicht.

Man sieht, dass auch im gebrannten Quarz das Al-Zentrum eine Lichtempfindlichkeit aufweist und nach ca. 140 h auf einen nicht weiter bleichbaren Gleichgewichtswert von ungefähr 70% des Initialsignals reduziert wird. Die Größe des Restsignals liegt damit in dem Bereich, der bei optisch nullgestelltem Quarz beobachtet wird (siehe oben). Der Übersicht halber wurden die Daten mit einem exponentiellen Zerfall plus additiver Konstante gefittet (Walther & Zilles, 1994):

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} + C. \quad (3.9)$$

Man erhält damit eine Halbwertszeit von $(16,0 \pm 7,7)$ h, was im Rahmen der Fehler mit der Halbwertszeit von $(19,2 \pm 5,3)$ h, die sich aus dem Fit von (3.9) an die Messpunkte der Probe Mauer 710 ergibt, übereinstimmt. Dies sollte nicht überbewertet werden, da zwischen beiden Messungen sechs Jahre liegen, in denen die Lichtstärke der Sonnenlampe sicher abgenommen hat. Man kann aber davon ausgehen, dass die Geschwindigkeit der Signalreduktion bei beiden

Probenarten zumindest in der gleichen Größenordnung liegt. Da nur eine Probe untersucht wurde, kann über die Schwankungsbreite des Restsignals keine Aussage gemacht werden. Es ist aber möglich, dass sich das Al-Signal bezüglich Lichteinwirkung völlig äquivalent in optisch und thermisch nullgestelltem Quarz verhält.

Man kann die Bleichung des Al-Zentrums als das Zusammenspiel zweier konkurrierender Prozesse deuten (Zilles, 1993): Zum einen werden durch Photonen Elektronen aus lichtempfindlichen Fallen herausgelöst und rekombinieren mit paramagnetischen Al-Zentren (Reduktion). Zum anderen können Elektronen aus den diamagnetischen Vorstufen $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]$ freigesetzt werden (Produktion). Da der zuletzt genannte Prozess durch den größeren energetischen Abstand zum Leitungsband (Al ist als Lochzentrum unterhalb der Fermikante angesiedelt) unwahrscheinlicher als der erste ist, kommt es zur effektiven Reduktion. Nach Erreichen eines bestimmten Konzentrationsverhältnisses sind beide Prozesse gleich wahrscheinlich und es erfolgt keine weitere Bleichung mehr (dynamisches Gleichgewicht). Bei zu geringer Konzentration der lichtempfindlichen Elektronenfallen kann das unbleichbare Restsignal auch durch die völlige Entleerung dieser Fallen zustande kommen (statisches Gleichgewicht). In der TL von optisch nullgestellten Quarzen, bei der in der blauen Emission ebenfalls ein unbleichbares Restsignal beobachtet wird, hat *Chen et al.* (1990) ein ähnliches Modell vorgestellt, in dem neben der Freisetzung aus neutralen Rekombinationszentren auch der Wiedereinfang der Elektronen in den verschiedenen Fallen möglich ist, wodurch die Bleichkurve eine Kinetik höherer Ordnung aufweist. Gleichung (3.9) impliziert zwar Kinetik 1. Ordnung, der Datensatz ist aber auch mit dem Modell eines hyperbolischen Zerfalls verträglich, der durch Kinetik 2. Ordnung oder durch die Überlagerung vieler Prozesse 1. Ordnung erklärt werden kann (Walther, 1995).

3.3 Thermische Stabilität

Untersuchungen zur thermischen Stabilität der ESR-Signale bei verschiedenen Temperaturen geben sowohl Aufschluss über mögliche Nullstellungsprozesse als auch Informationen über die mittlere Lebensdauer bei der relevanten Lagerungstemperatur. Über die letztere Größe gibt es bisher in der Literatur nur sehr wenige Angaben, hauptsächlich deshalb, weil derartige Experimente sehr zeitaufwendig sind. So konnten auch in dieser Arbeit noch keine Untersuchungen diesbezüglich durchgeführt werden. Es sollen hier die Ergebnisse von isochronen (=gleiche Zeitdauer) Heizexperimenten diskutiert werden.

Abbildung 3.9 zeigt den Einfluss von Temperatureinwirkung bei $t = 30$ min auf die ESR-Zentren in Quarz. Das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum wird bei Temperaturen über 250°C reduziert und ist bei 500°C komplett ausgeheizt. Durch die vollständige Nullstellung bietet es damit gute Voraussetzungen für die Datierung thermischer Ereignisse (Erhitzung in prähistorischen Feuerstellen, Vulkanausbrüche, siehe Kapitel 5). Die Fremdatomzentren Ge und Ti konnten aufgrund zu geringer Konzentration hier nicht mitgemessen werden, ihr Verhalten bei isochronen Heizexperimenten ist aber dem des Al-Zentrums ähnlich (*Toyoda & Ikeya*, 1994a, *Toyoda & Ikeya*, 1991b, *Falguères et al.*, 1991).

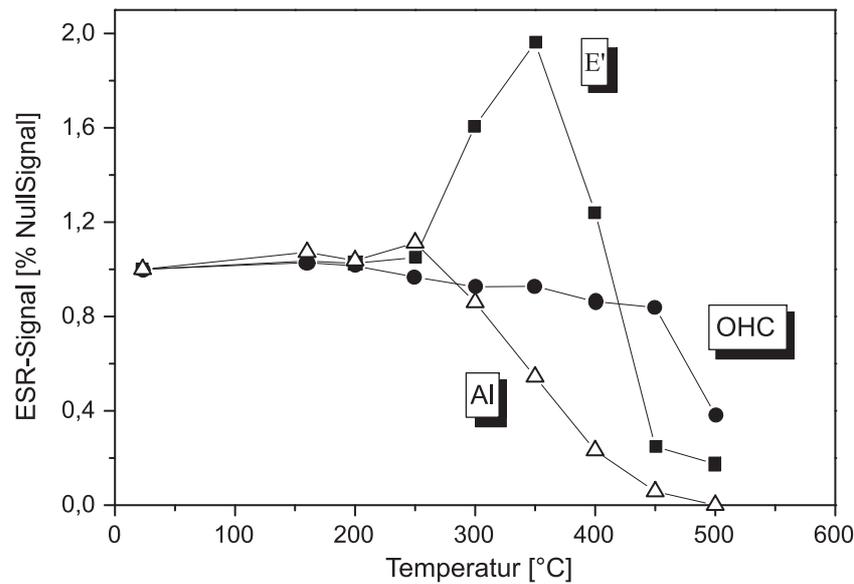


Abb. 3.9: Isochrone (=30 min) Heizkurven der ESR-Signale E', OHC und Al in der Sedimentprobe HDS 618. Die Signale wurden auf die jeweilige Ausgangsgröße (bei $T = 23^\circ\text{C}$) normiert.

Das E'_1 -Zentrum zeigt hier wiederum ein besonderes Verhalten, nämlich ein ausgeprägtes Maximum bei 350°C , gefolgt von einem Abfall fast bis auf Null bei 500°C . Dieses wurde in anderen Arbeiten in allen Quarzen beobachtet, die ein natürliches E' -Signal aufwiesen (Falguères *et al.*, 1994, Toyoda *et al.*, 1993, Toyoda & Ikeya, 1991b und Jani *et al.*, 1983), die Temperatur des Signalmaximums schwankt dabei zwischen 250°C und 350°C . Neben einer Schwankungsbreite in natürlichen Systemen wird dies auch zum Teil durch unterschiedliche Zeitdauern der Isochronen (15 min bis 16 h) verursacht. Das Signalverhalten wird durch den Gleichgewichtszustand zwischen einfach und zweifach besetzter O-Fehlstelle erklärt, der offensichtlich temperaturabhängig ist: zwischen 200°C und 350°C werden primär leichter gebundene Elektronen aus zweifach besetzten O-Fehlstellen freigesetzt, wodurch E' -Zentren entstehen und folglich das Signal ansteigt. Erst bei höheren Temperaturen werden auch die stärker gebundenen Elektronen aus den E' -Zentren selber entfernt, wodurch es zu einer Signalreduktion kommt. Dieser Prozess wird überlagert durch das Ausheilen der Sauerstoff-Fehlstelle selbst über 400°C , durch Rekombination mit einem Zwischengitter-O-Atom (Toyoda & Ikeya, 1991b). Das E' -Zentrum kann nach Ausheizen bei 600°C nur durch Bestrahlung mit hohen Dosen wieder regeneriert werden (Toyoda *et al.*, 1996), was wiederum auf die Erzeugung von O-Fehlstellen durch die γ -Bestrahlung zurückgeführt wird (siehe Abschnitt 3.1.4).

Nach bisherigen Erkenntnissen wird die isochrone Heizkurve von dem E'_1 -Zentrum irreversibel durchlaufen, d.h. eine Probe die vorher auf 300°C erhitzt wurde, zeigt bei erneutem Heizen bei dieser Temperatur keinen Anstieg mehr. Da bei Lagerungszeiten unter 1 Ma keine signifikante Anzahl an O-Fehlstellen produziert wird, kann demnach das E'_1 -Signal, normiert auf die Gesamtzahl der O-Fehlstellen, zur Abschätzung der Heiztemperatur dienen. Toyoda *et al.* (1993) schlugen zur Normierung Bestrahlen der Probe mit 3000 Gy vor, um alle vorhan-

denen O-Fehlstellen mit Elektronen zu besetzen, und anschließendes Heizen bei 300°C , um alle diamagnetischen O-Fehlstellen in paramagnetische E' -Zentren zu transformieren. Das so „behandelte“ E'_1 -Zentrum ist dann proportional zur Anzahl an O-Fehlstellen. Zur quantitativen Auswertung braucht man allerdings von der Probenstelle ungebranntes Referenzmaterial.

Das OHC beginnt ebenfalls bei Temperaturen über 250°C zu zerfallen, zeigt nach Abbildung 3.9 eine höhere Stabilität als das E'_1 -Zentrum und ist bei Temperaturen über 500°C nahezu vollständig verschwunden (Walther, 1995).

Da das Al-Zentrum bei *niedrigeren* Temperaturen als das E'_1 -Zentrum und das OHC ausgeheizt wird, und die beiden letztgenannten Zentren in den für die Datierung relevanten Zeiträumen kaum regeneriert werden, kann das Fehlen des E'_1 -Zentrums und des OHC in der natürlichen (=unbestrahlten) Probe als Nachweis für eine *vollständige* thermische Nullstellung des Al-Zentrums dienen (Falguères et al., 1994). Dies ist ein wichtiges und äußerst nützliches internes Kriterium für die Glaubwürdigkeit von Altern bei der Datierung thermischer Ereignisse, das zum Beispiel bei der Thermolumineszenz-Datierung von Quarzen nicht zur Verfügung steht. Gleichzeitig sieht man aber auch an Abbildung 3.9, dass das Fehlen beider Zentren ein hinreichendes, aber nicht notwendiges Kriterium für eine vollständige Nullstellung ist. Eine Datierung mit dem Al-Zentrum wäre auch dann möglich, wenn eine Restintensität des E'_1 -Zentrum und OHC in der natürlichen Probe noch messbar wäre. Hier stellt sich natürlich die Problematik, wie die notwendige Signalgröße zu quantifizieren ist, die wahrscheinlich von Probe zu Probe variieren und von der Heizdauer abhängig sein kann. Auf diese Grenzsituation wird in Abschnitt 5.4.4 näher eingegangen.

3.3.1 Sensitivitätsänderung durch Erhitzen

Imai et al. (1994) und Walther (1995) berichten übereinstimmend von einer Sensitivitätssteigerung des Al-Signals in Feuersteinen für γ -Bestrahlung, abhängig von der Ausheiztemperatur. Allerdings wird dieser Effekt nicht weiter diskutiert. In dieser Arbeit wurde dieses Phänomen in einer optisch (HDS 618) und in einer thermisch nullgestellten (K 800) Quarzprobe untersucht, dabei wurde die experimentelle Vorgehensweise von Walther (1995) benutzt. Abbildung 3.10 zeigt die isochronen Heizkurven für das Al-Signal in beiden Proben, bei K 800 war das Zentrum nach $t = 30$ min bereits bei 400°C ausgeheizt. Anschließend wurden alle geheizten Aliquots beider Proben mit 750 Gy bzw. 500 Gy bestrahlt. Die Differenz ergibt den Signalzuwachs durch die Bestrahlung in Abhängigkeit der Temperatur und ist in beiden Grafiken gekennzeichnet. Es scheint sich ein Unterschied zwischen beiden Probenarten zu zeigen. Während in HDS 618 über 250°C die Differenz zwischen natürlichem und bestrahltem Signal zunimmt, was einen steigenden Signalzuwachs mit der Temperatur indiziert, ergibt sich in K 800 ein fast gleichförmiges Wachstum mit der Bestrahlung. Man sieht aber auch hier eine *tendenzielle* Steigerung des Signalzuwachses mit der Temperatur, im Rahmen der Fehler ist diese aber nicht signifikant. Bevor man diese Beobachtungen als eine Sensitivitätssteigerung für Bestrahlung mit der Temperatur interpretiert, muss man berücksichtigen, dass der dargestellte Signalzuwachs nur im linearen Anstiegsbereich der Dosisaufbaukurve ein Maß für die Sensitivität ist. Während diese Bedingung für K 800 noch gut erfüllt ist (siehe Abbildung 3.4),

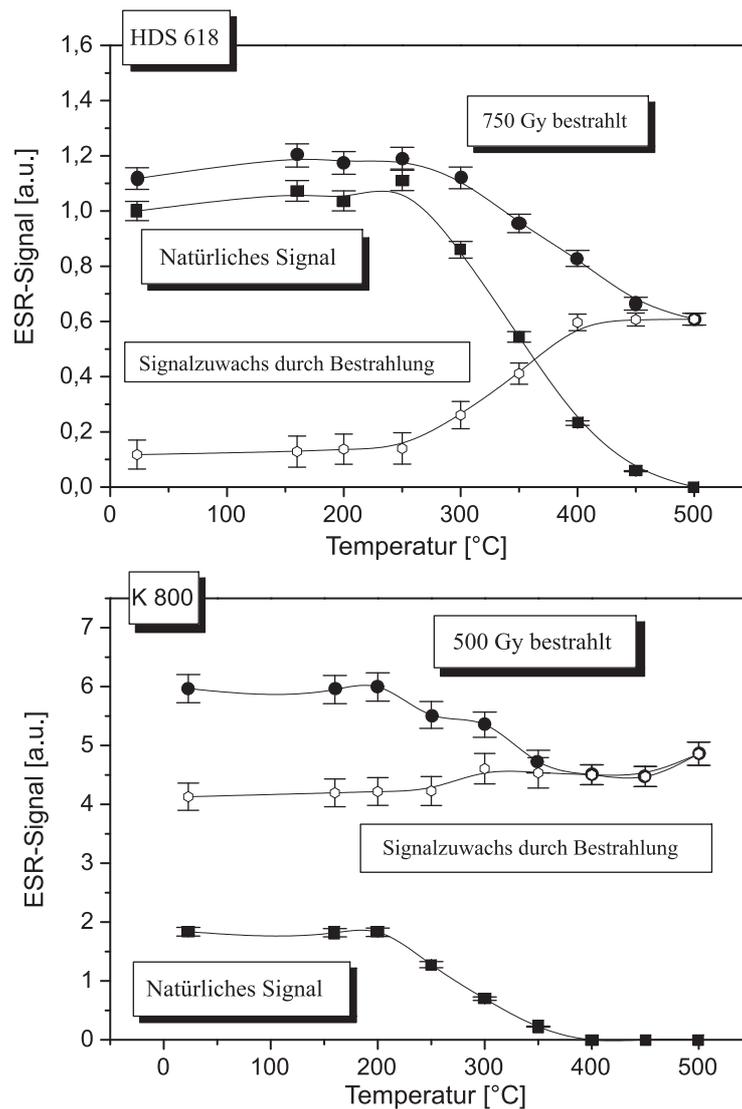


Abb. 3.10: Änderung der Empfindlichkeit für radioaktive Strahlung des Al-Signals durch thermische Einwirkung in der Probe HDS 618 (optisch nullgestellt) und K 800 (thermisch nullgestellt). Die jeweils unteren Datenpunkte geben die Isochrone (30 min) des natürlichen Al-Signals an. Nach dem Erhitzen und anschließender Bestrahlung aller Aliquots mit einer festen Dosis ergeben sich die jeweils oberen Datenreihen. Die Differenz ergibt den Signalzuwachs durch Bestrahlung und ist in beiden Grafiken durch offene verbundene Symbole gekennzeichnet.

ist dies für den optisch nullgestellten Quarz HDS 618 mit einer wahrscheinlichen D_E über 1000 Gy sicher nicht der Fall. Treten Sättigungseffekte auf, so hängt die absolute Sensitivität von der Dosis ab. Nach 3.1 gilt:

$$\left. \frac{dS}{dD} \right|_D = \frac{S_{max}}{D_0} e^{-\frac{D+D_E}{D_0}} \quad (3.10)$$

Um die Daten auf Sättigungseffekte zu korrigieren, wurde von der Näherung ausgegangen, dass die Wachstumskurve auch für HDS 618 der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion

folgt. Für die folgenden Betrachtungen bezeichne a den Sättigungswert, y_R das durch Erhitzen reduzierte natürliche Al-Signal und y_{R+D} dasselbe Signal nach Bestrahlung mit der Dosis D . Geht man von der Annahme aus, dass sich durch das Erhitzen die Sensitivität des Al-Zentrums D_0 *nicht* ändert, so kann das reduzierte Signal y_R eindeutig durch eine negative Dosis $-D'$ ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} y_R &= a \left(1 - e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}} \right) \\ \Leftrightarrow D' &= D_E + D_0 \ln \left(1 - \frac{y_R}{a} \right) \quad \text{für } y_R \geq 0. \end{aligned}$$

Für die folgenden elementaren Umformungen schreiben wir die gegenseitige Abhängigkeit in der Form:

$$1 - \frac{y_R}{a} = e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}}. \quad (3.11)$$

Bezeichne nun Δ den Signalzuwachs durch Bestrahlung, $\Delta = y_{R+D} - y_R$, so gilt:

$$\begin{aligned} \Delta = y_{R+D} - y_R &= a \left(1 - e^{-\frac{D_E + D - D'}{D_0}} \right) - a \left(1 - e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}} \right) \\ &= a \left(e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}} - e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}} e^{-\frac{D}{D_0}} \right) \\ &= a \underbrace{\left(1 - e^{-\frac{D}{D_0}} \right)}_{const.} e^{-\frac{D_E - D'}{D_0}}. \end{aligned}$$

Da die Bestrahlungsdosis D für alle Aliquots gleich groß ist, ist der erste Term konstant, der zweite kann durch (3.11) ersetzt werden, woraus sich schließlich ergibt:

$$\Delta = const. \times \left(1 - \frac{y_R}{a} \right). \quad (3.12)$$

Das bedeutet, wenn es keine Sensitivitätsänderung durch Erhitzen gegeben hat, muss der Signalzuwachs Δ , über y_R aufgetragen, eine Gerade ergeben. Ist die Wachstumskurve komplett im linearen Bereich, so ist $y_R \ll a$ und damit

$$\Delta = const.$$

Abbildung 3.11 zeigt, dass sich der Signalzuwachs Δ im Rahmen der Fehler gut durch Gleichung (3.12) beschreiben lässt, die lineare Regression durch die Datenpunkte beider Proben liefert normierte χ^2 Werte von 1,15 (HDS 618) bzw. 0,67 (K 800). Man sollte hierbei bedenken, dass die Annahme eines einfachen exponentiellen Sättigungswachstums für die Probe HDS 618 natürlich nur eine Näherung darstellt. Nach diesen Ergebnissen zeigt das Al-Zentrum, im Gegensatz zu Feuersteinen, sowohl im optisch als auch im thermisch nullgestellten Quarz keine signifikante Sensitivitätsänderung durch Erhitzen im untersuchten Temperaturintervall bis 500 °C. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen an vulkanischen Quarzen (*Imai et al.*, 1992) und Quarzen aus Tiefbohrungen (*Grün et al.*, 1999).

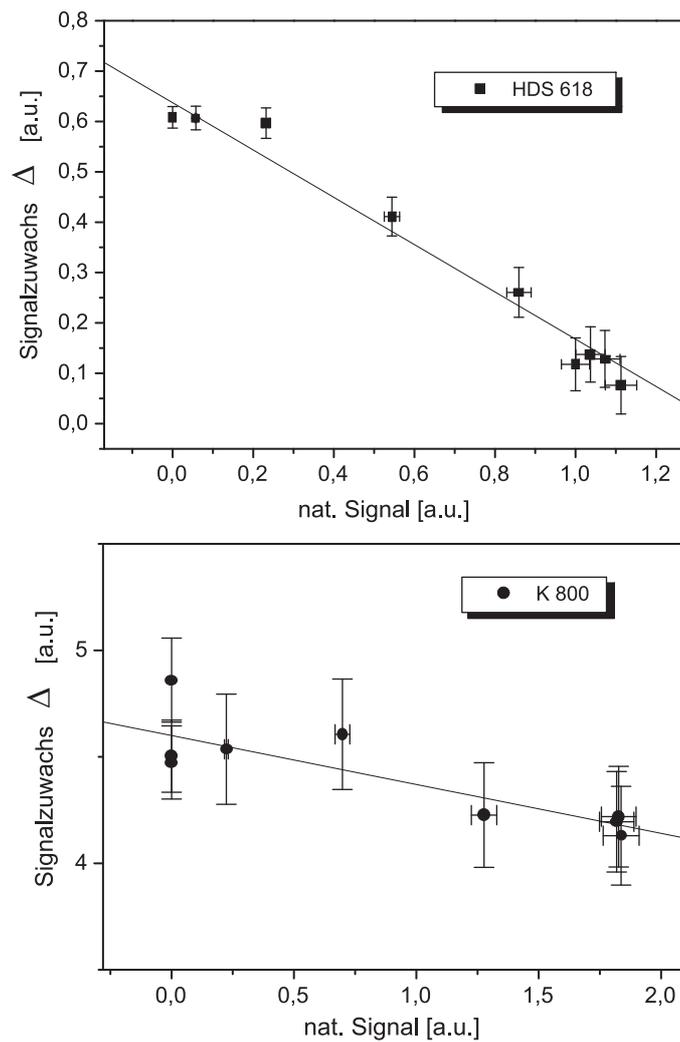


Abb. 3.11: Korrektur des Signalzuwachses auf Sättigungseffekte. Im Rahmen der Fehler zeigt der Signalzuwachs über dem reduzierten natürlichen Signal aufgetragen, den postulierten linearen Zusammenhang. Die Regressionsgerade beträgt für HDS 618: $y = -(0,47 \pm 0,03)x + (0,64 \pm 0,01)$ und für K 800: $y = -(0,23 \pm 0,06)x + (4,6 \pm 0,06)$.

3.4 Diskussion

Für die Fremdatomzentren Ge und Ti, die als Elektronenfallen dienen, konnten die vorgestellten Modellfunktionen näherungsweise die Signal-Änderung mit der Dosis beschreiben. Das gleiche Verhalten beider Zentren, unabhängig vom Kompensatorion, lässt auf einen gleichen Mechanismus schließen. Unklar bleibt, was die große Schwankungsbreite in der Dosis maximaler Signalintensität verursacht. Da diese Dosis die Tendenz zeigt, innerhalb gewisser Probenarten (optisch/ thermisch nullgestellt) konstant zu sein, könnte der Effekt durch die Wechselwirkung beider Fremdatomzentren mit diamagnetischen tieferen Fallen/Rekombinationszentren zustande kommen, die in den jeweiligen Probenarten unterschiedlich gefüllt sind. Der genaue Mechanismus bleibt aber vorerst unbekannt.

Für das Al-Zentrum stellt sich die Frage, welche Gründe es für die Abweichungen des Signalwachstums bei höheren Dosen von der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion geben könnte. Hier sollen zwei Möglichkeiten diskutiert werden:

Wenn die Annahmen für das Modell (Gleichung (3.1)) stimmen, kann während der Bestrahlung das Al-Zentrum isoliert betrachtet werden, so dass eine mehrfach-exponentiell sättigende Wachstumskurve durch verschiedene Wirkungsquerschnitte (σ_i) für Elektronen-/Locheinfang desselben Zentrums verursacht werden kann. Nach *McKeever* (1985) kann die Sättigungsdosis D_0 folgendermaßen interpretiert werden:

Betrachtet man das Anwachsen der Zentren mit der Bestrahlungszeit, so ist D_0 umgekehrt proportional zu einem Übergangskoeffizienten A (mit der Einheit Volumen/Zeit), der folgendermaßen erklärt werden kann:

$$A = v \sigma \quad (3.13)$$

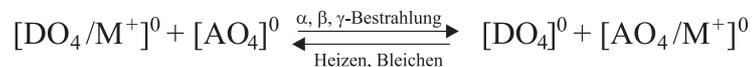
Dabei stellt v die thermische Geschwindigkeit der Elektronen/Löcher dar und σ den Wirkungsquerschnitt für Elektronen-/Locheinfang. σ hängt dabei von dem Potenzialverlauf in der Umgebung des Defektes ab. Die verschiedenen diamagnetischen Ausgangszustände des Al-Zentrums ($[\text{AlO}_4/\text{Li}^+]^0$, $[\text{AlO}_4/\text{Na}^+]^0$ und $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]^0$) könnten nun verschiedene Wirkungsquerschnitte besitzen, da die lokale Konfiguration des Gesamtkomplexes (Al+Kompensatorion) jedes Mal anders ausfällt. Beispielsweise ist der Abstand Ion–Al, die Größe des Ions und damit das Coulombpotenzial jedes Mal verschieden. Im Prinzip könnte es, wie beim Ge- und Ti-Zentrum, zwei Isomere pro Kompensatorion geben. Bisher ist aber nach Bestrahlung bei 77 K nur eine Variante pro Ion beobachtet worden (*Dickson & Weil*, 1990). Da alle Vorstufen nach Bestrahlung dasselbe Al-Signal ergeben, könnte somit die Dosisaufbaukurve je nach den Konzentrationsverhältnissen der Kompensatorionen bis zu dreifach exponentiell sättigendes Wachstum aufweisen. Es wäre auch denkbar, dass unabhängig vom Kompensatorion die lokale Umgebung des Defektes variiert und man damit eine Verteilung der Wirkungsquerschnitte und der Sättigungsdosen erhält. Zwar ist der kristalline Gitteraufbau regelmäßig, aber durch den Einbau des Fremdatoms kommt es zu einer Verzerrung des lokalen Tetraeders, und dieser Effekt kann einer Schwankungsbreite unterliegen. Ein Hinweis dafür ist die Beobachtung einer Verteilung der g -Werte des Al-Zentrums (sogenannter *g-strain*), die u.a. dazu führt, dass bei Hoch-Frequenz-ESR-Untersuchungen (90 GHz) die Linienbreite drastisch zunimmt (*Poolton et al.*, 2000). Dass eine kontinuierliche Verteilung von Wachstumskurven möglicherweise auch durch die Summe zweier exponentieller Sättigungskurven genähert werden kann, wurde bereits in Abschnitt 3.1.3 diskutiert. Angesichts der zur Erklärung des experimentellen Signalwachstums notwendigen extrem breiten Verteilung der Sättigungsdosen ist es allerdings fragwürdig, ob die im Vergleich doch eher geringe g -Werte-Verteilung solche Auswirkungen haben kann. Beim Ti-Zentrum wird ein höherer g -strain beobachtet (ebd.), dennoch folgt hier die Dosisaufbaukurve bis zum Signalmaximum gut der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion.

Die Annahme, dass es mehr als zwei Komponenten des Al-Zentrums geben muss, wird durch die Tatsache gestützt, dass mit dem Ansatz eines doppelt-exponentiell sättigenden Dosiswachstums die Schwankung der Sättigungsdosen D_0 in Tabelle 3.1 nicht vollständig erklärt werden kann. Geht man davon aus, dass zwei Komponenten mit in den jeweiligen

Proben einigermaßen konstanten Sättigungsdosen D_1 und D_2 existieren, so ist D_0 immer größer als die kleinere der beiden Sättigungsdosen. Durch die Summation erwartet man zwar, dass D_0 mit der maximalen Bestrahlungsdosis steigt, die experimentellen Daten zeigen aber auch bei Proben mit gleichem Bestrahlungsbereich Unterschiede bis zu einem Faktor fünf. Schließlich muss es bei der Probe Mertens eine Komponente mit einer Sättigungsdosis unter 500 Gy geben, welche bei keiner anderen Probe beobachtet wird.

Der zweite Ansatz geht davon aus, dass die Modellvorstellungen für Gleichung (3.1) zu einfach sind. Das Al-Zentrum kann also nicht isoliert betrachtet werden, sondern es ist notwendig, bei der Bestrahlung die Interaktion mit den Elektronenfallen zu berücksichtigen. Der Anstieg des Al-Signals mit der Dosis kommt dann durch die Konkurrenz zwischen radiogener Produktion durch Locherfang und radiogener Reduktion, beispielsweise durch den Einfang von Elektronen aus dem Leitungsband, zustande. Dabei sind letztere Elektronen, die nicht in Fallen eingefangen wurden. Erfolgt dieser Einfang strahlend, so wird während der Bestrahlung Lumineszenz emittiert, die sogenannte *Radiolumineszenz*, welche in Quarzen auch beobachtet wird (*Schilles et al.*, 2000 und *McKeever*, 1985). Die Dosisaufbaukurve des Al-Zentrums wird dann beeinflusst von dem Angebot an Elektronen-Fallen und kann sich auch dann ändern, wenn ab einer gewissen Dosis eine Fallenart durch Sättigung wegfällt (Ladungsträgerwettbewerb). Damit gekoppelt ist die Rekombination des Al-Zentrums mit dem zuvor freigesetzten Kompensatorion, wenn dieses nicht an einem anderen Gitterdefekt stabilisiert werden kann oder von einem anderen Gitterdefekt radiogen freigesetzt wird (vergleiche Diskussion zur Signalabnahme des Ge- und Ti-Zentrums, Abschnitt 3.1.2). In diesem Zusammenhang diskutieren *Halliburton et al.* (1993) beim $[\text{AlO}_4/\text{H}^+]$ Precursor die Möglichkeit, dass nach Bestrahlung das Wasserstoff-Ion durch lokalen Elektronentransfer als Wasserstoff-Atom (Elektronen-Falle) wegdiffundiert, sich anschließend als Zwischengitter-H₂-Molekül selbst stabilisiert und durch strahlungsinduzierte Dissoziation des H₂-Moleküls als H⁰-Atom wieder freigesetzt wird, um paramagnetische $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentren zu zerstören. Gleichung (3.1) und die Erweiterung (3.8) stellen dann adäquate empirische Beschreibungen für eine im Detail komplexere Wechselwirkung der verschiedenen Gitterdefekte dar.

Bei der Beschreibung der einzelnen ESR-Zentren in Kapitel 2.5 wurden schon die Interaktionen zwischen den Zentren deutlich. Nach *Weil* (1984) kann die reversible Erzeugung paramagnetischer Fremdatomzentren in folgender Redoxgleichung zusammengefasst werden:



mit: D = Donator der Si ersetzt (Al, Ga, ...)

A = Akzeptor der Si ersetzt (Ge, Ti, ...)

M⁺ = Na⁺, Li⁺, H⁺ ... auf Zwischengitterplätzen.

Thermische Isochronen wurden in Veröffentlichungen oft als Ergebnis des Zusammenwirkens der ESR-Zentren interpretiert. Die Abnahme des Al-Zentrums mit der Temperatur wird durch die Rekombination mit Elektronen erklärt, die vom Ti-Zentrum (*Toyoda & Ikeya*, 1994a) oder von der doppelt-besetzten O-Fehlstelle (*Toyoda & Ikeya*, 1991a und *Jani et al.*, 1983)

freigesetzt werden, wobei durch den letztgenannten Prozess E' -Zentren entstehen. In diesem Fall wird folglich die Abnahme des Al-Signals mit dem Anstieg des E' -Signals korreliert (vergleiche Abbildung 3.9). Ebenso könnten bei der Bleichkurve des natürlichen Al-Signals in dem optisch nullgestellten Quarz HDS 618 (Abbildung 3.8) das Ti- und E' -Zentrum (bzw. O-Fehlstelle) als lichtempfindliche Elektronenfallen in Frage kommen.

Diese Argumentation trifft aber für fast alle in dieser Arbeit untersuchten thermisch nullgestellten Quarzproben nicht zu. Bis auf zwei Ausnahmen sind die natürlichen Ti- und E' -Signale nicht nachweisbar, oder liegen nahe der Nachweisgrenze. Trotzdem weist das Al-Zentrum eine ähnliche Lichtempfindlichkeit und ein ähnliches Ausheizverhalten (Abbildung 3.10) wie in den optisch nullgestellten Proben auf. Die thermischen und optischen Eigenschaften des Al-Zentrums werden in dieser Probenart also durch eine oder mehrere unbekannte, mit ESR bisher nicht gemessene, Elektronenfalle(n) bestimmt. Möglicherweise handelt es sich hierbei um einen diamagnetischen Defekt. Ergänzende Untersuchungen der Thermolumineszenz, in der potenziell alle Fallenarten involviert sind, könnten hier weitere Aufschlüsse liefern.

Es sei angemerkt, dass auch in Quarzen, die E' - und Ti-Signale aufweisen, die angeführten Korrelationen nicht immer stimmig sind (*Toyoda & Ikeya, 1991b*). Zumindest kann die Stabilisierung der Elektronen, deren komplementäre Löcher am Al-Zentrum eingefangen werden, nicht am E' -Zentrum erfolgen, da keine Sensitivitätsänderung des Al-Signals nach Erhitzen beobachtet wurde (Abbildung 3.11), die O-Fehlstelle in dem Temperaturbereich aber signifikant ausheilt.

Kapitel 4

Vergleichende ESR- und TL-Untersuchungen

Potenziell könnten in der ESR und der Thermolumineszenz (TL) vom Quarz dieselben Fallen und Rekombinationszentren involviert sein. Korrelationen zwischen beiden Methoden würden helfen, sowohl physikalische Modelle der Lumineszenz als auch datierungsrelevante Eigenschaften der ESR-Zentren besser zu verstehen. Insbesondere für die Datierung mit dem Al-Zentrum könnte eine Identifikation als Rekombinationszentrum im Lumineszenz-Prozess einen entscheidenden Vorteil bringen. Da die Bestimmung der thermischen Stabilität der beteiligten Elektronenfallen in der TL einfacher und mit wesentlich geringerem experimentellen Aufwand durchzuführen ist als in der ESR, könnte die Stabilität des Al-Zentrums über die Lumineszenz geprüft werden.

Im ersten Teil dieses Kapitels werden systematische Vergleichsmessungen von ESR und TL an einer optisch nullgestellten Probe vorgestellt. Ziel ist es zu prüfen, ob die ESR die Punktdefekte identifizieren kann, die für die blaue Emission (460-500 nm) verantwortlich sind. Diese Emission zeigt bei hohen Dosen ein außergewöhnliches Verhalten, was den Anstoß für die vorliegende Vergleichsstudie bildete (*Rieser et al.*, 1999a). Im zweiten Teil werden Vergleiche an verschiedenen thermisch nullgestellten Quarzproben durchgeführt. Dafür werden die verschiedenen Proben bezüglich ihrer Lumineszenz-Emissionen spektral charakterisiert. Mögliche Korrelationen zwischen ESR und TL werden in der abschließenden Diskussion erörtert.

4.1 Das Phänomen der Lumineszenz

Die Thermolumineszenz wurde als Datierungsmethode in Kapitel 2.3 vorgestellt. Für die quantitative Beschreibung der TL und komplexer Modelle im Festkörper gibt es eine Reihe exzellenter Arbeiten (beispielsweise *McKeever & Chen*, 1997 und *McKeever*, 1985). Für das Verständnis dieses Kapitels ist eine qualitative Beschreibung ausreichend.

Bei einer TL-Messung wird die Temperatur linear mit der Zeit erhöht. Während des Aufheizens ist die Intensität der TL $I(t)$ zu jedem Zeitpunkt proportional zur Rekombinati-

onsrate von Löchern und Elektronen am Rekombinationszentrum. Ist N_h die Konzentration der eingefangenen Löcher, dann ist:

$$I(t) = -\frac{dN_h}{dt} \quad (4.1)$$

Nimmt die Temperatur zu, so steigt die Wahrscheinlichkeit der thermischen Freisetzung von Elektronen aus den Fallen (Boltzmann-Faktor). Dadurch steigt die Rekombinationsrate und die Intensität der Thermolumineszenz nimmt zu. Mit fortschreitender Entleerung der Fallen sinkt die Rekombinationsrate und dementsprechend die TL-Intensität. Trägt man die Intensität über der Temperatur auf, erhält man damit einen charakteristischen TL-Peak (Abbildung 4.1). Die Peaktemperatur ist charakteristisch für die beteiligte(n) Elektronenfalle(n), die Wellenlänge der Emission charakteristisch für das Rekombinationszentrum.

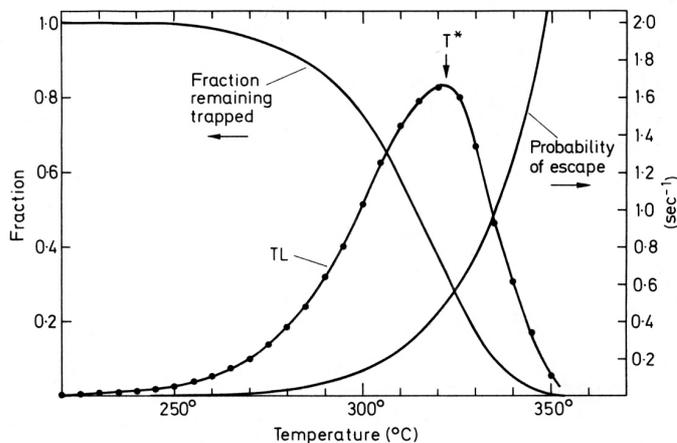


Abb. 4.1: Entstehung einer TL-Leuchtkurve. Die TL-Intensität ist proportional zur Rekombinationsrate, die bei Kinetik 1. Ordnung gleich der Freisetzungsrate der Elektronen aus den Fallen ist. Diese ist gegeben durch das Produkt aus Freisetzungswahrscheinlichkeit und Anzahl an noch vorhandenen Elektronen in den Fallen. Die Gegenläufigkeit beider Faktoren mit der Temperatur erzeugt die Form der Leuchtkurve (aus Aitken (1985)).

Die Messapparatur besteht im Wesentlichen aus einem Heiztisch, auf dem die Probe erhitzt wird, und einem Photomultiplier, über den, elektronisch verstärkt, die Lichtemission in Abhängigkeit der Aufheiztemperatur aufgezeichnet wird. Dabei wird die Messung in reiner Stickstoffatmosphäre ausgeführt, um unerwünschte Chemilumineszenz zu unterdrücken (Wagner, 1995). Aus dem Spektrum des emittierten Lichtes werden die interessierenden Spektralbereiche durch Glas- oder Interferenzfilter, welche zwischen Probe und Photomultiplier geschaltet werden, herausgeschnitten. Um die volle Information über Peaktemperaturen und Emissionswellenlängen zu erhalten, können TL-Spektrometer eingesetzt werden, die eine spektrale Lumineszenzaufzeichnung durch Verwendung von Monochromatoren und CCD-Kameras ermöglichen (Rieser et al., 1999b).

Quarz zeigt in der TL bei manchen Emissionen eine besondere Eigenschaft die „Prädosiseffekt“ genannt wird. Darunter versteht man eine erhöhte Sensitivität für nachfolgende Bestrahlungen nach einer TL-Messung (die einer kurzzeitigen Erhitzung bis 500 °C entspricht). Dabei ist in erster Näherung die Erhöhung der Empfindlichkeit proportional zur vorher erhaltenen Dosis (der „Prä“-Dosis). Für den 110 °C-Peak kann dieser Effekt im Rahmen des von Zimmerman (1971) aufgestellten Modells erklärt werden (Abbildung 4.2). Nach diesem Modell existieren zwei Elektronen-Fallen, von denen die eine (T) dem 110 °C-Peak entspricht, und die zweite zur Herstellung der Ladungsneutralität benötigt wird. Darüber hinaus existieren

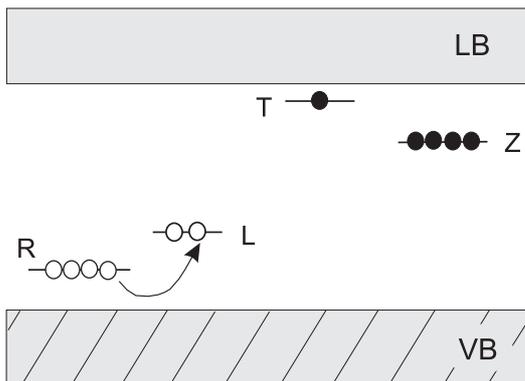


Abb. 4.2: Modell von *Zimmerman* (1971) zur Erklärung des Prädosiseffekts in Quarz. R bezeichnet die Reservoir-Zentren, L die an der 110 °C Emission beteiligten Loch-Zentren, T die thermisch instabile 110 °C Elektronenfalle, Z eine tiefe Falle.

zwei Loch-Fallen, welche als Rekombinationszentren fungieren. L ist dabei das lumineszierende Rekombinationszentrum. Löcher, die in R gefangen wurden, werden „Reservoir-Zentren“ genannt. Weiterhin geht man davon aus, dass der Wirkungsquerschnitt für Locheinfang bei R sehr viel größer als bei L ist. Die Anzahl der in R eingefangenen Löcher ist demnach proportional zur vorher erhaltenen Dosis. Bestrahlung mit einer geringen Test-Dosis (0,01 - 0,1 Gy) führt zur Füllung der Falle T mit wenigen Elektronen und mit Löchern in L. Bei dem Aufheizen bis über 110 °C wird nur eine geringe Lumineszenz-Intensität gemessen. Eine Erhöhung der Temperatur bis auf 500 °C transferiert Löcher aus dem Reservoir R über das Valenzband nach L. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur existiert nun in L eine wesentlich erhöhte Loch-Dichte, die von der Anzahl an Löchern in R und damit der Prädosis abhängt. Bestrahlt man nun mit derselben geringen Test-Dosis und macht erneut eine Messung bis über 110 °C, so wird man eine erhöhte Lumineszenz-Intensität feststellen, die von der Prädosis abhängt. Der Prädosiseffekt wird im Quarz auch bei stabileren Peaks bei höheren Temperaturen beobachtet. Entsprechende quantitative Modelle, wie für den 110 °C Peak, gibt es aber nicht.

4.2 Thermolumineszenz von Quarz

Quarz zeigt eine Vielzahl von Lumineszenz-Emissionen. Ähnlich wie die Bedingungen beim Kristallwachstum den Einbau von Spurenelementen und die Ausprägung der Fremdatom-ESR-Zentren steuern, sind die Lumineszenz-Eigenschaften abhängig von der Herkunft, dem Wachstum und der thermischen Geschichte des Kristalls. *Rink et al.* (1993) untersuchten die TL-Spektren von Quarzen unterschiedlicher geologischer Herkunft und kamen zu dem Schluss, dass Quarze aus sauren Vulkaniten eine intensive rote (630 nm) Emission zeigen, eine breite Emission bei 560–580 nm (gelb) ausschließlich in hydrothermalemalem Quarz auftritt, violette (420–435 nm) und UV (380 nm) Emissionen nur in vulkanischen und granitischen Quarzen zu beobachten sind, während Quarze aus Li-reichen Pegmatiten eine intensive blaue (470 nm) Emission aufweisen.

Zur TL-Datierung werden hauptsächlich drei Emissionsbänder verwendet, bei 360–440 nm (UV-violett), 460–500 nm (blau-grün) und 600–650 nm (rot) (*Krbetschek et al.*, 1997). Es gibt Hinweise, dass die einzelnen Emissionsbänder wiederum Summensignale verschiedener engerer

Emissionen sein können (ebd.). Da die Leuchtkurve Resultat eines dynamischen Prozesses ist, hängt die Temperatur des Maximums von der Heizrate ab. Diese variiert in veröffentlichten TL-Studien zwischen 1-10 °C/s. Die im Folgenden genannten Peaktemperaturen sind deshalb einer gewissen Schwankungsbreite unterliegende Richtwertangaben.

Die Emission bei 360–440 nm wird von *Yang & McKeever* (1990) der Rekombination an einem $[\text{H}_3\text{O}_4]^0$ -Zentrum zugeschrieben. Dies fußt auf Untersuchungen des 110 °C-TL-Peaks beim Prädosiseffekt. Als Elektronenfaller wird bei diesem Peak das $[\text{GeO}_4]^-$ -Zentrum identifiziert. *Martini et al.* (1995) finden dagegen Hinweise, dass das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum das Rekombinationszentrum für die UV-Emission darstellt. Der stabile 305–325 °C-Peak dieser Emission ist leicht bleichbar, auch mit Licht ohne UV-Anteil und wird deshalb am häufigsten zur Datierung optisch nullgestellter Sedimente verwendet (*Kuhn*, 2000).

Die Emission bei 470–500 nm wird ebenfalls beim 110 °C-TL-Peak beobachtet. Nach *McKeever* (1991) und *McKeever et al.* (1985) ist das Rekombinationszentrum das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum, die Elektronenfaller wiederum das $[\text{GeO}_4]^-$ -Zentrum. *Rink et al.* (1993) schlagen für den 230 °C-TL-Peak dasselbe Rekombinationszentrum vor, als Falle vermuten die Autoren das $[\text{GeO}_4/\text{M}^+]^0$ -Zentrum. Im natürlichen TL-Spektrum erscheint bei diesem Wellenlängenband normalerweise ein Peak bei 375 °C. In einigen Fällen wurden auch Peaks bei 260–280 °C und über 450 °C beobachtet (*Franklin et al.*, 1995). Die blaue Emission braucht Licht mit einer Wellenlänge unter 400 nm, um optisch rückgestellt zu werden und zeigt ein unbleichbares Restsignal. Nach *Krbetschek et al.* (1997) liegt die Sättigungsdosis im Bereich von 200–300 Gy.

Die Emission bei 600–650 nm wird oft als ein Charakteristikum von vulkanischen Quarzen beschrieben. Bis jetzt gibt es keinen klaren Zusammenhang zwischen der roten Emission und bestimmten Gitterdefekten. Die Sättigungsdosis ist sehr hoch (über 10 kGy); da eine ebenfalls hohe thermische Stabilität beobachtet wird, könnte die rote Emission zur Datierung im Bereich bis zu 1 Ma verwendet werden (*Miallier et al.*, 1994b, *Miallier et al.*, 1994a und *Miallier et al.*, 1991). Das rote Emissionsband ist sehr schwer bleichbar und zeigt ein hohes Restsignal. *Scholefield & Prescott* (1999) finden bei australischen Quarzen aber auch Proben, die eine schnell bleichbare Komponente aufweisen.

4.3 Untersuchungen an gebleichtem Quarz

4.3.1 TL-Spektren

Die folgenden spektralen TL-Messungen wurden von U. Rieser an dem von ihm und J. Harberman an der Forschungsstelle Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften entwickelten Spektrometer durchgeführt. Sie zeigen sehr illustrativ die Entwicklung der Lumineszenz-Emissionen bei hohen Dosen. Da diese Ergebnisse die vergleichende ESR/TL-Studie anregten, sollen sie hier dargestellt werden (*Rieser et al.*, 1999a). Als Untersuchungsmaterial diente eine optisch nullgestellte Quarzprobe (LC3). Abbildung 4.3 zeigt das TL-Spektrum der natürlichen (=unbestrahlten) Probe als dreidimensionalen Oberflächenplot.

Die TL-Intensität (counts) wird dabei auf der z-Achse, die Temperatur und die Emissionswellenlänge auf der x- und y-Achse abgetragen. Ein Schnitt, der parallel zur Temperaturachse durch eine bestimmte Wellenlänge verläuft, würde damit eine „normale“ TL-Leuchtkurve (Abbildung 4.1) liefern.

Das TL-Spektrum des natürlichen Aliquots wird dominiert durch die rote Emission. UV- und blaue Emission bilden ein kontinuierliches Band, in dem einzelne Peakstrukturen kaum zu erkennen sind. Bei ca. 1000 Gy additiver Dosis ist die blaue Emission aufgrund des Signalwachstums als eigenständiger Peak zu erkennen und weist eine ähnliche Intensität wie die ebenfalls gewachsene rote Emission auf (Abbildung 4.4, oben). Die UV-Emission ist bereits in Sättigung. Bei ca. 2000 Gy ist die rote Emission ebenfalls in Sättigung (Abbildung 4.4, unten), während die blaue Emission weiter an Intensität gewinnt. Bei 10 kGy (Abbildung 4.5, oben) wird das gesamte Spektrum durch die blaue Emission dominiert, die einen beträchtlichen Signalzuwachs aufweist (1400 counts im Vergleich zu 200 counts bei 2kGy). Das Signalwachstum ist auch noch bei dem mit 20 kGy bestrahlten Aliquot zu beobachten (Abbildung 4.5, unten), die rote Emission ist als eigenständiges Signal nicht mehr zu erkennen.

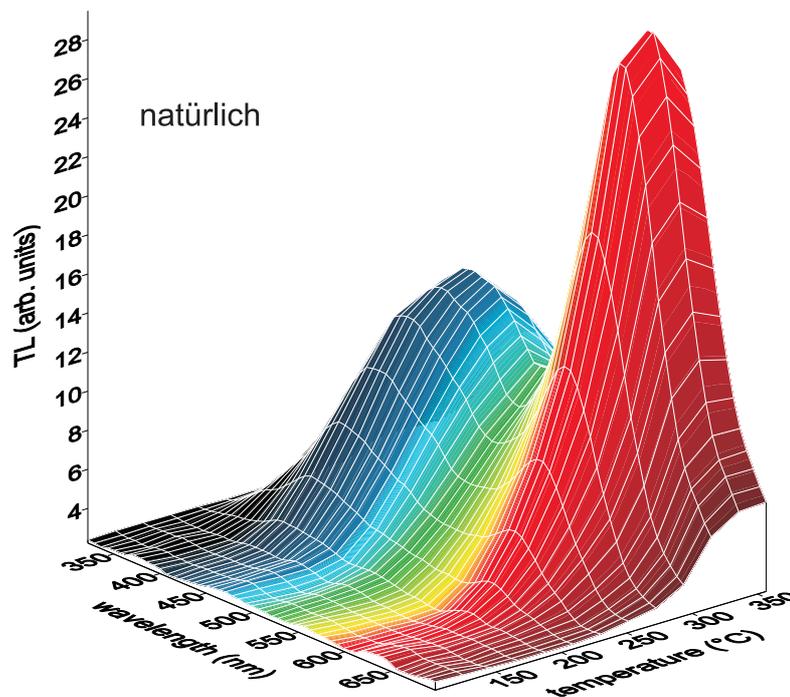


Abb. 4.3: TL-Spektrum des natürlichen Aliquots der Probe LC3.

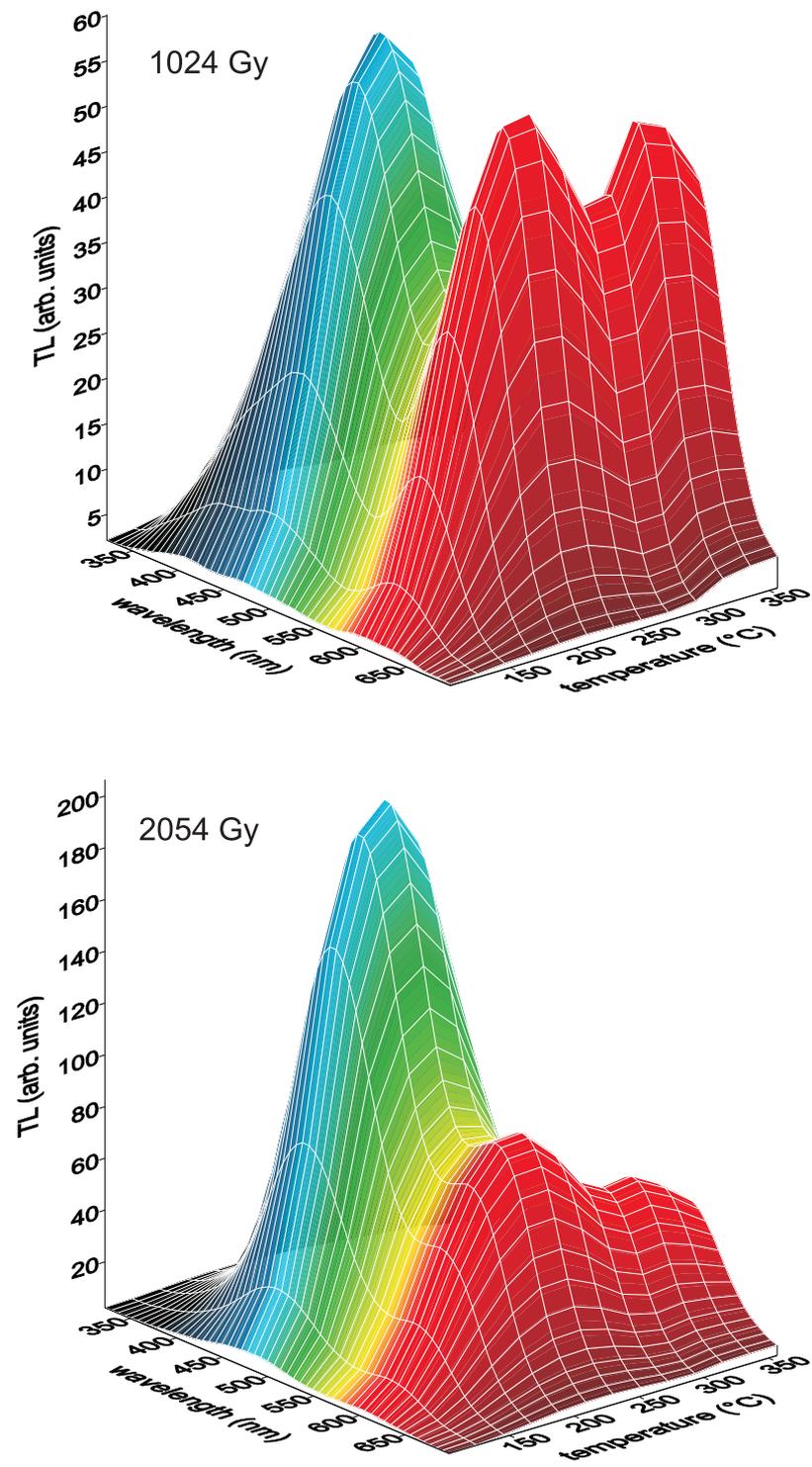


Abb. 4.4: TL-Spektrum des mit 1024 Gy und mit 2054 Gy bestrahlten Aliquots der Probe LC3.

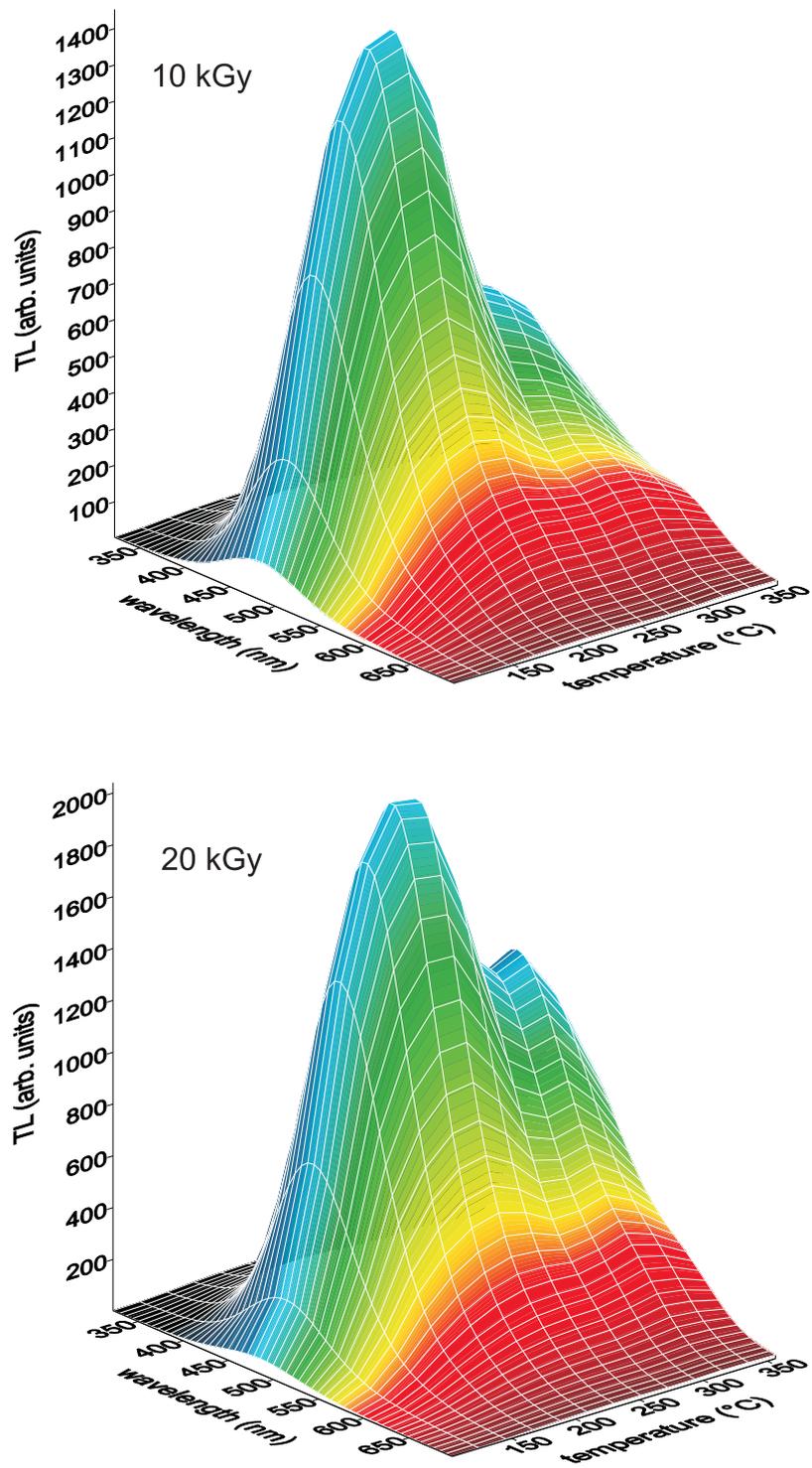


Abb. 4.5: TL-Spektrum des mit 10 kGy und mit 20 kGy bestrahlten Aliquots der Probe LC3.

Die blaue Emission zeigt folglich ein ungewöhnliches Signalverhalten mit der Dosis, nämlich eine Zunahme der Strahlungssensitivität oberhalb 2000 Gy und keine Sättigungserscheinungen selbst bei 20 kGy. Im Gegensatz dazu und im Gegensatz zu bisherigen Vorstellungen, sättigt die rote Emission bereits bei 2000 Gy. Ein scheinbares Signalwachstum bei höheren Dosen wird, wie bei der UV-Emission, durch ein Hineinwachsen der dominierenden blauen Emission in den roten Spektralbereich verursacht.

Aus den spektralen Messungen ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Wie sieht die Form der Dosisaufbaukurve für die blaue Emission bei hohen Dosen aus?
- Bei welcher Dosis geht das Signal in Sättigung, wie hoch ist damit die theoretische Datierungsobergrenze?
- Tritt der bei niedrigen Dosen beobachtete Prädosiseffekt auch im höheren Dosisbereich auf?
- In welcher Beziehung stehen die Wachstumskurven der ESR-Zentren in Quarz mit dem Signalwachstum der blauen Emission? Inwiefern können dadurch die an der Lumineszenz beteiligten Gitterdefekte identifiziert werden?

4.3.2 Konzeption des Experiments

Als Untersuchungsmaterial wurde eine optisch nullgestellte Quarzprobe aus den nordischen Vereisungsgebieten Deutschlands gewählt (NN 3), mit einem vermuteten Alter über 200 ka. Bei einer TL-Datierung im UV-Spektralbereich war das Signal nahe der Sättigung (persönliche Mitteilung P. Karelin). Abbildung 4.6 zeigt schematisch den Ablauf der Untersuchungen. Als maximale Bestrahlungsdosis wurde 43 kGy gewählt. Um möglichst präzise erfassen zu können, welche ESR-Zentren inwieweit an der TL beteiligt sind, wurde vor und nach einer TL-Messung jeweils eine ESR-Messung durchgeführt. Wegen der größeren Mengen, die in der ESR im Vergleich zur TL benötigt werden (50-100 mg statt 2-5 mg), wurden für die ESR die Quarzkörner lose auf den Heiztisch eines TL-Messgerätes aufgebracht und anschließend wie bei einer TL-Messung bis zur Maximaltemperatur erhitzt, ohne dass dabei die Lumineszenz tatsächlich gemessen wurde („Blindmessung“). Dies hatte den Vorteil, dass wesentlich größere Probenmengen als bei einer eigentlichen TL-Messung aufgeheizt werden konnten, so dass nach drei bis vier, statt sonst 10-20 Durchläufen die erforderliche Menge bearbeitet war. Um die Anzahl der wesentlich zeitintensiveren ESR-Messungen zu begrenzen, wurde auf eine hochaufgelöste Dosisaufbaukurve verzichtet und das prinzipielle Signalwachstum mit vier Dosispunkten im Bereich unter 2000 Gy und fünf Dosispunkten im Hoch-Dosis-Bereich untersucht. Die Test-Dosis mit anschließender Messung dient der Untersuchung des Prädosiseffektes. Angesichts der hohen Bestrahlungsdosen wurde die Test-Dosis entsprechend vergrößert und auf 50 Gy festgelegt.

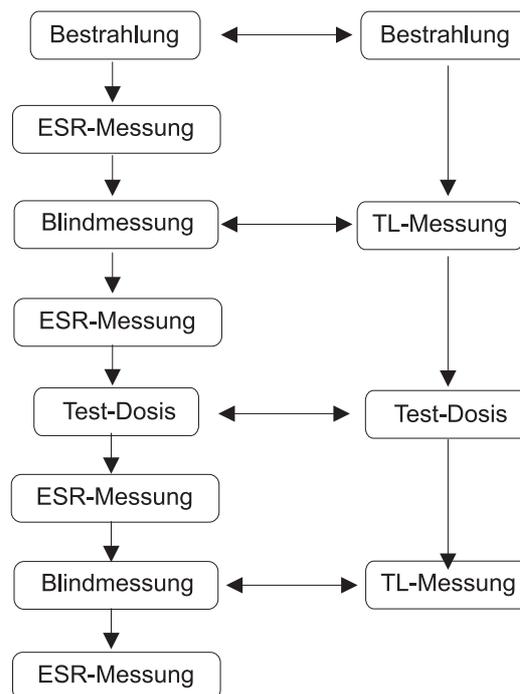


Abb. 4.6: Schematischer Ablauf der vergleichenden Untersuchungen an der Quarzprobe NN 3. Doppelpfeile markieren identische Schritte.

4.3.3 Ergebnisse der TL-Messungen

Die TL-Messungen wurden von B. Mauz durchgeführt. Die maximale Temperatur betrug 450°C , die Heizrate 3°C/s . Als Filter wurde ein Interferenzfilter mit einer Zentralwellenlänge von 491 nm und einer typischen Halbwertsbreite von 20 nm in Kombination mit einem Glasfilter BG 39, der den roten Spektralbereich abtrennt, und einem Neutralfilter NG 6, zum Schutz des Photomultipliers vor zu hohen Zählraten, eingesetzt. Bei der Auswertung der ersten TL-Messung wurde über einen Temperaturbereich von $350\text{--}380^{\circ}\text{C}$, bei der Auswertung der zweiten TL-Messung (Prädosiseffekt) über einen Temperaturbereich von $340\text{--}400^{\circ}\text{C}$ integriert. Die Ergebnisse der TL-Messungen sind in Abbildung 4.7 dargestellt.

Bis 4000 Gy additiver Dosis ist die blaue Emission in Sättigung, ein Ergebnis, welches angesichts des Alters der Probe, den bisherigen Erwartungen entspricht (Sättigungsdosis bei $200\text{--}300\text{ Gy}$, *Krbetschek et al.*, 1997). Oberhalb dieser Dosis ergibt sich aber in Übereinstimmung mit den Messungen der Spektren eine Art zweites Wachstum. Der Signalverlauf ähnelt dabei einem exponentiell sättigenden Wachstum, Sättigung wird bei 24 kGy erreicht. Das untere Bild von Abbildung 4.7 zeigt, dass auch im höheren Dosisbereich ein signifikanter Prädosiseffekt auftritt: Nach Bestrahlung aller Aliquots mit 50 Gy kann die ursprüngliche Wachstumskurve bei einer erneuten Messung qualitativ wieder hergestellt werden. Der 375°C -Peak der blauen Emission zeigt also nach thermischer Aktivierung eine Sensitivitätssteigerung für die nachfolgende Bestrahlung, die proportional zur vorher erhaltenen Dosis ist.

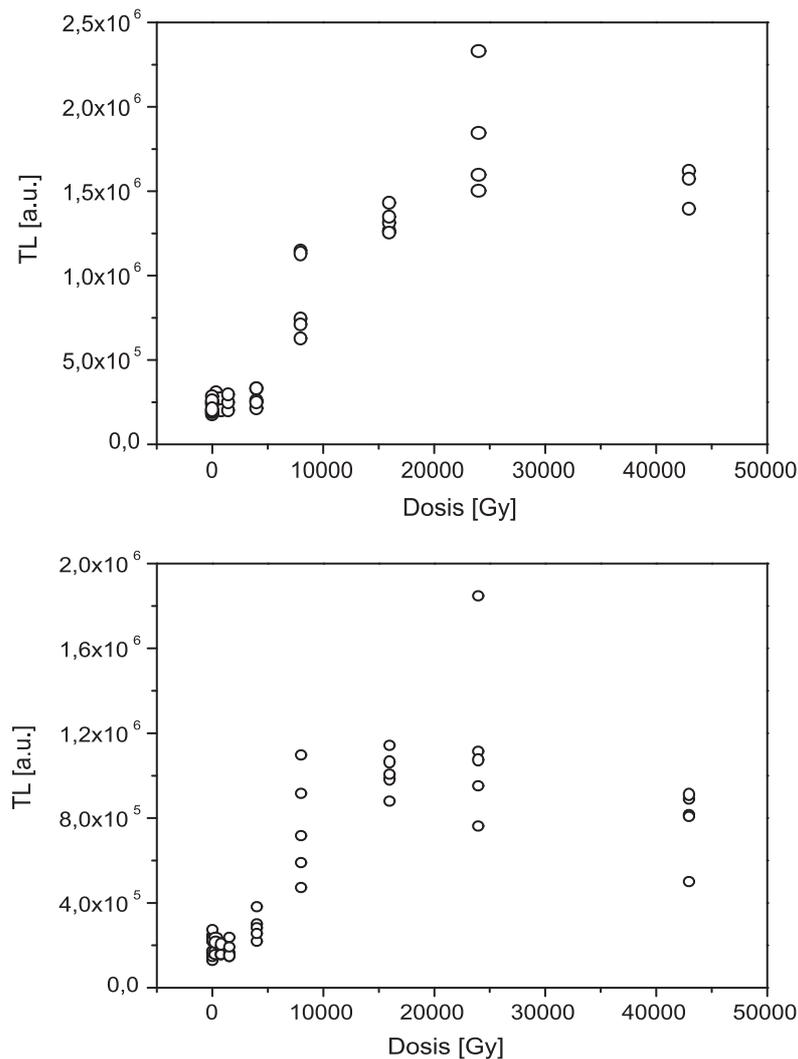


Abb. 4.7: Dosisaufbaukurve des 375 °C–Peaks der blauen Emission in der optisch nullgestellten Quarzprobe NN 3. Bis 4000 Gy ist das Signal in Sättigung. Bei höheren Dosen ergibt sich ein Wiederanstieg des Signals, welches bei 24 kGy erneut in Sättigung geht. Pro Dosispunkt werden mehrere Scheibchen (in der Regel 5-8) mit ca. 3 mg Material belegt und gemessen. Dadurch erhält man mehrere Datenpunkte pro Dosis (nähere Erläuterungen in *Kuhn* (2000)).

4.3.4 Ergebnisse der ESR-Messungen

Abbildung 4.8 zeigt die Entwicklung der verschiedenen ESR-Zentren mit der Bestrahlungsdosis, dabei zeigt sich das in Kapitel 3 erläuterte Bild. Das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum wächst bis zur höchsten Dosis von 43 kGy mit der Bestrahlung, wobei ein initialer steilerer Anstieg bis 4000 Gy oberhalb dieser Dosis in einen flacheren Anstieg (geringere Sensitivität) übergeht. Die Anzahl der $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentren nimmt bis 8000 Gy additiver Dosis zu, bei höheren Dosen werden beide Zentren-Typen radiogen wieder reduziert. Ähnlich verhält sich das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum, die Dosis maximaler Intensität beträgt 4000 Gy, während es bei 43 kGy unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_C^0$ -Zentrum zeigt exponentiell

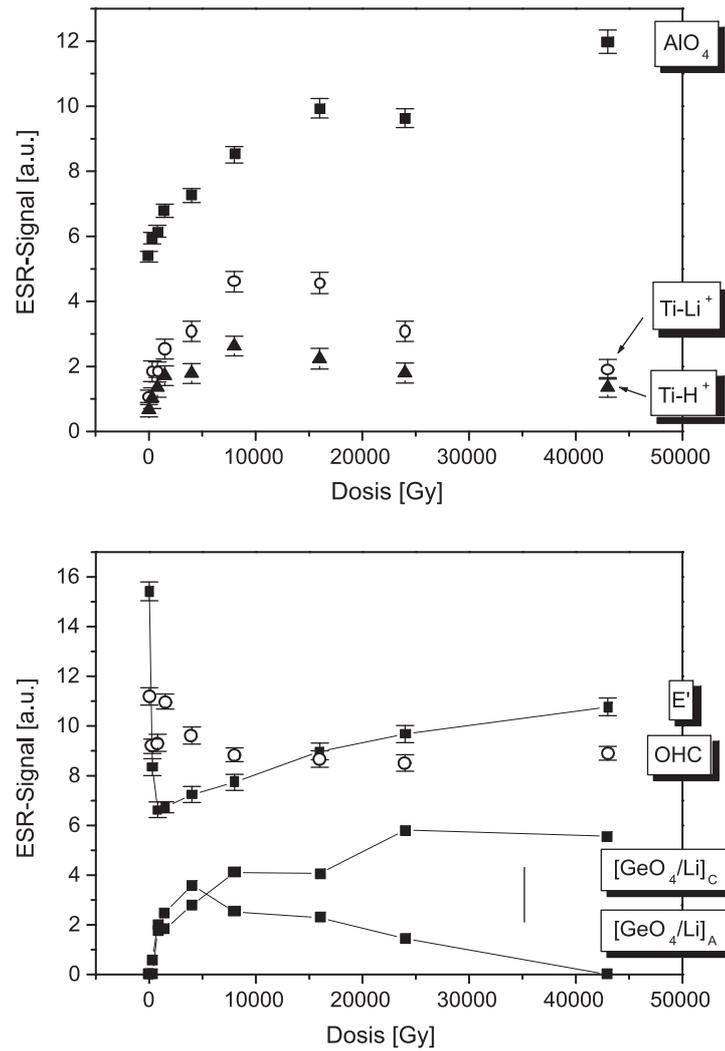


Abb. 4.8: Dosisaufbaukurven der verschiedenen ESR-Zentren in der Quarzprobe NN 3. Die zugrunde liegenden Mechanismen und Modelle für das jeweilige Signalverhalten wurden in Kapitel 3 ausführlich erläutert.

sättigendes Wachstum und erreicht Sättigung bei 24 kGy (vergleiche Abbildung 3.1). Das OHC weist keine systematische Änderung durch die Bestrahlung auf. Das E'_1 -Zentrum fällt bis 1000 Gy stark mit der Dosis ab, um danach ähnlich dem Al-Zentrum bis zur höchsten Dosis anzusteigen. Wie in Kapitel 3.1.4 ausgeführt, könnte hier bei den höheren Dosen eine O-Fehlstellen-Produktion stattfinden.

Aufgrund der Signalabnahme im höheren Dosisbereich können die Ti-Zentren und das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum als Elektronenfallen für die blaue Emission bereits ausgeschlossen werden. Das OHC kommt als Rekombinationszentrum aufgrund der fehlenden Sensitivität für γ -Bestrahlung ebenfalls nicht in Frage.

Die Konzentration der Ti- und Ge-Zentren war in den bestrahlten Aliquots sehr gering (Signalfehler durch Rauschen von 10–30%). Nach der ersten TL-Messung und den anschlie-

ßenden Untersuchungsschritten konnte deshalb keines der Zentren mehr nachgewiesen werden.

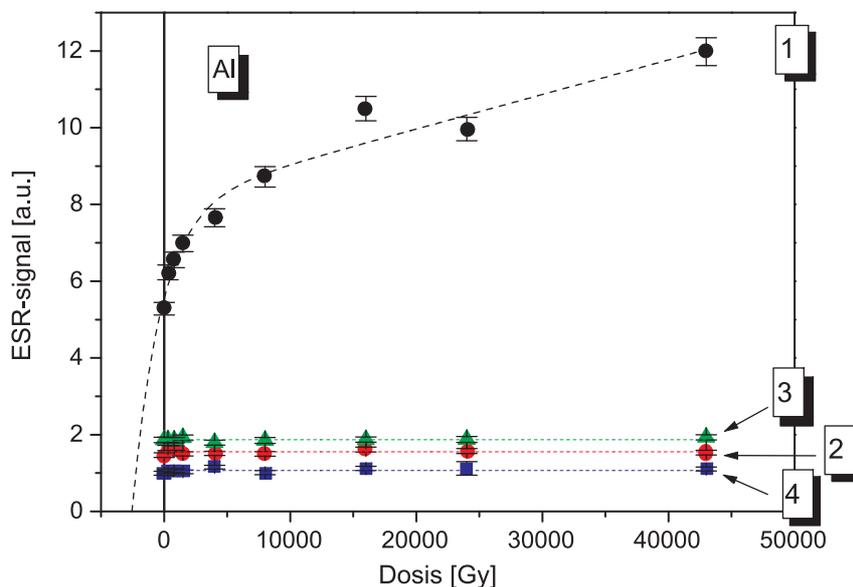


Abb. 4.9: Signalverhalten des Al-Zentrums bei den verschiedenen Untersuchungsschritten. Es bezeichnet: (1) nach der Bestrahlung, (2) nach der 1. TL-Messung, (3) nach Bestrahlung mit der Test-Dosis und (4) nach der zweiten TL-Messung. Der Signalverlauf nach der Bestrahlung folgt in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kapitel 3 einer doppelt exponentiell sättigenden Wachstumsfunktion.

Bei der ersten TL-Messung werden 70–90% der $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentren „verbraucht“ (Abbildung 4.9, Nr. (2)); an die ursprüngliche Bestrahlungskurve wurde die doppelt-exponentielle Sättigungsfunktion 3.8 angepasst). Die starke Abnahme ist ein Indiz, dass das Al-Zentrum an der Lumineszenz beteiligt sein kann. Auffällig ist, dass durch die TL-Messung die Dosis-Information der einzelnen Aliquots fast vollständig verloren geht, im Rahmen der Fehler unterscheiden sich die Intensitäten nach der TL-Messung nicht mehr signifikant. Durch die anschließende Test-Bestrahlung ergibt sich ein geringer, identischer Signalzuwachs für alle Aliquots (Nr. (3)), der durch die zweite TL-Messung (Nr. (4)) über das Intensitäts-Niveau vor der Bestrahlung (Nr. (2)) hinaus reduziert wird. Das $[\text{AlO}_4]^{0-}$ -Zentrum zeigt also *keinen* Prädosiseffekt.

Die Anzahl der E_1' -Zentren nimmt durch die erste TL-Messung um mehr als einen Faktor zwei zu (Abbildung 4.10, (2)). Nach den in Kapitel 3.3 dargestellten Mechanismen lässt sich dies durch die thermische Freisetzung von leichter gebundenen Elektronen aus zweifach besetzten O-Fehlstellen erklären, wodurch E' -Zentren entstehen. Durch das nur kurzzeitige (2,2 min) lineare Aufheizen auf 450 °C ist die effektive Temperatureinwirkung nicht groß genug, um die stärker gebundenen Elektronen aus den E_1' -Zentren selber zu entfernen. Die Bestrahlung mit der Test-Dosis (3) führt wie die anschließende zweite TL-Messung (4) zu einer geringfügigen Reduktion der E_1' -Zentren. Das Signal zeigt folglich ebenfalls keinen Prädosiseffekt.

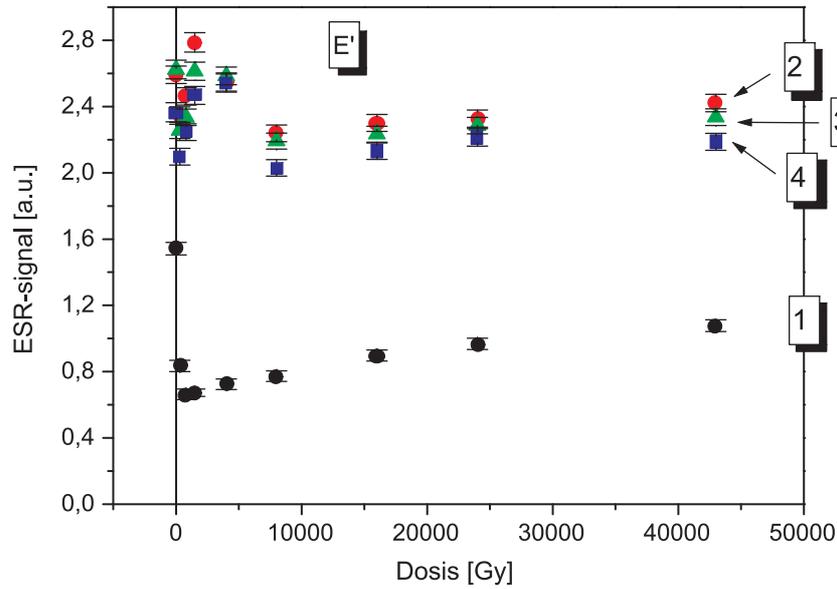


Abb. 4.10: Signalverhalten des E_1' -Zentrums bei den verschiedenen Untersuchungsschritten. Die Bezeichnung der Nummern ist in Abbildung 4.9 erläutert.

Das Verhalten des Al-Zentrums nach der ersten TL-Messung bedarf einer Erklärung. Nach neueren Erkenntnissen zerfällt das Al-Zentrum bei isothermen Heizexperimenten (konstante Temperatur) nach Kinetik zweiter Ordnung (Toyoda & Ikeya, 1994a, Toyoda & Ikeya, 1991b und Walther, 1995), frühere Arbeiten gehen dagegen von Kinetik erster Ordnung aus (Shimokawa & Imai, 1987 und Imai et al., 1985). Da bei Kinetik zweiter Ordnung die prozentuale Signalabnahme von der Intensität des Ausgangssignal abhängt und umso *höher* ist, je höher das Ausgangssignal ist, könnte damit die Beobachtung zumindest plausibel gemacht werden. Dies kann wie folgt quantitativ nachgeprüft werden: Die zeitliche Änderung der Zentren folgt bei Kinetik zweiter Ordnung dem Gesetz:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N^2. \quad (4.2)$$

λ hängt mit der Temperatur über die Arrhenius-Gleichung zusammen:

$$\lambda = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right). \quad (4.3)$$

Dabei bezeichnet k die Boltzmannkonstante und E_a den energetischen Abstand der an der Rekombination beteiligten Elektronenfälle(n) zum Leitungsband. Da die Temperatur bei der TL-Messung linear mit der konstanten Heizrate β erhöht wird, gilt:

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad \text{und damit} \quad \frac{dT}{dt} = \beta. \quad (4.4)$$

Mit (4.3) und (4.4) kann die Änderung der Al-Zentren durch die TL-Messung berechnet werden:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN}{dT} \beta = -\lambda(T) N^2 \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dN}{N^2} = -\frac{\nu_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT,$$

und

$$\int_{N_0}^N \frac{dy}{y^2} = -\frac{\nu_0}{\beta} \underbrace{\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k\tau}\right) d\tau}_{const.}, \quad (4.5)$$

wobei N_0 die Anzahl der Zentren vor, N die Anzahl der Zentren nach der TL-Messung bezeichnet. Da alle Parameter auf der rechten Seite von Gleichung (4.5) für alle Aliquots identisch sind, ist der gesamte Ausdruck konstant. Somit erhält man folgende Beziehung für die Reduktion der Al-Zentren bei Kinetik zweiter Ordnung:

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = const. \quad (4.6)$$

Bei Kinetik erster Ordnung ändert sich die rechte Seite von Gleichung (4.5) nicht, die linke wird nach Integration zu $\ln \frac{N}{N_0}$, woraus folgt:

$$\frac{N}{N_0} = const. \quad (4.7)$$

Gleichung (4.6) hätte auch direkt aus Gleichung (4.2) ohne die explizite Angabe von $\lambda(T(t))$ abgeleitet werden können. Es muss nur gegeben sein, dass sich λ für alle Aliquots in derselben definierten Art und Weise mit der Zeit ändert. Abbildung 4.11 zeigt, dass die Änderung der Al-

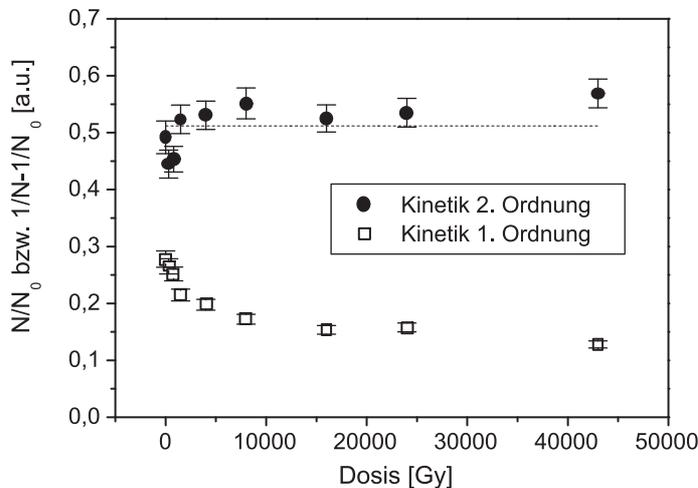


Abb. 4.11: Analyse der Signalreduktion des Al-Zentrums durch die TL-Messung. Das beobachtete Ausheizverhalten könnte näherungsweise durch Kinetik 2. Ordnung erklärt werden. Mit Kinetik 1. Ordnung ist der Datensatz nicht verträglich.

Zentren zumindest näherungsweise durch die Kinetik zweiter Ordnung erklärt werden kann. Die gestrichelte Linie gibt den fehlergewichteten Mittelwert wieder, der normierte χ^2 -Wert liegt bei 2,9. Das zweite und dritte Aliquot weichen hier am stärksten von dem postulierten Zusammenhang (Gleichung (4.6)) ab. Mit Kinetik erster Ordnung kann dagegen das Verhalten nicht erklärt werden, hier zeigt sich eine systematische Abweichung von der erforderlichen Konstanz (Gleichung (4.7)).

Die beobachtete thermische Erniedrigung auf ein identisches Endsignal, unabhängig vom Ausgangszustand, könnte also ein Zufallsprodukt des speziellen Signalverlaufs mit der Dosis in Abbildung 4.9 sein. Ob dies zutrifft oder ob das beobachtete Phänomen auf weiteren

unbekannten Mechanismen beruht, kann erst durch die Analyse weiterer Dosisaufbaukurven mit unterschiedlichen Sättigungsdosen entschieden werden.

Für den Vergleich mit der Thermolumineszenz-Wachstumskurve ist die Änderung der ESR-Zentren durch die TL-Messung entscheidend. Das zeigt Abbildung 4.12 für das Al- und E'_1 -Zentrum. Vergleicht man die Ergebnisse mit Abbildung 4.7, so ergeben sich keine offensichtlichen Korrelationen.

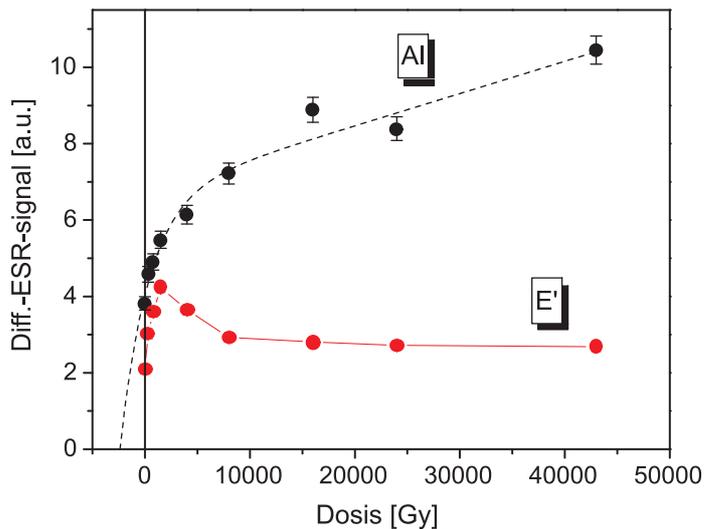


Abb. 4.12: Differenzsignal des Al- und E'_1 -Zentrums in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis. Die Werte wurden durch Subtraktion von (2) von (1) in den Abbildungen 4.9 und 4.10 gewonnen.

4.4 Untersuchungen an erhitztem Quarz

4.4.1 TL-Spektren

Die in dieser Arbeit untersuchten thermisch nullgestellten Quarzproben unterscheiden sich von der optisch nullgestellten Quarzprobe NN3 in einer äußerst bis vernachlässigbar geringen Konzentration an E'_1 - und OHC-Zentren (drei Ausnahmen werden in Kapitel 5 beschrieben). Darüber hinaus sind bis auf zwei Proben die Ti-Zentren an oder unterhalb der Nachweisgrenze. Die unterschiedliche Ausprägung der ESR-Zentren könnte Auswirkungen auf die Lumineszenz-Eigenschaften haben. Insofern sollte untersucht werden, ob bei dieser Probenart in der Lumineszenz ähnliche Effekte wie bei der gebleichten Probe auftreten.

Die folgenden drei Abbildungen zeigen die Entwicklung der blauen Emission in der thermisch nullgestellten Quarzprobe K801 B (Messungen freundlicherweise von T. Schilles durchgeführt). Die Heizrate bei der Messung betrug dabei $5^\circ\text{C}/\text{s}$. Das Spektrum des natürlichen Aliquots (Abbildung 4.13) zeigt im Vergleich zu dem Spektrum des natürlichen Aliquots von NN3 eine einzige dominante blaue Emission bei einer Peaktemperatur von ca. 300°C . Eine rote und eine UV-Emission sind nicht nachweisbar. Ebenso ist ein möglicherweise vorhandener 375°C -Peak so schwach, dass er im erhöhten Messuntergrund des Spektrometers, der durch die Wärmestrahlung bedingt wird, untergeht. Im unteren Teil der Abbildung ist zur Verdeutlichung ein 2-dimensionaler „Konturplot“ dargestellt. Nach 1500 Gy additiver Dosis

ergibt sich ein geringes Wachstum (Abbildung 4.14), welches aber aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit von Spektralmessungen (50–100%) noch nicht signifikant sein muss. Die Peaktemperatur hat sich dabei zu 270 °C verschoben. Der Grund könnte in einer Überlagerung verschiedener Leuchtkurven im Bereich zwischen 250–300 °C liegen, die unterschiedliche Empfindlichkeiten für die Bestrahlung aufweisen, so dass sich die Form des Summensignals mit der Dosis verändern könnte. Anhand des Konturplots ist zu erkennen, dass sich die Emissionsstruktur auch in den höheren Temperaturbereich über 300 °C erstreckt, was auf ein schwaches 350–380 °C-Signal hinweist. Bei 8000 Gy additiver Dosis hat sich das Spektrum gravierend verändert (Abbildung 4.15). Es wird nun dominiert durch das Leuchtkurvenmaximum bei 350 °C (entspricht dem in der Literatur bezeichneten 375 °C-Peak), welches einen sehr großen Signalzuwachs gegenüber dem vorherigen Aliquot aufweist. Der Peak bei 270–300 °C ist nur noch als Schulter auf der ansteigenden Flanke des 350 °C-Peaks auszumachen, was in dem Konturplot gut herauskommt. Bei der höchsten applizierten Dosis von 32 000 Gy ergibt ein mit dem vorhergehenden Aliquot fast identisches Spektrum, weshalb es hier nicht abgebildet ist.

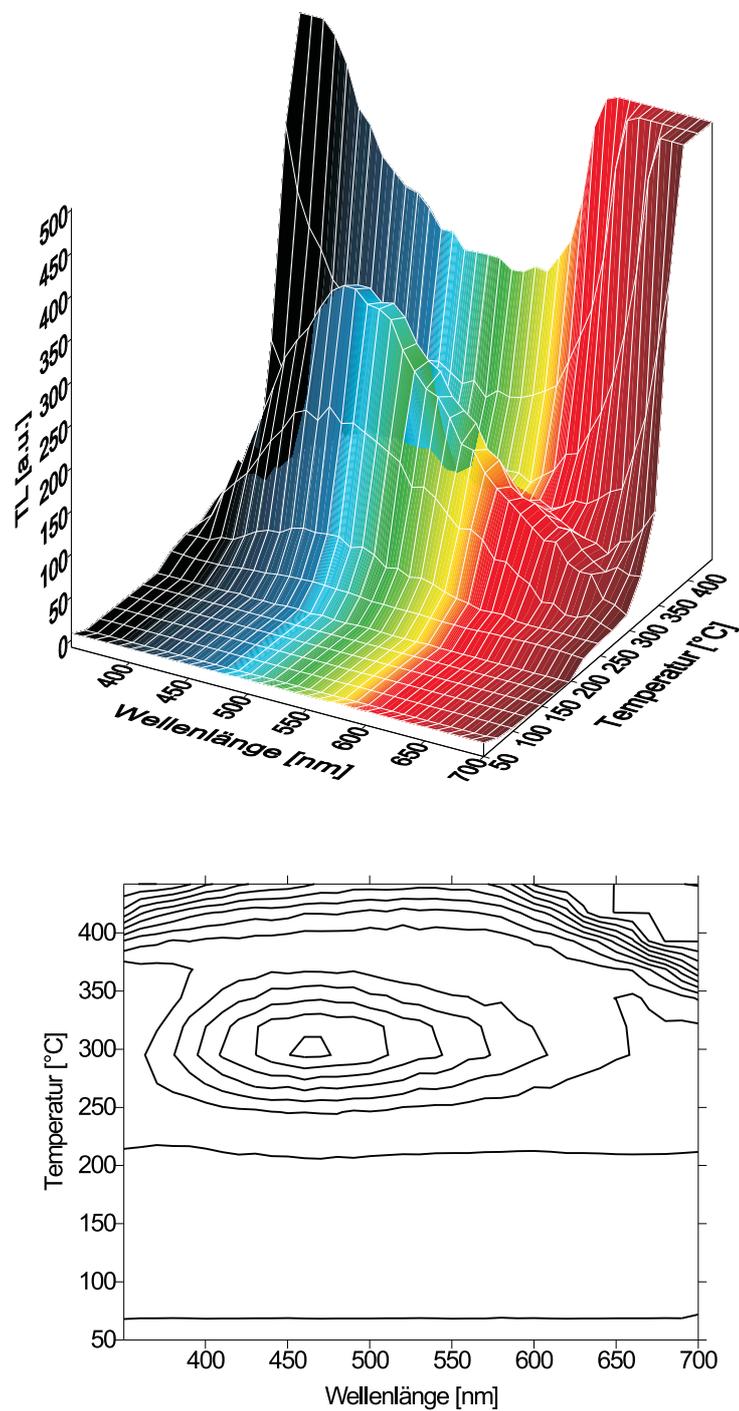


Abb. 4.13: TL-Spektrum des natürlichen Aliquots der Probe K801 B.

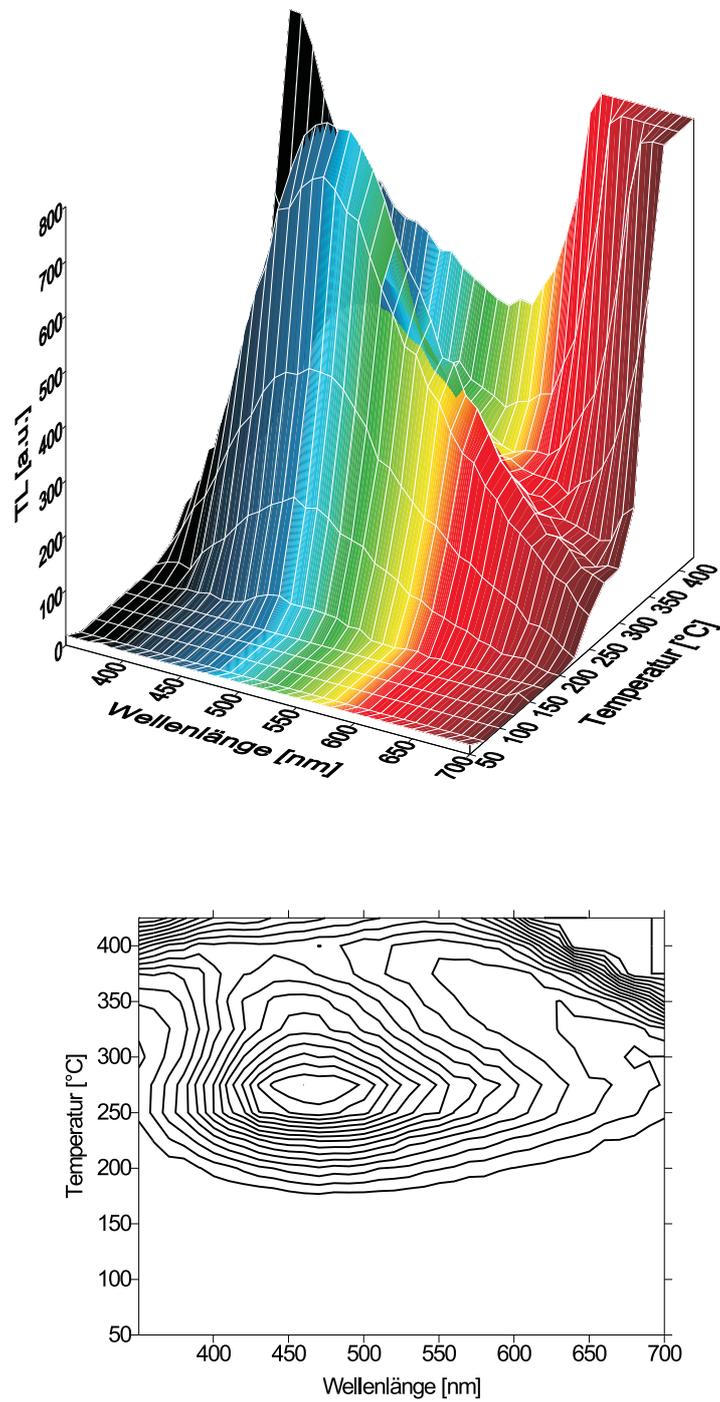


Abb. 4.14: TL-Spektrum des mit 1500 kGy bestrahlten Aliquots der Probe K801 B.

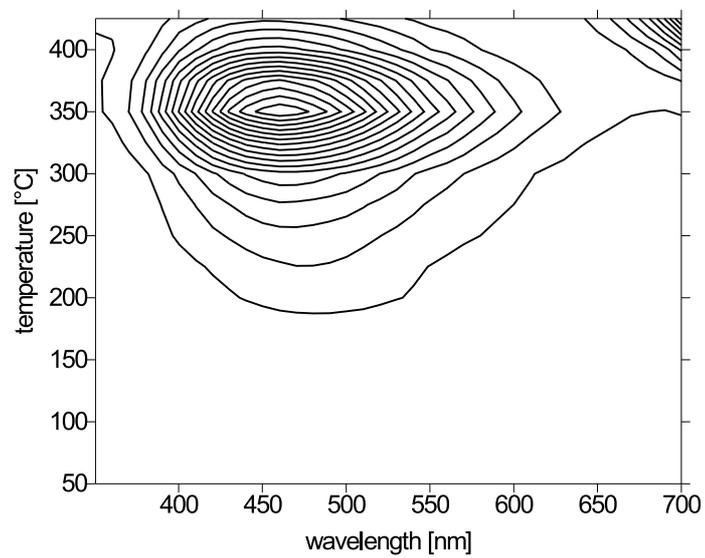
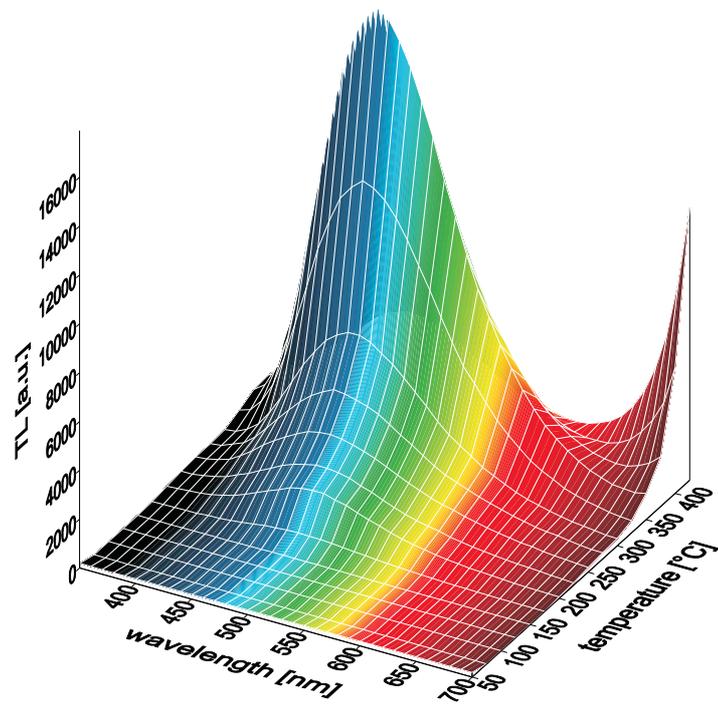


Abb. 4.15: TL-Spektrum des mit 8 kGy bestrahlten Aliquots der Probe K801 B.

4.4.2 TL-Dosisaufbaukurve

Die Form der Dosisaufbaukurve für die blaue Emission in thermisch nullgestelltem Quarz wurde anhand zweier Proben untersucht. Dabei wurde die Wachstumskurve der ersten Probe (K801B), deren TL-Spektren im vorherigen Abschnitt diskutiert wurden, mit geringer Auflösung (7 Dosispunkte) über einen großen Dosisbereich von 32 kGy erstellt. Bei der zweiten Probe (K800) wurde der Signalverlauf bis 4 kGy höher aufgelöst gemessen. Bei Probe K801B wurde mit dem Al-Zentrum eine D_E von 894 ± 60 Gy und ein ESR-Alter von ca. 750 ka bestimmt, bei K800 liegt die D_E mit 181 ± 10 Gy wesentlich niedriger (Details in Kapitel 5).

Als Filter wurde ein Interferenzfilter mit einer Zentralwellenlänge von 461 nm in Kombination mit dem bereits beschriebenen Glasfilter BG 39 eingesetzt. Bei K801B wurden die Zählraten durch einen Neutralfilter auf 13% der ursprünglichen Werte reduziert, bei K800 wurden aufgrund der festgestellten sehr hohen Intensität zusätzlich zwei weitere Neutralfilter mit 50% und 75% Reduktion verwendet. Die maximale Temperatur betrug 450°C , die Heizrate 3°C/s .

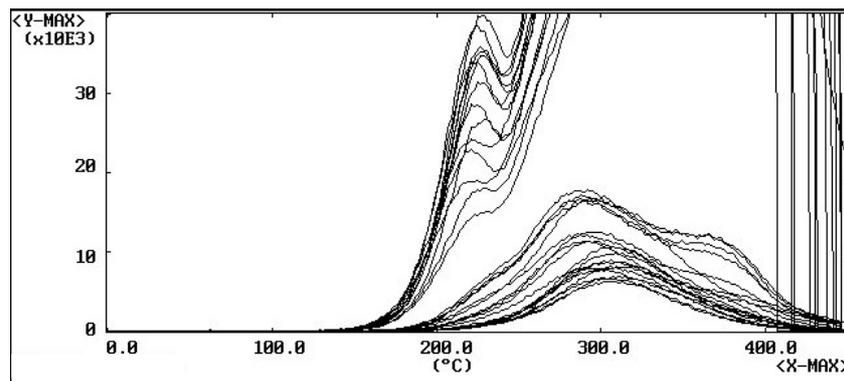


Abb. 4.16: TL-Leuchtkurven für die Probe K801 B.

Abbildung 4.16 zeigt die Leuchtkurven für die Aliquots bis zu einer additiven Dosis von 1500 Gy der Probe K801 B. Bei den natürlichen Aliquots liegt die Peaktemperatur bei 300°C , die Leuchtkurven reichen aber noch in den Temperaturbereich über 400°C hinein. Es ist deshalb wahrscheinlich, dass der 375°C -Peak als schwaches, der abfallenden Flanke des 300°C Peaks aufsitzendes Signal bereits in der natürlichen Probe vorhanden ist und nicht erst bei höheren Dosen „erzeugt“ wird. Zur Auswertung wurde die Intensität über den Temperaturbereich von $330\text{--}400^\circ\text{C}$ integriert. Die zugehörige Dosisaufbaukurve ist in Abbildung 4.17, linke Seite, dargestellt. Aufgrund der großen Intensitätsunterschiede wurde ein doppelt-logarithmischer Maßstab gewählt. Damit in dieser Darstellung das natürliche Aliquot (Dosis = 0) mit aufgenommen werden kann, wurde ihm eine fiktive Dosis von 1 Gy zugeschrieben.

Es ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei der optisch nullgestellten Quarzprobe NN 3. Unterhalb 1000 Gy ist das Signal in Sättigung, bei 8000 Gy ist es aber um zwei Größenordnungen gewachsen. Bei 16 kGy ist erneut Sättigung erreicht (ein noch signifikantes Signalwachstum

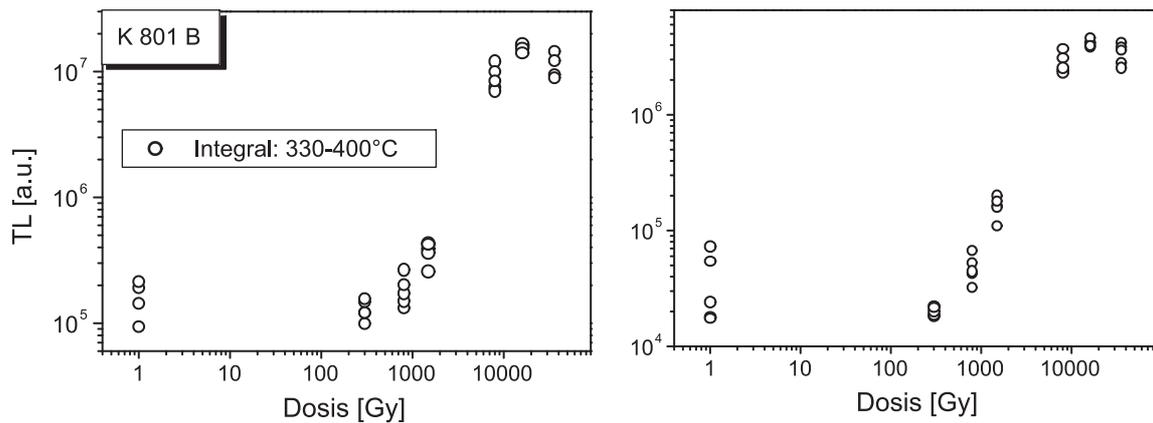


Abb. 4.17: Dosisaufbaukurven der blauen Emission in der thermisch nullgestellten Quarzprobe K801 B. Dem natürlichen Aliquot wurde eine fiktive Dosis von 1 Gy zugeordnet, um es in die doppelt-logarithmische Darstellung mit aufnehmen zu können. Die höheren Dosen betragen 8, 16 und 35,7 kGy. Die rechte Seite der Abbildung zeigt den Prädosiseffekt (Testdosis von 50 Gy).

von 8 auf 16 kGy wird in Abbildung 4.17 durch die logarithmische Darstellung kaschiert; im linearen Maßstab ist es deutlich zu erkennen). Die rechte Seite von Abbildung 4.17 zeigt das Signalverhalten nach der ersten Messung und Bestrahlung mit einer Test-Dosis von 50 Gy. Die blaue Emission zeigt im thermisch nullgestellten Quarz bei hohen Dosen also ebenfalls einen Prädosiseffekt.

Mit der ESR waren in dem natürlichen Aliquot nur das Al-Zentrum, nach Bestrahlung zusätzlich ein schwaches Ge-Zentrum nachweisbar. Die Dosisaufbaukurven beider Zentren folgt dem bereits mehrfach erwähnten Muster (Abbildung 4.18), weiterführende ESR-Messungen, wie sie in Abbildung 4.6 dargestellt sind, konnten noch nicht durchgeführt werden. Festzuhalten ist, dass der Übergang in den Signalabfall beim Ge-Zentrum und in den flacheren Anstieg beim Al-Zentrum früher als bei der optisch nullgestellten Probe NN 3 erfolgt.

An der TL-Wachstumskurve in Abbildung 4.17 kann aufgrund fehlender Datenpunkte die Dosis des Übergangs in das zweite Wachstum nur vermutet werden. Um dies besser zu bestimmen, wurde von der Probe K800 die TL-Wachstumskurve im Dosisbereich unter 5000 Gy in 10 Dosisschritten aufgenommen (Abbildung 4.19). Dabei zeigten spektrale TL-Messungen des natürlichen und mit 2000 Gy bestrahlten Aliquots als stabile Emission nur den 375 °C-Peak der blauen Emission. Anhand der Abbildung kann man gut erkennen, dass die Sensitivitätsänderung bei 1000 Gy einsetzt. Im Gegensatz zu dem optisch nullgestellten Quarz NN 3 erfolgt also der Beginn des zweiten Wachstums, sowie die darauffolgende Sättigung im thermisch nullgestellten Quarz bei niedrigeren Dosen (1 statt 4 kGy bzw. 16 statt 24 kGy). Der vergrößerte Ausschnitt in Abbildung 4.19 zeigt, dass das Signal in K800 bei niedrigen Dosen bis 700 Gy exponentiell sättigend anwächst, eine Tatsache die im Einklang mit der aus dem Al-Zentrum bestimmten, im Vergleich zu K801 B niedrigen D_E von 180 Gy steht. Der Übergang in den zweiten Anstieg erscheint hier fast eine Unstetigkeitsstelle zu mar-

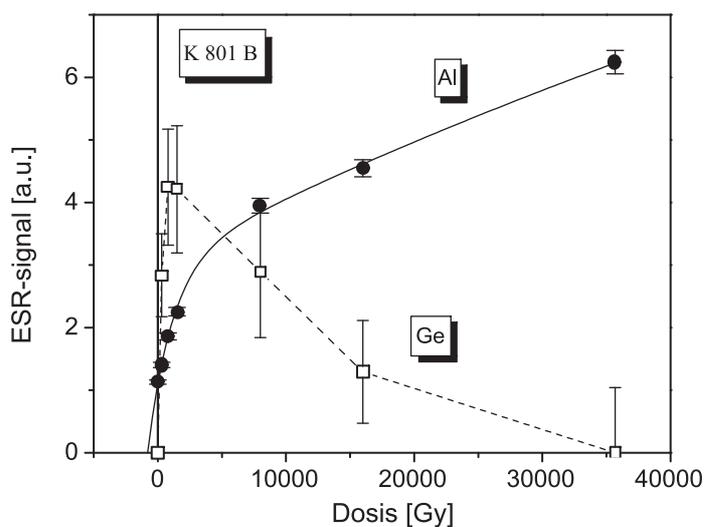


Abb. 4.18: Dosisaufbaukurven des Al- und des Ge-Zentrums in der Probe K801 B. Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ Zentrum fällt hier oberhalb 1500 Gy ab.

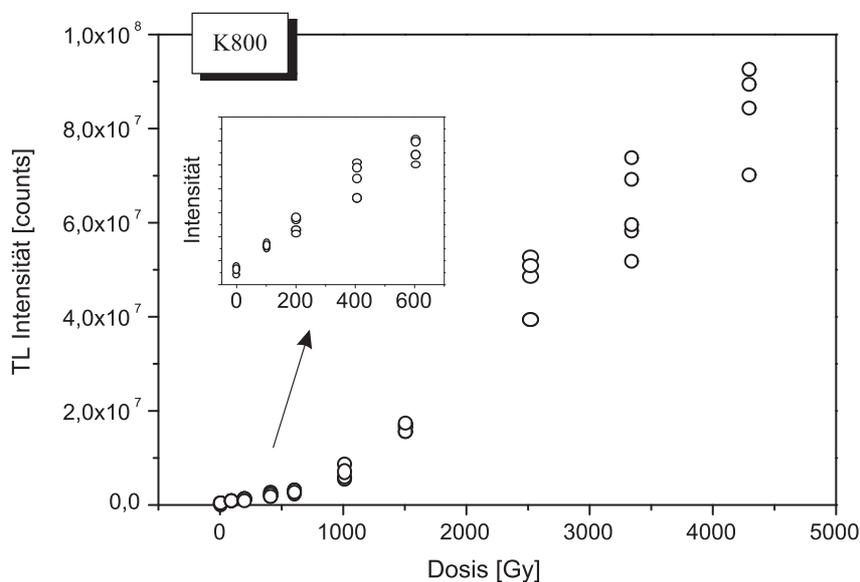


Abb. 4.19: Dosisaufbaukurve des 375°C TL-Peaks der blauen Emission in der Probe K800 bis 4500 Gy. Die Sensitivitätsänderung erfolgt hier bei einer Dosis von 1000 Gy. Oberhalb dieser Dosis ergibt sich ein fast lineares Wachstum. Im Ausschnitt ist erkennbar, dass das Signal bis 600 Gy exponentiell sättigend wächst.

kieren. Anbetracht bisher fehlender quantitativer Modelle, die das Signalwachstum über den gesamten Dosisbereich beschreiben können, kann dies aber (noch) nicht nachgeprüft werden. Es sei noch darauf hingewiesen, dass zwar das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum bei dieser Probe ebenfalls über 1000 Gy radiogen reduziert wird, das Al-Zentrum aber bis 4000 Gy keine merkliche Sensitivitätsänderung zeigt (vergleiche Abbildung 3.4 in Kapitel 3.1.3).

Die Probe K 800 bot den weiteren Vorteil, dass hier der TL-Peak bei ca. 220°C , der über geologische Zeiträume instabil ist und deshalb erst bei künstlicher Bestrahlung erscheint, gut von dem 375°C -Peak getrennt und deshalb ohne die Gefahr systematischer Überlagerungen

ausgewertet werden konnte. Die thermischen Eigenschaften (Langzeitinstabilität, aber nach Bestrahlung über Jahre bei RT stabil) sind den thermischen Eigenschaften des Ge-Zentrums ähnlich, insofern sollte hier ebenfalls nach Korrelationen gesucht werden. *Rink et al. (1993)* beobachten eine intensive 470 nm Emission bei 230 °C in Quarzen aus Li-reichen Pegmatiten, die von den Autoren mit Al und Ge in Verbindung gebracht wird. Bis 600 Gy wuchs der TL-Peak supralinear mit der Dosis an, für das Ge-Zentrum wurde in diesem Dosisbereich ebenfalls Supralinearität festgestellt.

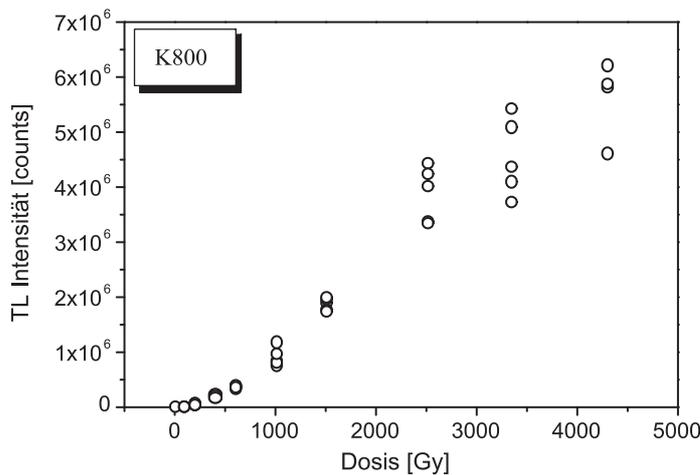


Abb. 4.20: Dosisaufbaukurve des 220 °C TL-Peaks der blauen Emission. Oberhalb 1000 Gy verläuft das Signal analog zum 375 °C-Peak, bei niedrigeren Dosen zeigt sich supralineares Wachstum.

Abbildung 4.20 zeigt aber, dass das Dosisverhalten des 220 °C-Peaks nicht mit dem des Ge-Zentrums in Einklang zu bringen ist. Es findet keine radiogene Zerstörung bei Dosen über 1000 Gy statt, vielmehr ähnelt der Signalverlauf in diesem Bereich dem Verlauf des 375 °C-Peaks (Abbildung 4.19).

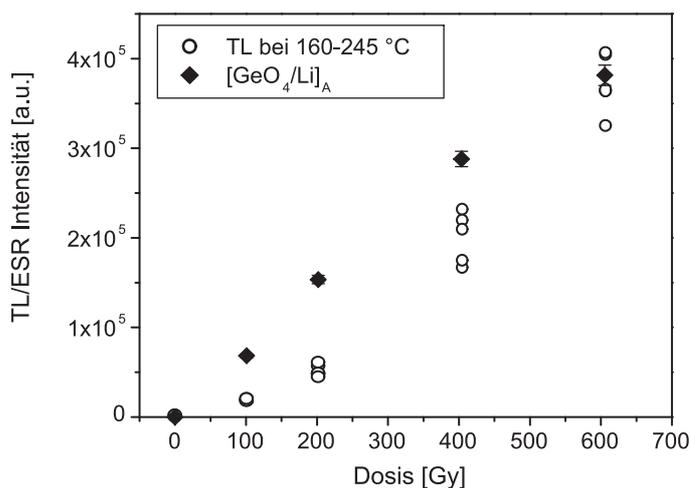


Abb. 4.21: Vergleich der Dosisaufbaukurven des $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrums und des 220 °C-Peaks im niedrigen Dosisbereich. Das ESR-Zentrum und die TL-Emission zeigen ein voneinander differierendes Signalwachstum.

Abbildung 4.21 zeigt, dass auch im Bereich des Signalanstieges des Ge-Zentrums keine direkten Korrelationen zum 220 °C-Peak existieren. Zwar zeigt die TL-Wachstumskurve in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Rink et al. (1993)* bis 600 Gy supralineares Verhalten, das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum wächst jedoch in diesem Dosisbereich exponentiell sätti-

gend. Folgt man der Argumentationsweise der Autoren, so kann die von ihnen vorgeschlagene Zuordnung an der Probe K 800 nicht bestätigt werden.

4.5 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse dieses Kapitels lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die blaue Emission im Spektralbereich von 470–500 nm und mit einem Maximum der Leuchtkurve bei 350–375 °C zeigt sowohl in optisch wie thermisch nullgestelltem Quarz bei hohen Dosen eine Zunahme der Empfindlichkeit für radioaktive Strahlung (zweites Wachstum). Sowohl die Dosis, bei der die Sensitivitätsänderung bzw. der Wiederanstieg einsetzt, als auch die Sättigungsdosis sind in der thermisch nullgestellten Quarzprobe niedriger, als in der optisch nullgestellten. Die Signalzunahme ist aber in der ersten Probenart deutlich größer. In beiden Probenarten zeigt die blaue Emission einen Prädosisseffekt.
- Es können keine direkten Korrelationen zwischen den ESR-Zentren und der 470 nm Emission beobachtet werden. Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$, die Ti-Zentren und das OHC können als Fallen bzw. Rekombinationszentrum ausgeschlossen werden. Das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ kann dabei ebenso nicht die Elektronenfälle für die über geologische Zeiträume instabile Emission bei einem Maximum von 220 °C darstellen.
- Das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum zeigt als einziges ESR-Zentrum systematisches Signalwachstum im untersuchten Dosisbereich und kommt damit potenziell als Rekombinationszentrum in Frage. Die Form der Dosisaufbaukurve des Al-Zentrum kann jedoch nicht direkt mit der Dosisaufbaukurve der blauen Emission in Verbindung gebracht werden. Da das $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrum keinen Prädosisseffekt zeigt, müsste die Dosisinformation der 470 nm Emission, im Gegensatz zu dem Modell von *Zimmerman* (1971), in der Elektronenfälle gespeichert sein. Diese Falle ist kein bekanntes ESR-Zentrum.
- Bei allen untersuchten Proben findet die Änderung der Sensitivität der blauen Emission in demselben Dosisbereich statt, indem das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ - und das E_1' -Zentrum ebenfalls eine Sensitivitätsänderung erfahren. Bei dem $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum ist es der Übergang in die radiogene Zerstörung, beim E_1' -Zentrum der Wiederanstieg nach initialem Abfall bzw. im Differenzsignal die Abnahme nach initialem Anstieg in der Produktion. Das Al-Zentrum verhält sich diesbezüglich nicht einheitlich. Bei der Probe NN3 und K801 B erfolgt in diesem Dosisbereich der Übergang von der strahlungsempfindlicheren in die strahlungsunempfindlichere Komponente, bei der Probe K800 ist dagegen keine signifikante Änderung festzustellen.

Eine wesentliche Schwierigkeit, die beim Vergleich der Ergebnisse von ESR- und TL-Messungen auftritt liegt in der Tatsache begründet, dass in der ESR-Spektroskopie die Elektronenfallen und Rekombinationszentren jeweils getrennt erfasst werden, während in der TL stets das Zusammenwirken von Falle und Zentrum beobachtet wird. Nur wenn *alle* von

der Elektronenfälle freigesetzten Elektronen lumineszierend an der Loch-Falle rekombinieren, kann aus dem Vergleich der Dosisaufbaukurven in den jeweiligen Messmethoden auf mögliche Korrelationen geschlossen werden. Treten dagegen während des Rekombinationsprozesses Ladungsträgerwettbewerb mit anderen Fallen und nicht-strahlende Rekombinationen auf, so kann das Signalwachstum der TL im Vergleich zum ESR-Signalwachstum der beteiligten Fallen/Zentren soweit verändert werden, dass sich scheinbar keine Korrelationen zwischen der Anzahl an Gitterdefekten und den Intensitäten der Leuchtkurven ergibt. *McKeever* (1991) und *Chen et al.* (1988) lösen mit diesem Ansatz eine scheinbare Diskrepanz zwischen dem Signalwachstum der ESR-Zentren $[\text{GeO}_4]^-$ und $[\text{AlO}_4]^0$ auf der einen und dem Dosisverhalten des 110°C -TL-Peaks auf der anderen Seite, auf. Wesentlich ist, dass während des Rekombinationsprozesses eine tiefe thermisch inaktive Falle mit einer hohen Wahrscheinlichkeit für Elektroneneinfang in Wettbewerb mit dem Lochzentrum um die Rekombinationselektronen tritt (Abbildung 4.22). Modellrechnungen ergeben, dass in diesem Fall die TL-Intensität

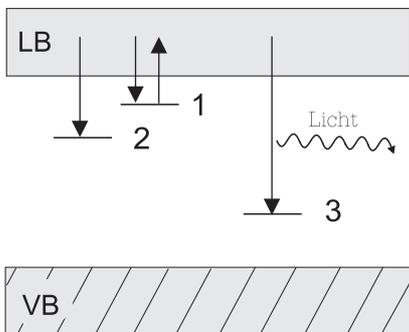


Abb. 4.22: Modell von *Chen et al.* (1988) zur Erklärung des supralinearen Dosisverhaltens des 110°C -TL-Peaks. Neben der 110°C -Elektronenfalle (1) und dem Rekombinationszentrum (3), wird die Existenz einer weiteren tieferen Elektronenfalle (2) postuliert, aus der während der TL-Messung kein Elektronenübergang in das Leitungsband stattfindet. Elektronen, welche aus (1) freigesetzt werden, können mit Löchern in (3) rekombinieren, aber auch in (1) oder, mit höherer Wahrscheinlichkeit, in (2) eingefangen werden.

quadratisch bis kubisch mit der Dosis ansteigt (Supralinearität), obwohl die beteiligten Gitterdefekte lineares oder exponentiell sättigendes Wachstum aufweisen. Insofern kann aus der in Abbildung 4.21 dargestellten Abweichung zwischen der Lumineszenz bei 220°C und dem $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum bei kleinen Dosen nicht auf eine fehlende Korrelation geschlossen werden.

Nicht-strahlende Rekombinationen können entweder durch Wärmeabgabe an das Gitter beim Übergang des Rekombinationselektrons vom angeregten Zustand in den Grundzustand erfolgen (Mott-Seitz-Mechanismus) oder durch thermische Freisetzung der Löcher aus den Rekombinationszentren in das Valenzband und anschließendem Einfang der Löcher an anderen Zentren zustande kommen, bei denen nicht-strahlend Elektronen rekombinieren können (Schön-Klasens-Mechanismus, aus *McKeever* (1985)). Die letztgenannten Zentren werden aufgrund ihrer Eigenschaft auch *Killer-Zentren* genannt. *Schilles et al.* (2000) weisen anhand des Vergleichs von TL- und Radiolumineszenz-Spektren einen signifikanten Anteil nicht-strahlender Rekombinationen für die blaue Emission bei Temperaturen über 250°C nach.

Beide genannte Prozesse, der Ladungsträgerwettbewerb und die nicht-strahlenden Übergänge, können zwar zur Abweichung der Konzentration von Gitterdefekten zu der Lumineszenzintensität führen. Eine *Zunahme* der TL-Intensität mit der Dosis setzt aber auch unter Berücksichtigung dieser Prozesse eine *Zunahme* der entsprechenden Elektronen- und Lochfallen mit der Dosis voraus. Deshalb kann auch unter den erweiterten Gesichtspunkten

das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum *nicht* die Elektronenfalle für die TL-Emission bei 220°C darstellen, wenn man das Signalwachstum bis 5000 Gy berücksichtigt (Abbildung 4.20). Ebenso kommen die in der Zusammenfassung für den Lumineszenzprozess bereits ausgeschlossenen ESR-Zentren weiterhin nicht als Gitterdefekte für den 375°C -Peak der blauen Emission in Frage.

Die Zuordnung des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums als Rekombinationszentrum für die blaue Emission wird durch die Argumentation weiterhin gestützt. Die Sensitivitätssteigerung der blauen Emission bei hohen Dosen könnte einer erhöhten Rekombinationsrate am Al-Zentrum entsprechen, welche durch den Wegfall eines konkurrierenden Zentrums durch Sättigung verursacht wird. Ebenso ist eine Erhöhung des Anteils der strahlenden Rekombinationen, beispielsweise durch Sättigung eines Killerzentrums, denkbar. Da die Sensitivitätsänderung der blauen Emission in demselben Dosisbereich einsetzt, in dem das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum radiogen zerstört wird, könnte auch die damit verbundene Freisetzung der Li-Atome in einem nicht näher spezifizierbaren Mechanismus zur Erhöhung der strahlenden Rekombinationen führen. Die Vermutung, dass Li eine wichtige Rolle in der Lumineszenz spielen könnte, wird durch die Ergebnisse von *Rink et al. (1993)* unterstützt, welche die intensivsten 470 nm-Emissionen in Li-reichen pegmatitischen Quarzen beobachten.

Da die UV-Emission bereits unter 1000 Gy sättigt und keine Sensitivitätsänderung bei höheren Dosen zeigt, kann die von *Martini et al. (1995)* vorgeschlagene Zuordnung des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums als Rekombinationszentrum für diese Emission nicht bestätigt werden.

Die Schwierigkeiten, welche bei dem Vergleich beider Messmethoden auftreten, sind von *McKeever (1985)* treffend beschrieben worden, dessen Resümee auch nach 15 Jahren noch Bestand hat:

“In summary, the correlation of specific defects with particular thermoluminescence peaks in SiO_2 presents immense difficulties. The problems are the result of the complexity of the defect structure which, as yet, has only been superficially characterized. Unfortunately, thermoluminescence alone adds little to our understanding. (...) Once again, attention is being drawn to the problems which arise when there is a complex array of defects and one is attempting to produce correlations between defect concentrations and glow peak intensities.”

Kapitel 5

ESR-Datierung junger Vulkanite

In diesem Kapitel wird die Anwendung der ESR-Datierung zur Altersbestimmung junger Vulkanite dargestellt. Die am häufigsten angewandte Methode zur Datierung vulkanischer Ereignisse ist die K/Ar-Methode, die auf dem Zerfall des natürlich vorkommenden Kaliumisotops ^{40}K in das Argonisotop ^{40}Ar beruht. Mit der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Technik bzw. der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Lasertechnik kann in günstigen Fällen eine Alterspräzision von besser als 1% erreicht werden, bei geologisch jungen Proben sind die Fehler jedoch deutlich größer (Wagner, 1995). Bei jungen Basalten, bei denen in der Regel keine kaliumreichen Minerale, wie z.B. der Kaliumfeldspat Sanidin, vorliegen, kann der Altersfehler bei Proben unter 200 ka über 10% betragen (H.J. Leyk, persönliche Mitteilung). Zusätzlich ist bei geologisch jungen Proben aufgrund der geringen radiogenen ^{40}Ar -Mengen die Gefahr der systematischen Verfälschung durch Überschussargon, Argonverlust und Kontamination durch ältere Mineralphasen in den Gesteinen gegeben (Lippolt *et al.*, 1990).

Sind organische Bestandteile von der Lava eingeschlossen worden, so lassen sich weiterhin mit der ^{14}C -Methode Eruptionsalter bis 40 ka bestimmen. Die ESR-Datierung am erhitzten Quarz liefert eine dritte unabhängige Datierungsmethode, die potenziell einen Altersbereich von einigen ka bis zu möglicherweise 1 Ma abdeckt und damit besonders für Proben unter 500 ka eine sinnvolle Ergänzung zu den beiden anderen Methoden darstellen kann.

5.1 Stand der Forschung

Bei sauren (kieselsäurereichen) Vulkaniten kann die ESR-Methode den Vulkanismus direkt über die Mineralisation des Quarzes, bei basischen (kieselsäurearmen) Vulkaniten über die Erhitzung des Quarzes in bereits existierenden Gesteinen (Fremdgestein, sogenannte *Xenolithe*), datieren¹. Obwohl bereits einige Studien durchgeführt wurden (siehe zum Beispiel Toyoda *et al.*, 1995, Toyoda & Ikeya, 1994a, Ogoh *et al.*, 1993, Buhay *et al.*, 1992, Imai *et al.*, 1992 und Imai & Shimokawa, 1989), war die Übereinstimmung mit anderen Altersbestimmungsme-

¹Im Folgenden wird der aus dem Magma mineralisierte Quarz als *vulkanischer* Quarz, der im Fremdgestein vorhandene Quarz als *xenolithischer* Quarz bezeichnet.

thoden häufig nicht zufriedenstellend und es konnte bisher kein allgemein akzeptierter Datierungsbereich festgelegt werden. In vulkanischen Quarzen (aus Wüsten- und Halbwüstengebieten) ergaben sich mit dem Al-Zentrum oft niedrigere Äquivalenzdosen (D_E 's) als mit dem Ti-Zentrum, was mit einer im Vergleich niedrigeren thermischen Stabilität des Al-Zentrums erklärt wurde (Toyoda & Okabe, 1995). Toyoda & Ikeya (1994a) argumentieren, dass erhöhte Umgebungstemperaturen von 60°C für eine Zeitspanne von 10 ka die Signalintensität des Al-Zentrums bis zu 50-80% erniedrigen können. Derartige Temperaturen können in Wüstengebieten und geothermisch aktiven Regionen über lange Zeiträume hinweg auftreten.

Um eine Datierungsobergrenze zu bestimmen, kann entweder die mittlere Lebensdauer des Datierungssignals durch Heizexperimente im Labor ermittelt werden, oder ein systematischer Vergleich von ESR-Altern mit unabhängigen (verlässlichen) Altern durchgeführt werden. Für das Al-Zentrum werden sehr unterschiedliche Lebensdauern angegeben. Niedrige Werte von 1-4 Ma sind in vulkanischen Quarzen (Shimokawa & Imai, 1987, Imai et al., 1985) ermittelt worden, während in granitischem Quarz ein hoher Wert von 7,4 Ga bestimmt wurde (Toyoda & Ikeya, 1991b). Miallier et al. (1994a) stellten in xenolithischem Quarz eine Altersunterschätzung mit dem Al- und Ti-Zentrum fest. Die ESR-Alter um 220 ka (Al) und 115 ka (Ti) waren um mehr als einen Faktor 2 geringer als das $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter von 580 ± 20 ka. Mit der roten Emission in der Thermolumineszenz konnte dagegen ein übereinstimmendes Alter (544 ± 42 ka) ermittelt werden. Für einen jüngeren Lavastrom fanden dieselben Autoren dagegen eine gute Übereinstimmung zwischen den ESR-Altern des Al- und Ti-Zentrums und dem TL-Alter (ca. 60 ka; Miallier et al., 1994b). Aus diesen Ergebnissen zog Rink (1997) den Schluss, dass die ESR-Datierung von Vulkaniten nur an solchen Proben möglich ist, die jünger als 60 ka sind und nicht erhöhten Umgebungstemperaturen ausgesetzt waren. In einer neueren Untersuchung stellen Wild et al. (1999) eine gute Übereinstimmung zwischen ESR- und $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter für den jüngsten Ausbruch des Toba Vulkans auf Sumatra fest (73-75 ka), für die älteren Eruptionseignisse (ca. 500 ka und 840 ka) wurden dagegen unterbestimmte Alter ermittelt (326 ka und 349 ka). Die Autoren erklären in diesem Fall die Altersunterschätzung allerdings nicht mit einer zu geringen thermischen Stabilität der Datierungssignale, sondern mit einem partiellen thermischen Rücksetzen der ESR-Uhr durch die Wärmeeinwirkung des sich über den älteren Tuffen abgelagerten jüngsten Toba Tuffes. An Quarzen aus den Lavaströmen des Elbrus (Kaukasus) bestimmten Koshchug et al. (1999) ESR-Alter zwischen 20 und 100 ka, die mit geomorphologischen Daten übereinstimmen.

Während für vulkanischen Quarz durch die Mineralbildung die Nullstellung a priori gegeben ist, muss für xenolithischen Quarz eine ausreichende Temperatureinwirkung vor, während oder nach der Eruption stattgefunden haben, um existierende ESR-Signale komplett zu löschen. Durch systematische Untersuchungen des E'_1 -Signals in einer Vielzahl von Gesteinen und erhitzten Sedimenten konnten Falguères et al. (1994) zeigen, dass das Fehlen des E'_1 -Signals in der natürlichen Probe einen Indikator für eine vollständige Nullstellung des Al- und des Ti-Zentrums darstellt (vergleiche Kapitel 3.3 und Abbildung 3.9).

Die bisherigen ESR-Untersuchungen weisen also einerseits auf ein Potenzial der Methode für Proben unter 100 ka hin, verdeutlichen andererseits für ältere Proben noch bestehende Unsicherheitsfaktoren, die sich aus der begrenzten thermischen Stabilität der Signale und den

Umgebungsbedingungen während des Datierungszeitraumes ergeben können.

5.2 Untersuchungsgebiete

Für die ESR-Datierung wurden ausgewählte quartäre Vulkane der Eifel (Deutschland) und des westlichen Egergrabens (Tschechien) untersucht. Dabei wurden zwei miteinander verzahnte Ziele verfolgt. Erstens sollte der maximale Datierungszeitraum neu ausgelotet und die Glaubwürdigkeit der Methode überprüft werden, indem Vulkane mit unabhängiger Altersinformation ausgewählt wurden, die einen möglichst großen Zeitbereich abdecken (Eifel). Zweitens sollte ein Beitrag zur chronometrischen Einstufung von Vulkanbauten geliefert werden, für die bisher keine verlässlichen Alter existieren (Egergraben).

Die folgende kurze Darstellung des Eifelvulkanismus basiert auf den Werken von Meyer (1994), Lorenz (1988) und Schmincke (1986).

5.2.1 Die quartären Vulkanfelder der Eifel

Die meisten geologisch jungen Vulkanprovinzen Mitteleuropas sind im Tertiär vor etwa 10 bis 40 Ma entstanden. An einigen Stellen, wie bei Eger, Clermont-Ferrand und in der West- und Osteifel, haben sich auch im Quartär Vulkane oder ganze Vulkanfelder entwickelt.

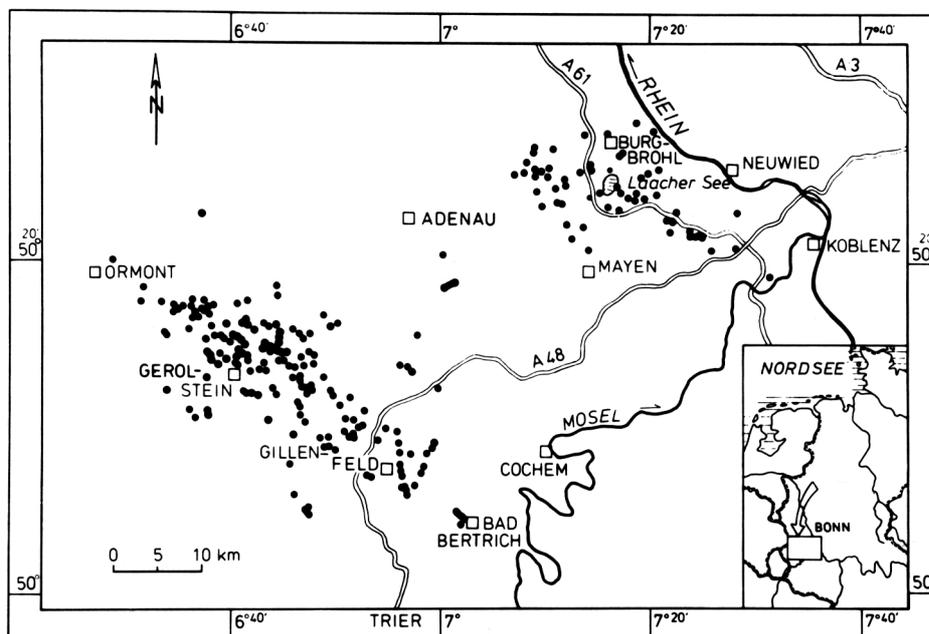


Abb. 5.1: Übersichtskarte der Vulkanfelder der West- und Osteifel. Schwarze Punkte markieren Eruptionszentren (aus Schmincke (1986)).

Die Eifelvulkangebiete sind in vieler Hinsicht typische Intraplattenvulkane, d.h. sie sind nicht an divergierenden oder konvergierenden Plattengrenzen entstanden. Die Westeifel be-

steht aus ca. 240, die Osteifel aus ca. 100 Vulkanen (Abbildung 5.1). Das Westeifelvulkanfeld ist 50 km lang (Osteifel 35 km) und reicht von Ormont im Nordwesten bis nach Bad Bertrich an der Mosel im Südosten. Auffällig ist die straffe Orientierung der beiden Felder insgesamt sowie der meisten Gangrichtungen, Vulkanachsen und Vulkanreihen von Nordwesten nach Südosten. Dies lässt sich wie folgt erklären: Die Vulkanfelder liegen in einer in den vergangenen 40 Ma zweimal gehobenen Scholle, dem Rheinischen Schild. Während die Lithosphäre nördlich der Alpen generell unter Kompression steht, wird sie im Bereich des linksrheinischen Schildes gedehnt, wobei die Richtung maximaler Dehnung SW-NE-orientiert ist. Spalten können also senkrecht zu dieser Richtung mechanisch am leichtesten aufreißen. Die aus dem Mantel aufgestiegenen Magmen haben daher NW-SE-orientierte Vulkanreihen und Gänge gebildet.

In der Eifel herrschen zwei Typen von Vulkanbauten vor: einerseits die bis zu hundert Meter hohen, über der Erdoberfläche angelegten Schlackenkegel und andererseits die mit bis zu 1,7 Kilometer Durchmesser in die Erdoberfläche eingesenkten Maare. Die Schlacken und ein Teil der Maartuffe bestehen aus basaltischen Gesteinen, die je nach Mineralzusammensetzung als Basanite, Tephrite, Nephelinite und Leuzitite bezeichnet werden. Die Magmen, aus denen die basaltischen Gesteine gebildet wurden, nennt man „primitiv“, das bedeutet sie wurden während ihres Aufstieges vom Ort der Magmenbildung im oberen Erdmantel bis zur Erdoberfläche nur geringfügig verändert (keine Differenzierung). Solche primitiven Magmen sind kieselsäurearm, enthalten daher keinen Quarz und nur siliziumarme Minerale, sind aber alkalireich. Für die ESR-Datierung bedeutet das, dass man auf das Vorhandensein von quarzhaltigen Xenolithen angewiesen ist².

5.2.1.1 Schlackenkegel und Maare

Der Schlackenkegel ist der für kontinentale Vulkangebiete typische Vulkanbau. Im Magma sind bei hohem Druck alle Gase gelöst. Die aufsteigende Schmelze entmischt sich bei abnehmendem Druck nahe der Erdoberfläche. Dabei nehmen die freiwerdenden Gase plötzlich an Volumen zu und zerreißen die Schmelze. In Lavafontänen werden schaumartige Magmafetzen in die Luft geschleudert und größtenteils abgeschreckt. Sie fallen auf die Erdoberfläche zurück und häufen sich am Ort der Förderung an. Dabei entsteht ein Kegel mit einem zentralen oder exzentrischen Krater. Schlackenkegel entstehen sehr schnell, die lokal begrenzten Eruptionen sind meist innerhalb weniger Wochen beendet. Die geringen Höhen, die sie in der Westeifel erreichen (50 bis selten 100 m) zeigen deutlich, wie gering die Förderleistung der Magmen war.

Krater, die in die ehemalige Erdoberfläche eingeschnitten sind, werden als Maare bezeichnet³. Während sich die Schlackenkegel oftmals auf Hochflächen gebildet haben, sind Maare fast durchweg in Tälern anzutreffen. Ihre Genese wird durch den explosiven Kontakt zwischen aufsteigendem Magma und Grundwasser erklärt (sogenannte *phreatomagmatische* Eruption). Dadurch wird nicht nur das Magma fragmentiert, sondern auch das Nebengestein explosiv ent-

²In manchen Aufschlüssen stellte sich das Auffinden der Xenolithe als wahre Geduldssprobe heraus.

³Der Name wurde von dem Trierer Realschullehrer Steiniger geprägt, der im Jahre 1820 als erster erkannte, dass die „Maare“ genannten Seen der Westeifel in vulkanischen Kratern gelegen sind.

fernt. In den Tuffwällen kann der Anteil von Nebengestein zwischen wenigen Prozent und fast 100% variieren und ist im Vergleich zu den schwarzen oder durch Oxidation roten Schlackenablagerungen der Schlackenkegel für die helleren Farben der Maartuffe verantwortlich. Die Entstehung von Maaren wird schematisch in Abbildung 5.2 skizziert.

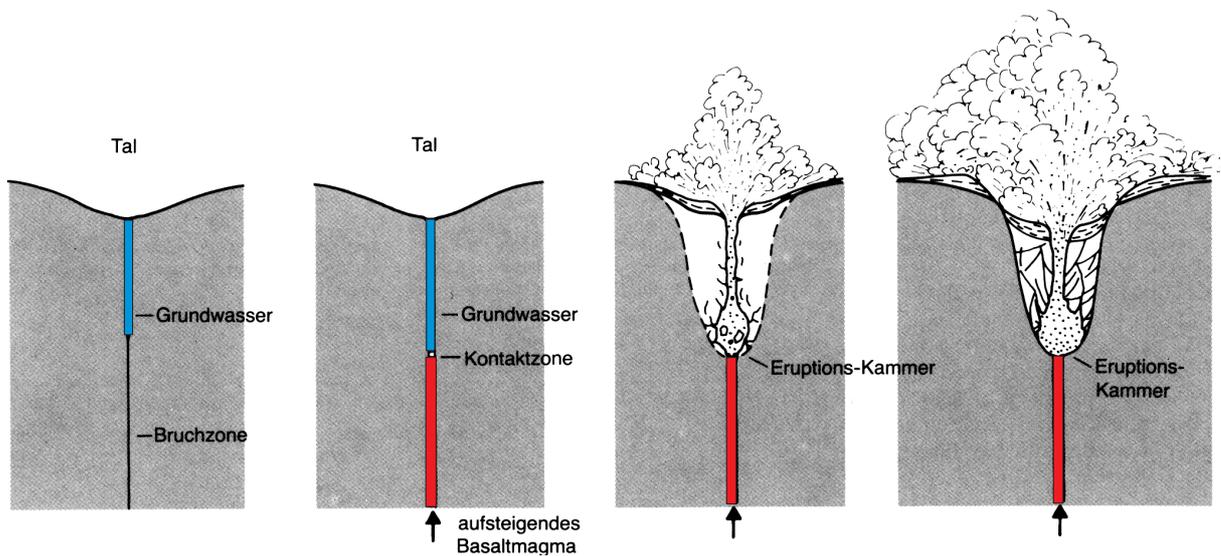


Abb. 5.2: Schematische Entwicklungsreihe eines Maares der Westeifel. Die Erdkruste ist von Bruchzonen durchzogen, die dort, wo sie Grundwasser führen, durch die Erosion zu Tälern ausgeformt werden können. Steigt Magma auf, so kommt es mit dem Grundwasser in Kontakt, wodurch phreatomagmatische Eruptionen verursacht werden. Die dabei entstehenden Druckwellen fragmentieren Magma und Nebengestein, welche zusammen mit dem verdampfenden Grundwasser in expandierenden Eruptionswolken aufsteigen und sich seitlich ablagern. Die explosive Entfernung des Nebengesteins an der Kontaktzone Magma/Wasser führt zu einer felsentechnisch instabilen Eruptionskammer. Schließlich bricht das darüberliegende Nebengestein mit den an der Erdoberfläche auflagernden Aschen und Lapilli ein. Die kraterartige Einbruchssenke ist ein Maar (aus *Lorenz (1988)*).

Im Folgenden werden die beprobten Lokalitäten näher beschrieben. Für die Datierung wurden an den jeweiligen Stellen erhitzte Quarzite und Sandsteine entnommen. Generell wurde versucht, pro Vulkan mehrere Proben zu entnehmen, bei zwei Lokalitäten war aber aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit der Xenolithe beziehungsweise der Schwierigkeit, aus kompaktem Basalt Xenolithe herauszuschlagen, nur die Entnahme jeweils einer Probe möglich.

5.2.1.2 Gemündener Maar

Abbildung 5.3 zeigt die Anordnung der Dauner Maare, zu denen neben dem Gemündener Maar das bekanntere Schalkenmehrener Maar und das Weinfelder Maar (auch Totenmaar genannt) gehören. Das Gemündener Maar liegt am Ostabhang des Liesertals und wird von der Talsohle nur durch einen schmalen Grat getrennt, der aus Unterdevon-Gesteinen besteht.

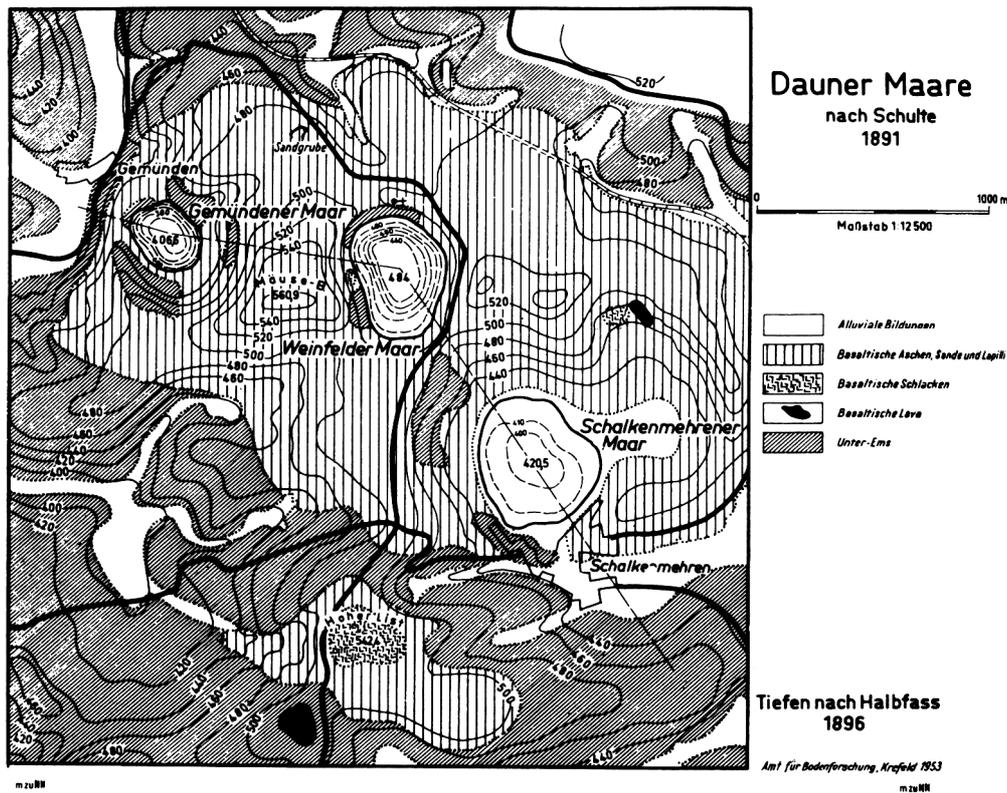


Abb. 5.3: Die Dauner Maare. Die Probenstelle Tuffgrube Mertens liegt nord-östlich vom Gemündener Maar und ist auf der Karte mit „Sandgrube“ bezeichnet (aus Meyer (1994)).

Der Durchmesser des Maars ist ca. 560 bzw. 675 m; der See ist etwa 39 m tief. Mehrere eng begrenzte Tuffächer gehen von diesem Maar aus. Die nach Nordosten geworfenen Tuffe sind in der Tuffgrube Mertens an der Straße nördlich vom Weinfelder Maar aufgeschlossen. Aus der Tuffgrube wurde ein kuppelförmiger Quarzit von 4-7 cm Durchmesser ca. 1,5 m unter der Geländoberkante entnommen.

Für die zeitliche Einordnung des Gemündener Maars geben *Negendank et al.* (1990) nur ein Mindestalter von 20 ka an. Dies fußt auf dem Fund von subaquatischen Terrassen 10–12 m unter dem heutigen Seespiegel, was eine extreme Trockenphase anzeigt, für die nur das letzte Hochglazial in Frage kommt.

5.2.1.3 Mosenberg

Die Mosenberg-Gruppe besteht aus fünf Förderzentren, von denen die drei mittleren exakt auf einer NW-SE verlaufenden Linie liegen, auf der 1,8 km entfernt auch das Meerfelder Maar liegt (in Abbildung 5.4 sind nur vier Kegel eingezeichnet; das südlichste Förderzentrum war bis vor ca. 10 Jahren vollkommen von Tuffen überdeckt). Damit hat die Vulkankette die gleiche Orientierung wie die Hauptvulkankette der Westeifel. Der südlichste Krater des eigentlichen Mosenbergs ist nach Süden geöffnet. Ein Lavastrom hat den Schlackenwall durchbrochen und

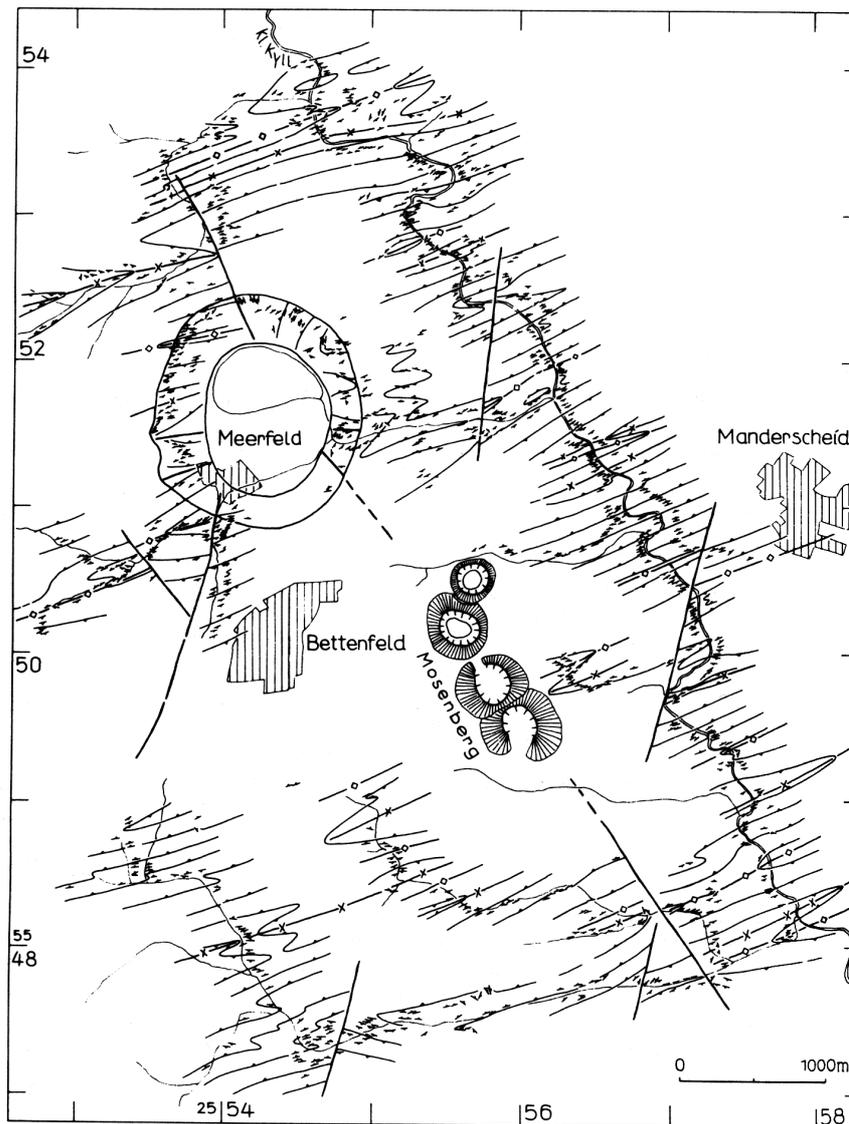


Abb. 5.4: Strukturkarte der Umgebung der Mosenberg-Vulkangruppe westlich von Manderscheid. Die Vulkanlinie Mosenberg-Meerfelder Maar sitzt einer Querstörung auf, die das aufsteigende Magma soweit kanalisiert haben dürfte, dass die streng lineare Anordnung der Einzelvulkane entstand (aus Meyer (1994)).

ist durch das Horngraben-Tal bis ins Tal des Flusses Kleine Kyll geflossen. Das Gestein ist als Olivin-Leuzit-Nephelinit zu charakterisieren. Aus einem Lavablock konnte ein 2-3 cm großer Quarzit herausgemeißelt werden, ein Stück der Lava wurde für die Dosisleistungsbestimmung mit abgeschlagen. Für das Alter des Mosenbergs geben Leyk & Lippolt (1999) $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter an Grundmassenanreicherungen um 81 ka an.



Abb. 5.5: Übersichtskarte des zentralen Laacher-See-Vulkangebietes (Osthof). Der Basaltvulkan Hohe Buche, der sich ca. 7 km nordöstlich vom Laacher See befindet, ist durch einen gestrichelten Rahmen markiert. Erkennbar ist der nach Osten geöffnete Ringwall, durch den ein Lavastrom, dessen Ende als Fornicher Kopf bezeichnet wird, bis ins Rheintal geflossen ist. Die eingezeichneten Nummern markieren weitere quartäre Schlackenkegel. Die helle punktierte Fläche stellt die Bimstufe dar, die bei dem Ausbruch des Laacher-See-Vulkans vor ca. 12 ka gefördert wurden (modifiziert nach Meyer (1994)).

5.2.1.4 Fornicher Kopf

Der Schlackenkegel Hohe Buche (Fornicher Kopf) in der Osthof ist außer dem Rodderberg bei Mehlem der einzige der Quartärvulkane, der unmittelbar am Rheintal entstanden ist. Ein Lavastrom ist nach Osten bis tief in das Rheintal geflossen. Das untere Ende des Basaltstromes wird als Fornicher Kopf bezeichnet (Abbildung 5.5). Das Alter des Vulkans liefert damit eine absolute Zeitmarke für die „jüngere Mittelterrasse“ T_{R9} des Rheins (Bibus, 1980). Petrographisch ist der Basalt als Phlogopit-Leuzit-Basanit einzustufen. Die Schlacke ist für Bauarbeiten an einem zum Alker-Hof führenden Weg Mitte der 90er Jahre neu angeschnitten worden. An diesem Aufschluss konnten mehrere 2-4 cm große Quarzite 6-7 m unter der Geländeoberkante entnommen werden. Zusätzlich wurde ein Silikat-Xenolith, der deutliche

Erhitzungsspuren („bröckeliger“ Zustand) aufwies, an derselben Stelle entnommen. Bisherige Altersbestimmungen ergeben ein $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter von 186 ± 13 ka (Leyk & Lippolt, 1999). Es ist auch versucht worden, mit der Th/U-Ungleichgewichtsmethode den Lavastrom zu datieren (Peate *et al.*, 2000). Hierbei konnte aufgrund von Uran-Mobilität in bestimmten Mineralen nur die Alterseinschränkung getroffen werden, dass der Basaltfluss jünger als 350 ka sein muss.

5.2.1.5 Kahlenberg (Neroth)

Dieser Schlackenkegel liegt 1,2 km südlich von Neroth und unmittelbar südlich des Basaltvulkans Nerother Kopf. Er ist detailliert beschrieben in Leyk (1993). In der Schlacke (in unmittelbarer Nähe mehrerer Basaltgänge) wurde eine Vielzahl erhitzter Sandsteine gefunden, aus denen drei quaderförmige Proben mit Abmessungen von ca. 3 bis 14 cm für die ESR-Datierung ausgewählt wurden. Die Hitzeeinwirkung war hier so groß, dass die äußeren Schichten (einige mm) der Sandsteine aufgeschmolzen und als Glas wieder erstarrt sind, was den Proben eine gelbgrün oder bräunlich glänzende Oberfläche verleiht. Schnepf & Hradetzky (1994) geben für den Kahlenberg $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter um 500 ka an.

5.2.2 Egergraben

Der Egergraben ist ein 300 km langes von ENE-WSW verlaufendes kontinentales Grabensystem, das an der nördlichen Grenze des Böhmisches Massifs liegt (Abbildung 5.6). Im Untersuchungsgebiet, das im westlichen Teil des Egergrabens lokalisiert ist, vermutet man einen aktiven Magmenkörper im oberen Mantel in etwa 30 bis 50 km Tiefe. Dieser Magmenkörper ist die Ursache für den Austritt von CO_2 in Mineralquellen und Mofetten und hat zu den einzigen quartären Schlackenkegeln Železna Hůrka/Eisenbühl und Komorní Hůrka/Kammerbühl geführt. In Aufschlüssen der Schlacke beider Vulkane konnten mehrere quaderförmige, wenige cm große xenolithische Quarz-Einschlüsse entnommen werden. Bei Eisenbühl wurde zusätzlich ein außergewöhnlich großer Quarzit von quaderartiger bis ellipsoider Form mit Abmessungen von 22 cm bis 46 cm gefunden und eine Probe von ca. 10 cm Durchmesser aus der Mitte des Xenoliths entnommen.

Eine genaue Altersvorstellung existiert für beide Vulkane bisher nicht. Frühere konventionelle K/Ar-Datierungen zeigten eine große Streuung in den Altern (260 bis 850 ka für Kammerbühl und 1 bis 5 Ma für Eisenbühl), die keine verlässliche zeitliche Einordnung ermöglichten (Sibrava & Havlicek, 1980). Die hier durchgeführten Datierungen sind Teil einer Multi-Methoden-Studie, in der neben der ESR auch die Thermolumineszenz-Datierung an erhitzten Tonen, die Alpha-Rückstoß-Datierung an Glimmern und die Spaltspur-Datierung an Apatiten zum Einsatz kamen (Wagner *et al.*, 1998).

5.3 Methodik und Ergebnisse

Es wurden insgesamt 15 Proben untersucht. Von den Gesteinen wird die äußere Schicht (mindestens 2 mm) entfernt, um mögliche Bleicheffekte der ESR-Zentren zu vermeiden und um

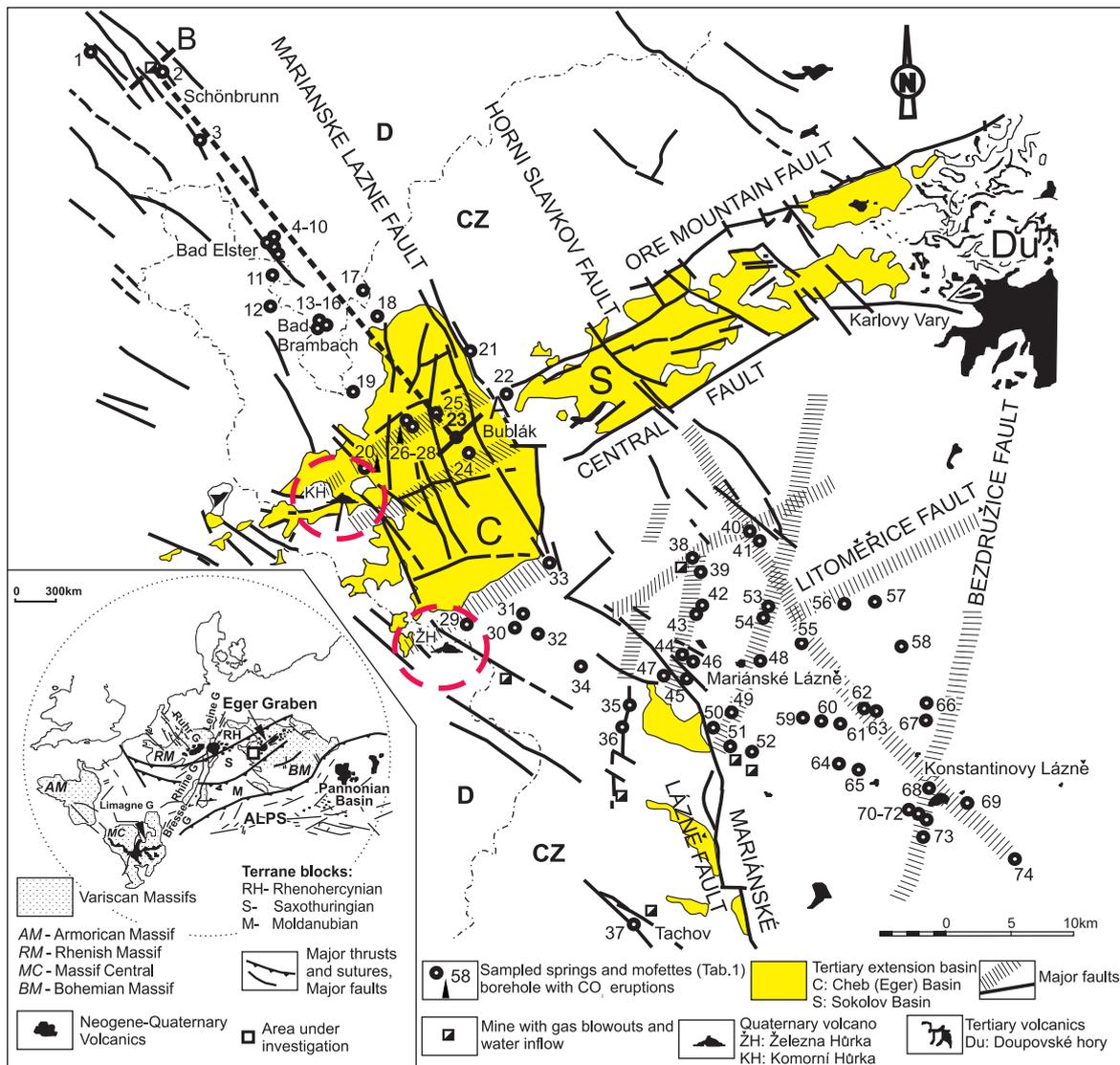


Abb. 5.6: Lokalität der quartären Vulkane Železna Hůrka (Eisenbühl) und Komorní Hůrka (Kammerbühl) im westlichen Egergraben (gekennzeichnet durch rote gestrichelte Kreise). Schwarze Kreise markieren Mineralquellen und Mofetten. Die Karte im linken, unteren Teil der Abbildung zeigt den Egergraben mit den westlichen und zentraleuropäischen Vulkanprovinzen (aus Weinlich et al. (1999); Karte freundlicherweise überlassen von H. Kämpf).

den Beitrag der externen β -Strahlung der Lava zur Dosisleistung auszuschließen. Anschließend wird der Quarzanteil im Labor abgetrennt und die Proben werden in Pulverform (Korngröße 100–160 μm) gemessen (zur Aufbereitung siehe Anhang B.2). Zur Erstellung einer Dosisaufbaukurve nach der Multi-Aliquot-Methode wird die Probe in 10–12 Aliquots von 80–100 mg aufgeteilt und mit unterschiedlichen γ -Dosen bestrahlt (die Anzahl der Aliquots und die jeweilige Masse muss bei zu geringem Probenmaterial gegebenenfalls verringert werden). Die Bestrahlungsdosis wurde von einem Dosispunkt zum nächsthöheren in etwa verdoppelt (im Einzelfall wurden zwischen einigen Dosispunkten auch kleinere Schritte gewählt) und die ma-

ximale Bestrahlungsdosis auf das ungefähr acht- bis zehnfache der erwarteten Äquivalenzdosis festgelegt. Diese Vorgehensweise hat sich in Simulationen als sinnvoll für die Begrenzung der statistischen Fehler bei der Extrapolation unter Verwendung der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion erwiesen (*Felix & Singhvi, 1997*). Wie bereits in Kapitel 3.1.2 dargelegt, war für das Ti-Zentrum das Signal/Rausch-Verhältnis bis auf zwei Proben so schlecht, dass das Signal nicht zur Datierung verwendet werden konnte. Für die meisten Proben konnten damit nur mit dem Al-Zentrum ESR-Alter bestimmt werden. Die Auswertung der ESR-Spektren erfolgt ausschließlich unter Verwendung der Methode der Anpassung von Referenzspektren (siehe Kapitel 2.6).

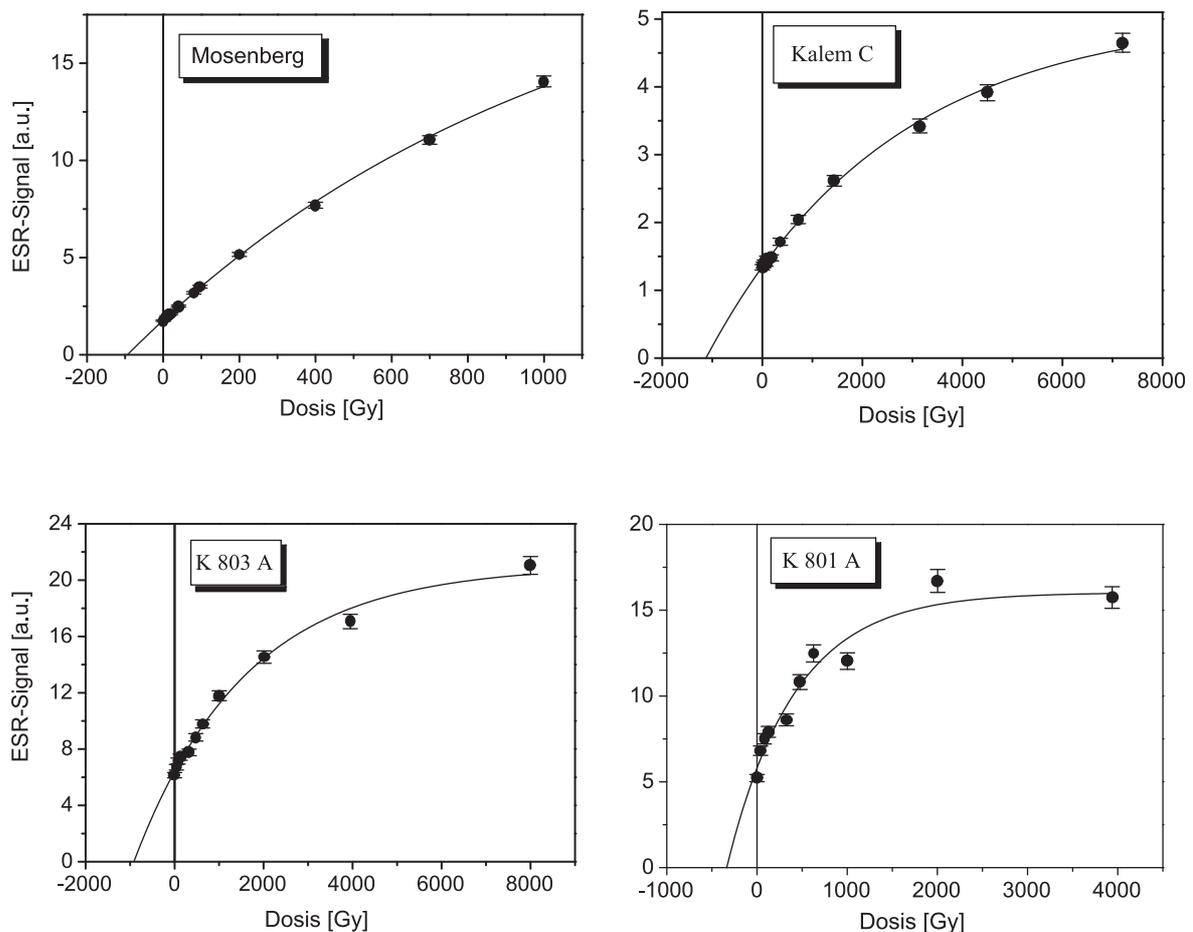


Abb. 5.7: Beispiele für Dosisaufbaukurven des Al-Zentrums in den untersuchten Proben.

Zwei Beispiele für die Dosisaufbaukurven des Al-Zentrums wurden bereits in Kapitel 3.1.3 gezeigt. Dort wurde auch diskutiert, dass das Signalwachstum des Al-Zentrums für Dosisbereiche unter 10 kGy gut durch eine exponentiell sättigende Funktion beschrieben werden kann. In Abbildung 5.7 sind vier weitere repräsentative Beispiele für Dosisaufbaukurven der hier untersuchten Proben dargestellt. Für elf Proben wurde eine geringe Streuung der Messpunkte um die angepasste Funktion, wie die oberen beiden Wachstumskurven in der Abbildung zeigen, beobachtet, was eine hohe Glaubwürdigkeit der extrapolierten Äquivalenzdosis indiziert.

Vier Proben zeigten jedoch eine größere Streuung, von denen die untere rechte Wachstumskurve in der Abbildung den extremsten Fall darstellt. Das Ausmaß der Streuung zeigt keine Abhängigkeit von der D_E oder dem Alter, sondern scheint eher ein Charakteristikum der jeweiligen Probe zu sein. Da nicht entschieden werden kann, ob die Abweichungen rein statistischer oder zum bestimmten Teil auch systematischer Natur sind, wird dieser Effekt durch einen erweiterten Fehler der Einzelmessung und damit der Äquivalenzdosis berücksichtigt (Details siehe Anhang C).

Die Dosisleistung wurde aus γ -spektrometrischen Messungen des Basaltes (für die Proben Kahlen B und Kahlen C auch des Sandsteines) und durch β -Zählung bestimmt. Dünnschliff-Untersuchungen an den Sandsteinen ergaben, dass die mittlere Größe der Quarzkörner unter $200 \mu\text{m}$ beträgt, so dass in guter Näherung ein Abschwächungsfaktor für die interne β -Strahlung von 0,9 angenommen werden kann. Gradienten in der externen γ -Dosisleistung der cm mächtigen Xenolithe wurden durch ein selbst geschriebenes Programm berücksichtigt, das eine geometrische Abschätzung durchführt (Erläuterungen in Anhang A). Neutronen-Aktivierungs-Analysen (NAA), die an den meisten Quarzproben durchgeführt wurden, zeigten übereinstimmend äußerst geringe Konzentrationen von U, Th und K nahe der Nachweisgrenze (Tabelle in Anhang D), so dass die innere Dosisleistung der Quarzkörner vernachlässigt werden kann. Der Wassergehalt der Basalte bewegt sich zwischen 4–12%. Nach Berechnung der Dosisleistung kann nach Gleichung (2.12) das Alter der Probe bestimmt werden. Tabelle 5.1 listet die Ergebnisse der ESR-Datierungen auf (Woda *et al.*, 2000). Die Radionuklidgehalte und weitere analytische Daten, welche zur Altersberechnung benötigt werden, befinden sich in Anhang D.

5.4 Diskussion

5.4.1 Anwendbarkeit der exponentiellen Sättigungsfunktion

Alle Äquivalenzdosen in Tabelle 5.1 sind mit der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion bestimmt worden. Anzahl der Dosispunkte, Dosischritte und maximale Bestrahlungsdosis sind auf eine optimale D_E -Bestimmung mit dieser Funktion zugeschnitten. In Kapitel 3.1.3 wurde gezeigt, dass bei hohen Dosen die Wachstumskurve des Al-Zentrums besser durch die Kombination von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen beschrieben werden kann und anhand von Simulationen gezeigt, dass aber für Äquivalenzdosen bis 1000 Gy die einfache exponentielle Sättigungsfunktion eine ausreichende Näherung darstellen sollte. Dies soll hier an den experimentellen Datensätzen nachgeprüft werden. Dazu wurde die Funktion (3.8) an alle Dosisaufbaukurven angepasst und die D_E bestimmt. Aufgrund der vergleichsweise geringen Bestrahlungsdosis von maximal 8 000 Gy wurde die zweite Komponente durch eine Gerade genähert:

$$S(D) = S_1 \left(1 - e^{-\frac{D+D_E}{D_1}} \right) + m(D + D_E), \quad (5.1)$$

m bezeichnet die Steigung der Geraden. Der Vergleich mit den Äquivalenzdosen, die sich aus der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion ergeben ist in Abbildung 5.8 dargestellt.

Probe	\dot{D} [Gy/ka]	D_E [Gy]	ESR-Alter [ka]	Vergleichsalter [ka]
Gemündener Maar	$1,02 \pm 0,06$	$31,6 \pm 2,5$	30 ± 4	$> 20^1$
	$1,09 \pm 0,06$	35 ± 7 (Ti)	33 ± 7 (Ti)	
Mosenberg	$1,09 \pm 0,06$	94 ± 5	87 ± 8	81 ± 13^2 81 ± 21
Fornicher Kopf:				
For 2	$3,79 \pm 0,97$	572 ± 27 540 ± 90 (Ti)	151 ± 40 142 ± 44 (Ti)	186 ± 13^2
For 5	$1,08 \pm 0,06$	331 ± 20	305 ± 26	
For 7	$1,06 \pm 0,06$	204 ± 10	192 ± 14	
For D	$1,06 \pm 0,06$	320 ± 16	301 ± 23	
Kahlenberg:				
Kahlen A	$1,87 \pm 0,07$	938 ± 72	502 ± 43	541 ± 63^3
Kahlen C	$1,79 \pm 0,07$	1124 ± 90	629 ± 60	515 ± 10 494 ± 19
Eisenbühl:				
K 800	<i>0,25</i>	181 ± 10	<i>733</i>	
K 859	$1,15 \pm 0,06$	615 ± 56	537 ± 60	$200-400^4$
K 861	$1,23 \pm 0,07$	720 ± 66	585 ± 62	
Kammerbühl:				
K 801 B	$1,19 \pm 0,06$	894 ± 60	751 ± 64	
K 803 A	$1,19 \pm 0,06$	915 ± 81	769 ± 79	$580-890^4$
K 801 A	$1,19 \pm 0,06$	336 ± 35	285 ± 33	

Tab. 5.1: Ergebnisse der ESR-Datierungen. Das Alter der Probe K 800 ist kursiv gedruckt, da es nur eine grobe Abschätzung mit einer großen systematischen Unsicherheit darstellt.

¹Negendank *et al.* (1990), ²Leyk & Lippolt (1999), ³Schnepf & Hradetzky (1994), ⁴Wagner *et al.* (1998).

Man sieht, dass sich für fast alle Proben im Rahmen der Fehler kein signifikanter Unterschied in der D_E bei Verwendung beider Fitfunktionen ergibt. Nur bei der Probe K 859 ist die Abweichung außerhalb der 2σ -Umgebung. Die gestrichelte Linie ist eine lineare Regression, die durch alle Datenpunkte gelegt wurde. Sie zeigt eine Tendenz an, die auch bei den Simulationen erkennbar war, dass bei zunehmender D_E die Ergebnisse auseinanderlaufen, wobei die Abweichung bei 1000 Gy ca. 10% beträgt. Aufgrund der Erweiterung auf vier freie Parameter bei der Verwendung von Gleichung 5.1, wird der Fehler der D_E wesentlich vergrößert, von 5-9% auf 15-25%. In Einzelfällen kann es sogar zu pathologischen Fällen (Fornicher Kopf) kommen, bei denen der D_E Fehler über 100% beträgt. Generell gibt es bisher keine Untersuchungen, wie bei Verwendung von Gleichung 5.1 der maximale Bestrahlungsbereich und die Bestrahlungsschritte gewählt werden müssen, um eine Minimierung des statistischen Fehlers der D_E zu erhalten.

Die im Rahmen der Fehler festgestellte Übereinstimmung für fast alle Proben bestätigt

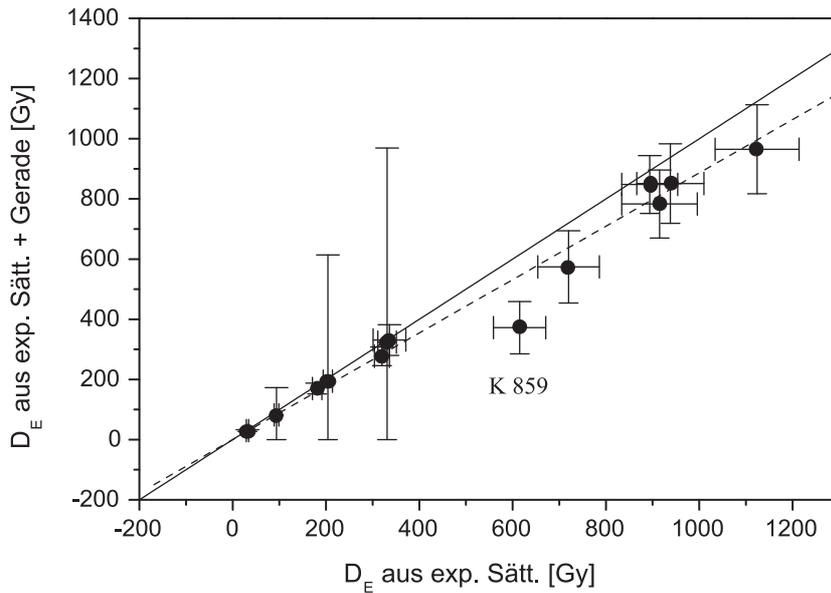


Abb. 5.8: Vergleich der Äquivalendosen, die mit der einfachen exponentiellen Sättigungsfunktion und mit der Summe aus einer exponentiellen Sättigungsfunktion und einer Geraden gewonnen wurden. Bis auf die Probe K 859 ergibt sich im Rahmen der Fehler eine Übereinstimmung.

die aus den Simulationen gewonnene Erkenntnis, dass die einfach exponentielle Sättigungsfunktion eine ausreichende Näherung darstellen sollte. Eine Ausnahme bildet die Probe K 859 (Eisenbühl). Hier muss noch höher bestrahlt werden, um die zweite Komponente besser definieren zu können. Mit einer genauer bestimmten Äquivalenzdosis kann dann entschieden werden, ob in diesem Fall eine Korrektur durchgeführt werden muss.

5.4.2 Uran-Reihen-Ungleichgewichte in Vulkaniten

Bei der Berechnung des Alters wurde, wie in allen bisher publizierten ESR Studien, vorausgesetzt, dass sich die Radionuklide der Uran-Zerfallsreihen im Basalt im Gleichgewicht befinden. Dies ist streng genommen nicht der Fall. Eine Fraktionierung zwischen dem Uran-Isotop ^{238}U und dem Tochterisotop ^{230}Th ist bei Bildung der magmatischen Gesteine vielmehr die Regel als die Ausnahme (Peate *et al.*, 2000, Asmerom, 1999 und Ivanovich & Harmon, 1992). Dies wird u.a. durch unterschiedliche Verteilungskoeffizienten der Isotope zwischen Festphase und Schmelze verursacht und ist die Grundlage der Th/U-Datierung von vulkanischen Gesteinen. Basalte sind unabhängig vom Entstehungsort (Ozeanboden oder Kontinent) fast universell an ^{230}Th angereichert (sogenannter ^{230}Th -Überschuss, engl. *excess*; Ivanovich & Harmon, 1992). Dabei kann in den Eifel Vulkaniten ein initialer ^{230}Th -Überschuss von 25–40% vom Gleichgewichtswert abgeschätzt werden (Peate *et al.*, 2000). Der Überschuss verringert sich nach 200 ka auf 4–7% und kann damit im Rahmen der Präzision von γ -Spektrometern, die zur Bestimmung der Radionuklidgehalte in der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurden, nicht aufgelöst werden.

Die Frage ist nun, wie groß der systematische Fehler in der Altersberechnung ist, wenn ein Ungleichgewicht in der Uran-Reihe nicht berücksichtigt wird. Da die externe γ -Dosisleistung zu wesentlichen Teilen auch von der ^{232}Th -Zerfallsreihe und dem ^{40}K -Isotop herrührt, kann selbst ein $^{230}\text{Th}_{\text{excess}}$ von 40% einen nur geringen Einfluss auf die Dosisleistung haben. Diese Vermutung kann wie folgt quantitativ abgeschätzt werden:

Bezeichne \dot{D}_{GG} die Gleichgewichtsdosisleistung und entsprechend \dot{D}_{UG} die Ungleichgewichtsdosisleistung, die proportional zur Aktivität von $^{230}\text{Th}_{\text{excess}}$ ist, so gilt für die Gesamtdosisleistung $\dot{D}(t)$:

$$\dot{D}(t) = \dot{D}_{UG} e^{-\lambda_{230}t} + \dot{D}_{GG}, \quad (5.2)$$

mit der Zerfallskonstanten von ^{230}Th λ_{230} . Für das Alter T berechnet sich dann die D_E wie folgt (Gleichung (2.11)):

$$D_E = \int_0^T \dot{D}(t) dt = \frac{\dot{D}_{UG}}{\lambda_{230}} (1 - e^{-\lambda_{230}T}) + \dot{D}_{GG}T. \quad (5.3)$$

Nähme man nun an, dass das Umgebungsgestein im Gleichgewicht sei, so würde für die Dosisleistung nur der Gleichgewichtsanteil \dot{D}_{GG} berücksichtigt. Unter Benutzung der Altersgleichung (2.12) erhielte man ein scheinbares Alter T' :

$$T' = \frac{D_E}{\dot{D}_{GG}} = T + \frac{\dot{D}_{UG}}{\dot{D}_{GG}} \frac{1}{\lambda_{230}} (1 - e^{-\lambda_{230}T}), \quad (5.4)$$

welches das wahre Alter T um den Betrag des zweiten Summanden überschätzt. Um die Formel quantitativ auszuwerten, wurden die Radionuklidgehalte der Lokalität Mosenberg als repräsentatives Beispiel verwendet und für die initiale $^{230}\text{Th}_{\text{excess}}$ -Aktivität die minimale und maximale Abschätzung von 25 und 40% angenommen. Abbildung 5.9 zeigt die prozentuale Abweichung des scheinbaren Alters in Abhängigkeit des wahren Alters. Man sieht,

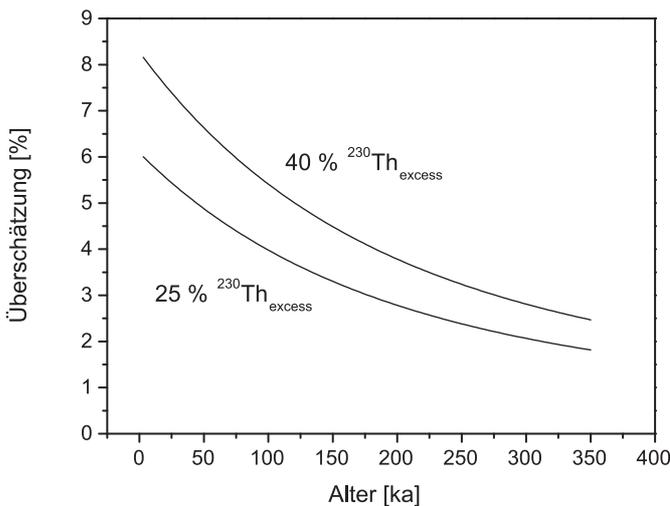


Abb. 5.9: Überschätzung des Alters bei angenommenem Aktivitätsgleichgewicht in der U-Zerfallsreihe. Die beiden Kurven stellen Berechnungen mit initialem ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$)-Verhältnis von 1,25 und 1,40 dar.

dass für Proben, die älter als 180 ka sind, die Überschätzung bereits weniger als 5% beträgt und damit der systematische Fehler unter dem statistischen Altersfehler von mindestens 8% liegt. Bei einem Alter über 250 ka ist die Abweichung unter 3% gefallen und damit vollends

vernachlässigbar. Bei jungen Ereignissen kann aber die Abweichung im Extremfall in den Bereich der statistischen Altersungenauigkeit kommen. In diesem Fall sollte auch in der γ -Spektrometrie das Ungleichgewicht erkennbar sein und in der Altersberechnung entsprechend berücksichtigt werden. Die durchgeführte Abschätzung ist für jene Proben repräsentativ, bei denen die Dosisleistung ausschließlich durch die externe γ -Strahlung gegeben ist. Gibt es einen signifikanten Beitrag der α -, β - oder γ -Strahlung innerhalb der Probe zur Dosisleistung, wie es bei den Sandsteinproben der Fall ist, wird der Einfluss des Ungleichgewichtes weiter verringert.

Die Vernachlässigung der Zeitabhängigkeit der Dosisleistung erweist sich für die in dieser Arbeit datierten Proben daher als gerechtfertigt. Eine Ausnahme stellt das Gemündener Maar dar. Hier wurde in der Tat ein Ungleichgewicht festgestellt, allerdings besteht es nicht in einer Anreicherung von ^{230}Th (Abbildung 5.10). Mit der γ -Spektrometrie können neben

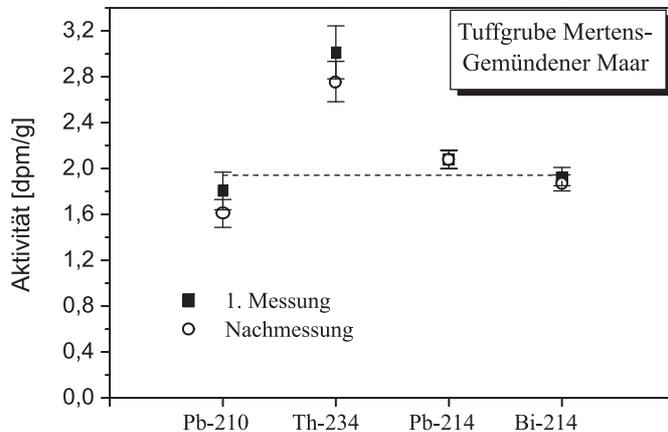


Abb. 5.10: γ -spektrometrische Daten der ^{238}U -Zerfallsreihe im Tuff des Gemündener Maares. ^{234}Th ist aufgrund der Halbwertszeit (HWZ) von nur 24,1 d mit dem Mutternuklid ^{238}U im Gleichgewicht. ^{214}Bi und ^{214}Pb sind kurzlebige Folgeprodukte von ^{226}Ra und ^{222}Rn . ^{210}Pb (HWZ=22,3 Jahre) gibt Hinweise auf evtl. Radonverlust im Tuff.

der Aktivität des Nuklids ^{238}U , welches über die kurzlebige Tochter ^{234}Th bestimmt ist, nur die Folgeprodukte ^{214}Bi , ^{214}Pb und ^{210}Pb der Nuklide ^{226}Ra und ^{222}Rn gemessen werden (die drei Nuklide werden deshalb auch Radiumgruppe genannt). ^{234}U und ^{230}Th sind der direkten Beobachtung nicht zugänglich. In den Tuffen des Gemündener Maares ist nun die Aktivität von ^{238}U ($2,85 \pm 0,17 \text{ dpm/g}$)⁴ um ca. 50% erhöht gegenüber der Aktivität der Radiumgruppe (Mittelwert von $1,94 \pm 0,06 \text{ dpm/g}$). Dies kann entweder durch eine Anreicherung von Uran oder durch eine Abreicherung von ^{230}Th oder ^{226}Ra zustande kommen. Eine U-Anreicherung im vulkanischen Gestein wird aber nur in Subduktions-Vulkaniten an konvergierenden Plattengrenzen, nicht aber bei Intraplatten-Vulkanen beobachtet (Ivanovich & Harmon, 1992). Ungleichgewicht im $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ -Verhältnis ist bei jungen Vulkaniten zwar häufig anzutreffen, besteht aber ausnahmslos in einer Anreicherung und nicht in einer Abreicherung von ^{226}Ra (ebd.). Zusätzlich stellt sich das Problem der kurzen Halbwertszeit von ^{226}Ra von 1,6 ka im Vergleich zum Eruptions-Alter von 30 ka, so dass sich über diesen Lagerungszeitraum ein initiales Ungleichgewicht vollständig abgebaut haben müsste. Da in den Tuffen von Maaren der Anteil an Nebengestein bis zu 100% betragen kann, können Ungleichgewichts-Effekte, die allein von den magmatischen Gesteinen herrühren, bis an die

⁴dpm = decay per minute; Zerfall pro Minute.

Nachweisgrenze „verdünnt“ werden. Die angeführten Argumente legen es nahe, die Ursache für das beobachtete Ungleichgewicht eher in post-eruptiven geochemischen Vorgängen zu suchen, deren Mechanismus aber ohne weitere Daten nicht erklärt werden kann. Da Zeitpunkt, Dauer und Ausmaß der Fraktionierungsprozesse unbekannt sind, macht es wenig Sinn, Modellrechnungen durchzuführen. Für die Altersberechnung wurde deshalb eine minimale und eine maximale Dosisleistung bestimmt, indem die beiden Aktivitäten als jeweils repräsentativ für die gesamte Uran-Zerfallskette angesehen wurden. Beide Dosisleistungen sind in Tabelle 5.1 angegeben. Auch hier ist der Einfluss des Ungleichgewichtes gering. Aus den jeweils erhaltenen Altern wurde der Mittelwert gebildet und der Altersfehler entsprechend erweitert.

5.4.3 Vergleich mit unabhängigen Altern

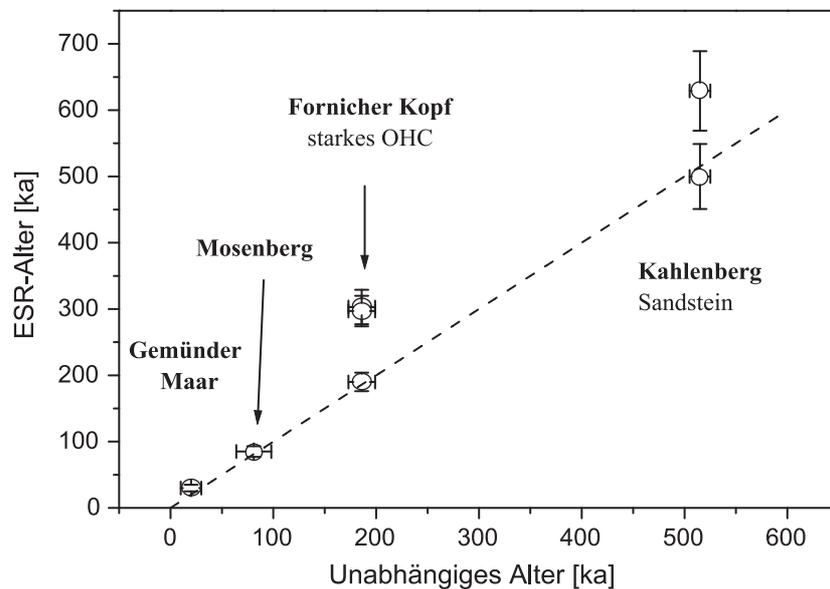


Abb. 5.11: Vergleich der ESR-Alter mit unabhängigen Altern (stratigraphisch oder $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) für die Eifel-Vulkane. Die gestrichelte Linie stellt die 1:1 Gerade dar. Man sieht generell eine gute Übereinstimmung bis 500 ka. Zwei Proben der Lokalität Fornicher Kopf überschätzen das Alter jedoch um 50%.

Abbildung 5.11 zeigt den Vergleich der ESR-Alter mit unabhängigen Altern für die Eifel-Vulkane. Zwei Gesichtspunkte fallen auf: Erstens sieht man für fünf Proben eine gute Übereinstimmung mit $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Altern bis 500 ka, was beweist, dass die ESR-Datierung von Quarzen mit dem Al-Zentrum *generell* in diesem Zeitbereich möglich ist. Zweitens überschätzen zwei Proben der Lokalität Fornicher Kopf das unabhängige Alter und das dritte ESR-Alter um 50%. Alle drei Proben dieser Lokalität zeigen ein schwaches E'_1 -Signal, aber ein starkes OHC-Signal. Diese Proben werden detailliert in Abschnitt 5.4.4 diskutiert.

Es stellt sich die Frage, warum im Gegensatz zu einigen früheren Arbeiten eher ermutigende Ergebnisse erzielt wurden. Dies kann in mehreren Ursachen begründet liegen. Es wurde argumentiert (siehe zum Beispiel *Rink (1997)*), dass aufgrund der mittleren Lebens-

dauer des Al-Zentrums von 1-4 Ma, Altersunterschätzungen bei Proben über 200 ka auftreten können. Diese Angaben gelten aber nur für *vulkanischen* Quarz. In Quarzen aus Graniten ist die Lebensdauer um drei Größenordnungen höher, wonach Datierungen bis 700 Ma möglich wären! Aufgrund der geringen Anzahl an Untersuchungen kann nicht entschieden werden, wie allgemeingültig diese Angaben sind. Sie zeigen aber, dass bei xenolithischen Quarzen, die in der vorliegenden Arbeit ausschließlich verwendet wurden, das Al-Zentrum potenziell über 500 ka hinaus stabil sein *kann*. Die Eifel und der Egergraben bringen darüber hinaus in zweierlei Hinsicht günstige geologische Voraussetzungen für eine erfolgreiche ESR-Datierung mit. Erhöhte Umgebungstemperaturen von über 50 °C können über den gesamten Datierungszeitraum ausgeschlossen werden. Alle untersuchten Vulkane stellen lokal begrenzte, kurzzeitige Einzelereignisse dar⁵. Eine thermische Beeinflussung der Proben durch spätere Ausbrüche, die in anderen Studien zu massiven Altersverfälschungen geführt haben, ist hier nicht gegeben. Geothermische Aktivität kann die ESR-Uhr ebenfalls partiell oder vollständig nullstellen. Auch dies war bei den untersuchten Vulkanen nicht der Fall, es wurde beispielsweise keine Rotfärbung der Lava durch Oxidation festgestellt.

Die Probe For 2, die einen Silikat-Xenolith darstellt, wurde wegen systematischer Unsicherheiten in den Altersvergleich nicht mit aufgenommen. Aufgrund des hohen Gehaltes an kaliumreichen Feldspäten im Xenolith ergibt sich eine ungeschwächte innere β -Dosisleistung von $4,08 \pm 0,19$ Gy/ka, die wesentlich größer als die externe γ -Dosisleistung von ca. 1 Gy/ka ist. Die Größe der Quarzkörner reicht in dem Xenolith bis zu 2 mm und liegt damit im Bereich der mittleren Reichweite der β -Strahlung, so dass β -Abschwächungsfaktoren sehr bedeutsam werden. Die Bestimmung der mittleren Korngröße erwies sich aber als problematisch. Im Dünnschliff erwies sich die Verteilung der Quarz- und Feldspatkörner sowie die Größe der Quarzkörner als sehr heterogen. Aus der begrenzten Anzahl der Körner, welche in dem Schliff erfasst wurden, konnte nur eine grobe Abschätzung des mittleren Korndurchmessers von $1 \pm 0,5$ mm durchgeführt werden. Hieraus lässt sich nur ein grober Bereich des β -Abschwächungsfaktors bestimmen, er führt zu einer großen statistischen und systematischen Unsicherheit in der Bestimmung der effektiven Dosisleistung und folglich des Alters.

Aufgrund dosimetrischer Probleme kann auch die Probe K 800 des Vulkans Eisenbühl nicht präzise datiert werden. Die großen Ausmaße der Probe verursachen starke Gradienten in der externen γ -Strahlung, die eine genaue Erfassung der externen Dosisleistung unmöglich machen. Die Abmessungen des näherungsweise ellipsoiden bzw. quaderförmigen Xenoliths in den drei Raumrichtungen beträgt ca. 46 cm, 23 cm und 30-45 cm. Da das Gestein im Aufschluss angeschnitten wurde, kann die Größe senkrecht zur Aufschlusswand (dritte Raumrichtung) nur grob geschätzt werden. Um zumindest eine ungefähre Altersvorstellung zu bekommen, wird die Probe als eine ebene Schicht mit einer Dicke von 23 cm aufgefasst. Dann kann man auf die Formel zur Berechnung des γ -Abschwächungsfaktors für Schichtgeometrien zurückgreifen, die in *Aitken et al. (1985)* publiziert ist. Damit erhält man einen Abschwächungsfaktor von 0,2, woraus sich ein ESR-Alter von 733 ka ergibt. Dieser Wert ist aus zwei Gründen mit einer hohen systematischen Unsicherheit behaftet: Zum Ersten ist die Formel in *Aitken et al. (1985)* eine aus Messdaten gewonnene empirische Beschreibung, die nur für Proben mit Dicken bis

⁵Man nennt Schlackenkegel deshalb auch *monogenetische* Vulkane (*Schmincke, 1986*).

6 cm experimentell abgesichert ist. Im Falle von K 800 muss aber auf eine viel größere Dicke von 23 cm extrapoliert werden. Zum Zweiten setzt die Berechnungsformel voraus, dass zur Bestimmung der Äquivalenzdosis die gesamte Probe, exklusiv der äußersten 2 mm, verwendet wird. Bei der Probe K 800 wurde aber nur der innere Teil von 10 cm Durchmesser analysiert, die Dosisinformation der äußeren Schichten wurde nicht berücksichtigt. Die in Anhang A dargestellte Abschätzung von γ -Gradienten setzt ebenfalls voraus, dass die Dosis an der ganzen Probe bestimmt wird und kann folglich kein vertrauenswürdigeres Ergebnis erzielen (Man erhält einen ähnlichen Abschwächungsfaktor von 0,24). Solche großen Xenolithe sollten also bei zukünftigen ESR-Datierungen vermieden werden.

Die ESR-Alter der anderen beiden Proben des Vulkans Eisenbühl stimmen im Rahmen der Fehler gut miteinander überein und ergeben ein mittleres Alter von 560 ka. Mit der Alpha-Rückstoßspuren-Methode wurde ein Altersbereich von 200–400 ka erzielt. Dieses Alter ist vorläufig, da der ^{230}Th -Gehalt an den Glimmern noch nicht bestimmt werden konnte, welcher aber wesentlich in die Altersgleichung eingeht (Wagner *et al.*, 1998). Es zeigt aber zumindest, dass man sich mit dem ESR-Alter in demselben Altersbereich befindet. Für die Lokalität Kammerbühl ergeben zwei Proben Alter in guter Übereinstimmung um 750 ka, während die dritte Probe ein signifikant jüngerer Alter von 285 ka liefert. Mit der Thermolumineszenz-Datierung wurde ein Altersbereich von 580–890 ka abgeschätzt, der die ESR-Alter der ersten beiden Proben stützt. Da die Dosisleistung für alle drei Proben gleich groß ist, kann die Altersunterschätzung von K 801 A nur durch thermisches Fading erklärt werden. Offensichtlich variiert die thermische Stabilität des Al-Zentrums in dieser Lokalität signifikant von Probe zu Probe. Es sei an dieser Stelle noch mal darauf hingewiesen, dass bei den Eifel-Vulkaniten keine Altersunterschätzung bis 500 ka festgestellt wurde.

5.4.4 Problematik der Nullstellung

In neun Proben war im ESR-Spektrum des natürlichen (= unbestrahlten) Aliquots das E'_1 -Zentrum und OHC nicht nachweisbar, in zwei dieser Proben (K 801 B und K 803 A) erschien das E'_1 -Zentrum nach künstlicher Bestrahlung. Nach Falguères *et al.* (1994) und den Ergebnissen in Kapitel 3.3 ist dies ein starkes Indiz für eine vollständige Nullstellung des Al-Zentrums und damit für die Glaubwürdigkeit der ESR-Alter. In den restlichen fünf Proben (drei Proben vom Fornicher Kopf (For D, For 5 und For 7) und K 859 und K 861) ist in den natürlichen Aliquots ein sehr schwaches E'_1 -Zentrum nachweisbar, bezüglich des OHC unterscheiden sich die Proben weiterhin. K 859 und K 860 zeigen ein schwaches OHC-, die drei Fornicher Kopf-Proben ein starkes OHC-Signal. Damit ist das *hinreichende* Kriterium für die Nullstellung, welches in Kapitel 3.3 diskutiert wurde, für diese Proben nicht erfüllt. Um die relative Charakterisierung „stark“ und „schwach“ quantitativ erfassen zu können, wäre der Vergleich mit unerhitztem Referenzmaterial von der jeweiligen Probenstelle vonnöten, welches aber nicht vorhanden war. Deshalb wurden E'_1 - und OHC-Signale auf die entsprechenden Signale einer ungebrannten Sedimentprobe normiert, die als Standard für die ESR-Messungen verwendet wird. Der Vergleich der Signale ist in Abbildung 5.12 dargestellt.

Die Temperaturen in basaltischen Magmen und Laven sind generell hoch (1000 °C), aber

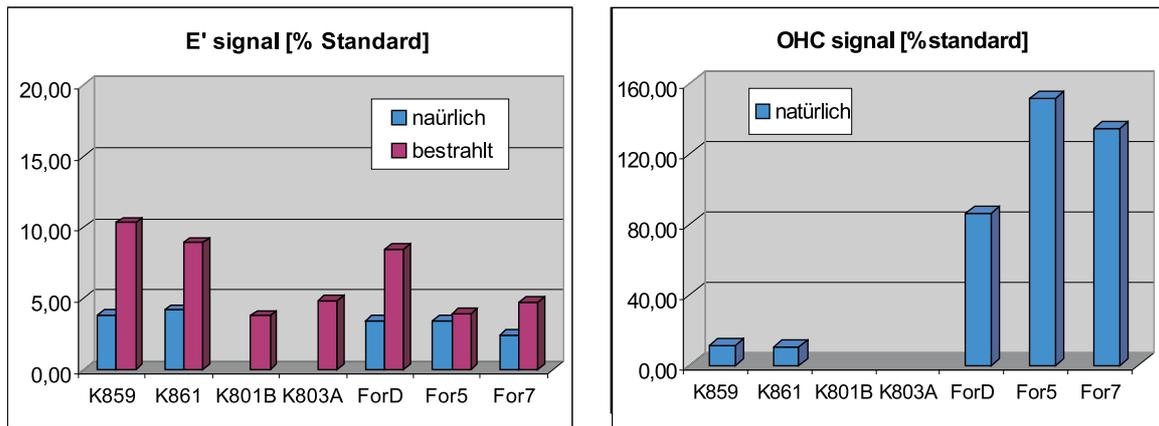


Abb. 5.12: Vergleich der Intensitäten der E'_1 und OHC-Signale in sieben Proben. Alle Signale wurden auf die Referenzsignale einer Sedimentprobe normiert. Während die natürlichen E'_1 -Signale nur wenige Prozent des Standardsignals betragen, liegen in drei Proben der Lokalität Fornicher Kopf die OHC-Signale in derselben Größenordnung wie das OHC-Signal des Standards.

bei Schlackenkegeln kann die Abkühlung sehr schnell erfolgen. Teilweise können die emporgeschleuderten Lavafetzen bereits in der Luft erstarren, dann häufen sie sich locker um den Förderort auf. Diese Locker-Gestein-Charakteristik war beispielsweise bei dem beprobten Aufschluss des Vulkans Fornicher Kopf zu beobachten. Werden Xenolithe erst unmittelbar an oder kurz unterhalb der Erdoberfläche von der Lava mitgerissen, kann die effektive Temperatureinwirkung wesentlich geringer sein als im Magma oder in seitlich ausfließenden Lavaströmen. Bezeichnenderweise zeigte die Probe des Mosenberg Vulkans, bei dem nicht lockere Schlacken, sondern der Lavastrom beprobt wurde, kein E'_1 - und OHC-Signal.

Da zwei der Proben der Lokalität Fornicher Kopf das unabhängige $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter überschätzen, die dritte Probe aber mit dem Alter übereinstimmt, waren Temperatur und Zeitdauer offensichtlich gerade in einem kritischen Bereich für eine vollständige oder unvollständige Nullstellung des Al-Zentrums. Diese Information wurde durch die Kombination eines schwachen E'_1 - und eines starken OHC-Signals in der Probe konserviert. Ein *schwaches* OHC-Signal würde dann, bei gleichem Ausgangsgestein, ein Indikator für eine höhere Temperatur und/oder Zeitdauer sein, die ausreichend sein sollte, um existierende paramagnetische Al-Zentren vollständig zu zerstören. Diese Hypothese müsste durch zeitaufgelöste Heizexperimente an unerhitzten und thermisch nullgestellten Quarzen überprüft werden. Da die Krustengesteine, die von dem Magma mitgerissen wurden, in der Eifel aus dem Unterdevon stammen und damit über 300 Ma, im Egergraben über 430 Ma alt sind (persönliche Mitteilung H. Kämpff), erwartet man für die Quarze dieser Gesteine intensive E'_1 - und OHC-Signale. Auch ohne Referenzmaterial kann somit das schwache OHC-Signal der Eisenbühl-Proben nur auf die Temperatureinwirkung und nicht auf ein bereits schwaches OHC-Signal der Ausgangsgesteine zurückgeführt werden. *Miallier et al.* (1994a) beobachteten in xenolithischem Quarz ebenfalls ein schwaches E'_1 - und OHC-Signal und erhielten mit der roten TL, die bei *höheren* Temperaturen als das Al- und Ti-Zentrum nullgestellt wird, ein mit dem $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Alter übereinstimmendes Alter (siehe Stand der Forschung).

Aufgrund der aufgestellten Hypothese wird eine Erweiterung des Kriteriums von *Falguères et al.* (1994) vorgeschlagen: Erhitzte Quarze aus jungen Vulkaniten, die kein *oder* ein sehr schwaches E'_1 - *und* OHC-Signal aufweisen, sind bei der Eruption vollständig nullgestellt worden und können mit dem Al-Zentrum datiert werden. Somit wäre das ESR-Alter des Eisenbühl-Vulkans von ca. 560 ka glaubwürdig.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Ziel der Arbeit war es, sowohl durch Grundlagenuntersuchungen als auch durch Anwendungen ein besseres Verständnis der Methode der ESR-Datierung von Quarzen zu erreichen und wenn möglich, systematische Fehlerquellen zu erkennen und zu korrigieren.

Basierend auf den aus Einkristall-Arbeiten abgeleiteten Parametern des Spin-Hamilton-Operators wurden Pulversimulationen der ESR-Zentren durchgeführt, die eine eindeutige Zuordnung der Komponenten von gemessenen Pulverspektren zu bestimmten Gitterdefekten ermöglichten. Dies stellt die Grundlage dar, um die Methode der Anpassung von Referenzspektren zur Intensitätsbestimmung anwenden zu können. Mit ihr kann eine fehlerfreie Auswertung auch bei sich überlagernden ESR-Spektren durchgeführt werden, wie es zum Beispiel bei dem $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ - und $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ -Zentrum oder dem $[\text{AlO}_4]^0$ -, dem unbekanntem S_1 -Zentrum und dem OHC der Fall ist. Das Pulverspektrum des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums konnte allerdings noch nicht befriedigend erklärt werden. In Proben unterschiedlicher Lokalitäten wurden die ESR-Spektren zweier unbekannter Zentren (S_1 und S_2) untersucht, die aufgrund der Ähnlichkeit der Hyperfeinstruktur, der g-Faktoren und der Temperaturabhängigkeit der Linienbreite bisher unbekanntem Varianten des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums zugeordnet wurden.

Wesentlich für eine verlässliche Datierung ist die Kenntnis der Dosisaufbaukurve des jeweiligen ESR-Zentrums, damit durch Extrapolation auf die richtige Äquivalenzdosis (D_E) geschlossen werden kann. Bei zwei Isomeren des Ge-Zentrums, bei dem $[\text{TiO}_4/\text{H}]^0$ - und dem $[\text{TiO}_4/\text{Li}]^0$ -Zentrum wurde eine Überlagerung von Produktion und Reduktion durch die radioaktive Bestrahlung festgestellt. Unter der Annahme einer dosisabhängigen Konzentration an Fehlstellen konnte der Signalverlauf in erster Näherung quantitativ beschrieben werden. Die Reduktion könnte durch eine Überführung des lokal kompensierten Defekts in einen räumlich kompensierten Gitterdefekt zustande kommen.

Für das Ge-Zentrum wurde die Beobachtung anderer Autoren bestätigt, dass es aufgrund von Langzeitinstabilität nicht zur Datierung verwendet werden kann. Das Ti-Zentrum war darüber hinaus in fast allen zur Datierung verwendeten Proben dieser Arbeit nahe der Nach-

weisgrenze, so dass es nur in zwei Ausnahmefällen zur Altersbestimmung genutzt werden konnte. Damit erwies sich das Al-Zentrum als das bedeutendste Datierungszentrum.

Bei der Untersuchung der Dosisaufbaukurve des $[\text{AlO}_4]^0$ -Zentrums wurden bei höheren Dosen Abweichungen der Messwerte vom Modell des einfach exponentiell sättigenden Wachstums festgestellt. Als einfachste Erweiterung wurde die Summe von zwei exponentiellen Sättigungsfunktionen vorgeschlagen. Mit dieser Funktion konnte die Wachstumskurve über den gesamten Dosisbereich beschrieben werden. Die Abweichungen vom einfachen Modell könnten durch unterschiedliche Wirkungsquerschnitte der diamagnetischen Ausgangszustände $[\text{AlO}_4/\text{M}^+]^0$ für Locherfang oder durch die Wechselwirkung mit anderen Rekombinationszentren bzw. Elektronenfallen während der Bestrahlung zustande kommen. Wahrscheinlich ist eine Kombination beider Mechanismen. Anhand von Simulationen zum Signalwachstum konnte gezeigt werden, dass für Äquivalenzdosen bis 1000 Gy die einfache exponentielle Sättigungsfunktion eine ausreichende Näherung darstellt, um im Rahmen der Fehler auf die korrekte Äquivalenzdosis zu extrapolieren. Da bei allen zur Datierung verwendeten Proben die Äquivalenzdosis in diesem Bereich lag und bei der Summe zweier exponentiell sättigender Funktionen die Anzahl an freien Parametern zunimmt und damit der statistische Fehler der D_E vergrößert wird, wurde zur Datierung ausschließlich mit der einfach exponentiellen Sättigungsfunktion gearbeitet.

Untersuchungen zum Heiz- und Bleichverhalten des Al-Zentrums in thermisch nullgestelltem Quarz ließen den Schluss zu, dass die thermischen und optischen Eigenschaften bei fast allen untersuchten Proben durch eine oder mehrere unbekannte Elektronenfall(e)n bestimmt werden. Es könnte sich hierbei um einen diamagnetischen Defekt handeln, der in der Thermolumineszenz wirksam sein könnte.

An einer optisch und zwei thermisch nullgestellten Proben wurden deshalb vergleichende ESR- und TL-Untersuchungen durchgeführt. Die blaue Emission in der Lumineszenz im Spektralbereich von 470–500 nm zeigt in beiden Probenarten bei hohen Dosen eine Sensitivitätssteigerung für radioaktive Strahlung (zweites Wachstum) und einen Prädosiseffekt. Die rote Emission und die Emission im UV-violetten Bereich (380–440 nm) sättigen dagegen unter 2000 Gy. Das Al-Zentrum zeigt als einziges ESR-Zentrum systematisches Signalwachstum im untersuchten Dosisbereich und ist möglicherweise das Rekombinationszentrum für die blaue Emission. Eine direkte Korrelation ist aber nicht zu beobachten. Da das Al-Zentrum (Lochfalle) keinen Prädosiseffekt zeigt, müsste die Dosisinformation der TL in der Elektronenfalle gespeichert sein. Diese Elektronenfalle ist kein bekanntes ESR-Zentrum. Dabei kann das $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrum entgegen den Vermutungen von *Rink et al.* (1993) auch nicht die Elektronenfalle für den 220 °C-Peak der blauen Emission darstellen. *Wenn* das Al-Zentrum das Rekombinationszentrum für die blaue Emission darstellt, so muss ein unbekannter Anteil der Rekombinationen nicht-strahlend erfolgen. Das bedeutet, dass nicht entschieden werden kann, ob die thermischen Eigenschaften des Al-Zentrums ausschließlich durch diese TL-Falle bestimmt sind oder ob mehrere Fallen als Quelle für die Rekombinationselektronen dienen.

In der Anwendung wurde untersucht, inwieweit die ESR-Methode zur Altersbestimmung quartärer Vulkanausbrüche in der Eifel und des Egergrabens (Tschechei) beitragen kann. Für die Vulkanite der Eifel konnte eine gute Übereinstimmung mit unabhängigen Altern bis 500 ka

festgestellt werden, die das Potenzial der Methode in diesem Altersbereich unter Beweis stellt. Andererseits wurde bei einer Probe des Vulkans Kammerbühl im Egergraben (ESR-Alter von ca. 750 ka) eine signifikante Altersunterschätzung festgestellt, woraus geschlossen werden kann, dass die thermische Stabilität des Al-Zentrum bei dieser Lokalität signifikant von Probe zu Probe variieren kann. Da bis jetzt noch nicht bekannt ist, welche Faktoren die thermischen Eigenschaften des Al-Zentrums bestimmen, kann diese Variabilität noch nicht erklärt werden. Im Altersbereich über 500 ka sollte deshalb vorerst Einzelaltern mit Vorsicht begegnet werden. An zwei Proben der Lokalität Fornicher Kopf (Eifel) wurde eine Altersüberschätzung festgestellt, die auf eine unvollständige Nullstellung des Al-Zentrums während der Eruption zurückzuführen ist. Dabei stand das ESR-Alter der dritten Probe in Übereinstimmung mit dem unabhängigen Alter. Alle drei Proben weisen ein sehr schwaches E_1' -, aber ein starkes OHC-Signal auf, was offensichtlich einen Temperaturbereich und eine Zeitdauer indiziert, welcher kritisch für eine vollständige Nullstellung ist. In diesem Zusammenhang wurde eine Erweiterung des Kriteriums von *Falguères et al.* (1994) vorgeschlagen: Erhitzte Quarze aus jungen Vulkaniten, die kein oder ein sehr schwaches E_1' - und OHC-Signal aufweisen, sind bei der Eruption vollständig nullgestellt worden und können mit dem Al-Zentrum datiert werden.

6.2 Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen ermutigen dazu, in der ESR-Datierung thermisch nullgestellter Quarze eine sinnvolle Ergänzung zu anderen chronometrischen Datierungsmethoden zu sehen. Es wurde aber auch deutlich, dass noch Grundlagenarbeit nötig ist, um einerseits die Datierungsobergrenze des Al-Zentrums genauer definieren und um *ohne* unabhängiges Alter entscheiden zu können, ob das erhaltene ESR-Alter glaubwürdig ist. An ausgewählten Proben sollte deshalb die mittlere Lebensdauer des Al-Zentrums durch Heizexperimente im Labor ermittelt werden. Hierzu gehören vor allem die Proben der Lokalität Kammerbühl. Hier wird sich zeigen, ob die Stabilitätsanalysen die festgestellte Altersunterschätzung für die Probe K801 A stützen können, das heißt inwieweit Laborexperimente auf geologische Verhältnisse übertragbar sind.

Auch wenn die Lebensdauerabschätzungen für das Al-Zentrum erfolgreich sind, als praktikable Lösung für eine routinemäßige Überprüfung der thermischen Stabilität kommen sie aufgrund des hohen Zeitaufwandes nicht in Frage. Hier bietet sich die Lumineszenz an, wenn die vermuteten Zusammenhänge zwischen der blauen Emission und dem Al-Zentrum erhärtet werden können. In diesem Zusammenhang ist es besonders wichtig, die thermische Stabilität der blauen Emission zu ermitteln und mit der des Al-Zentrums zu vergleichen, um die Übertragbarkeit der aus der Lumineszenz ermittelten Parameter auf die ESR zu überprüfen.

Da das Al-Zentrum keine signifikante Sensitivitätsänderung durch Erhitzen aufweist, kann bei zukünftigen Datierungen die Regenerierungstechnik als zusätzliche Methode zur Bestimmung der Äquivalenzdosis eingesetzt werden. Dies hat vor allem bei Proben mit einer hohen D_E den Vorteil, dass sowohl die statistische Fehler bei der Extrapolation als auch systematische Fehler durch mögliche Abweichungen der Messwerte von der angepassten Funktion vermieden werden.

Es erscheint für die Anwendung als wenig sinnvoll, durch eventuelle Korrekturverfahren die Altersgrenze für die Datierung von Vulkaniten weit über 500 ka hinaus ausdehnen zu wollen. Während mit der ESR-Methode zunehmend systematische Unsicherheiten ins Spiel kommen, erreicht die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Methode in diesem Altersbereich eine Präzision und Verlässlichkeit, mit der die ESR-Datierung nicht mehr konkurrieren kann. Die Stärke der ESR-Methode liegt vielmehr in dem Bereich unter 300 ka, da hier systematische Fehlerquellen in der $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Datierung bedeutsam werden können und die ^{14}C -Datierung nicht mehr greift. Ein besonders lohnenswertes Ziel stellt die Datierung der Eifelmaare dar. Hier bietet sich mit der ESR-Datierung die einzige Möglichkeit der Altersbestimmung, da die $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ -Methode an den nebengesteinsreichen Tuffen nicht möglich ist (persönliche Mitteilung H.J. Leyk) und die ^{14}C -Datierung an organischer Substanz aus Maarmooeren nur ein Mindestalter liefern kann. Die erfolgreiche Datierung des Gemündener Maars in dieser Arbeit zeigt, dass die Hitzeentwicklung bei der phreatomagmatischen Explosion ausreichend sein kann, um die ESR-Uhr auf Null zu stellen. Während in den 80er Jahren noch der Eindruck vorherrschte, die Maare seien die jüngsten Vulkane der Westeifel und überwiegend in der Zeit vor 12,5 bis 10 ka entstanden, wurde bereits Ende der 80er Jahre die Vermutung geäußert, dass sich die Maare während der ganzen Dauer der vulkanischen Aktivität in der Westeifel gebildet haben und damit Alter bis zu mehreren 100 ka aufweisen sollten (Lorenz, 1988). Die ESR-Datierung an erhitzten Quarzen könnte damit einen wichtigen geochronologischen Beitrag liefern.

Die ESR-Spektroskopie an Quarzen ist nicht nur zur Datierung thermisch oder optisch nullgestellter Proben bei konstanter Oberflächentemperatur geeignet, sondern kann potenziell auch zur Altersbestimmung von abkühlenden geochronologischen Systemen eingesetzt werden. Mit der Kenntniss der sogenannten Schließtemperatur (Koshchug & Solovyov, 1998 und Dodson, 1973) können anhand der ESR-Altern von Proben eines kontinentalen Bohrkerns Rückschlüsse auf Abkühl- und Hebungsraten gezogen werden. Bisherige Pilotstudien zeigten dabei, dass die Schließtemperatur wesentlich unter den Schließtemperaturen der etablierten Datierungsmethoden (K/Ar, Rb/Sr, Spaltspuren) liegen könnte (Grün *et al.*, 1999, Scherer *et al.*, 1993 und Toyoda & Ikeya, 1991b). In einem jüngst bewilligten Projekt der Deutschen Forschungsgemeinschaft soll deshalb das Potenzial der ESR-Datierung an Quarz in diesem bisher nicht zugänglichen Niedertemperaturbereich erforscht und wenn möglich ein Thermochronometer mit einer Schließtemperatur unter 100 °C etabliert werden.

Anhang A

Ein Modell zur Abschätzung von Gamma-Gradienten

A.1 Problemstellung

Betrachtet man eine unendlich ausgedehnte Matrix mit homogener Verteilung von Radionukliden, so wird sich ein räumlich homogenes Strahlungsfeld bezüglich der α -, β - und γ -Strahlung ausbilden. Bringt man einen Probenkörper mit einem von der Matrix verschiedenen Radionuklidgehalt hinein, so wird im Umfeld der Probe die Homogenität gestört und es kommt zu Gradienten in der Probe. Das Ausmaß der Inhomogenität hängt dabei von dem Verhältnis der mittleren Reichweite der Strahlung im Medium zum Probenvolumen ab. Im Allgemeinen wird man daher bei der Probennahme bemüht sein, Proben auszuwählen, deren Abmessungen deutlich kleiner als die Reichweite der interessierenden Strahlungsart sind, und die damit das Umgebungsfeld vernachlässigbar oder möglichst gering und in quantifizierbarem Maße stören, um eine möglichst genaue Erfassung der Dosisleistung zu gewährleisten. Dies führte zum sogenannten Konzept der *Feinkorn*technik (Körner von 4-11 μm Durchmesser, Homogenität bezüglich α -Strahlung (ca. 20 μm Reichweite) und der *Grobkorn*technik (Körner von 100-200 μm Durchmesser, Homogenität bezüglich β -Strahlung (ca. 2 mm Reichweite) (Aitken, 1985).

Sind Gradienten in der Strahlung bedeutsam, müssen sie durch eine Abschätzung in der Dosisleistungsberechnung berücksichtigt werden. Dies geschieht durch die Gleichung:

$$\dot{D} = \phi \dot{D}_i + (1 - \phi) \dot{D}_e \quad (\text{A.1})$$

mit: \dot{D} : effektive Dosisleistung
 \dot{D}_i : interne Dosisleistung bei angenommener unendlicher Ausdehnung der Probe
 \dot{D}_e : externe Dosisleistung ohne Probe
 ϕ : Selbstabsorption,

die aus dem Superpositionsprinzip folgt (Aitken *et al.*, 1985). Für Quarz, der im Wesentlichen vernachlässigbar geringe Konzentrationen von Radionukliden aufweist, ist $\dot{D}_i = 0$ und damit

vereinfacht sich Gleichung (A.1) zu:

$$\dot{D} = (1 - \phi)\dot{D}_e \quad (\text{A.2})$$

ϕ gibt den Bruchteil der inneren Dosisleistung an, der in der Probe wirksam ist und kann für γ -Strahlung folgendermaßen ausgedrückt werden (*Brownell et al.*, 1968):

$$\phi = \frac{\text{Von Körper absorbierte Photonenenergie}}{\text{Von Quelle emittierte Photonenenergie}}$$

Für die in dieser Arbeit datierten Proben stellt sich aufgrund der Dimensionen der Xenolithe im cm-Bereich die Problematik, eine Abschätzung von Gradienten in der γ -Strahlung (ca. 30 cm Reichweite) für verschiedene Probengeometrien zu erhalten. Bisher gibt es für die ESR-Datierung experimentelle Daten für ϕ für Schichtgeometrie und Schichtdicken bis 6 cm (*Aitken et al.*, 1985) und berechnete Werte für Kugelgeometrie bis 9 cm Durchmesser (*Mejdahl*, 1983). Die Werte von *Mejdahl* (1983) greifen dabei auf Berechnungen von *Ellet & Humes* (1971) und *Brownell et al.* (1968) zurück, die die Monte-Carlo-Methode zur Lösung der Strahlungstransportgleichung angewandt haben. Dabei wird die Lebensgeschichte von Photonen im Medium simuliert, d.h. die Energieverluste aufeinanderfolgender Compton-Streuprozesse werden aufsummiert, bis ein Photoeffekt eintritt (Absorption) oder das Photon das Medium verlässt.

Im Prinzip kann man mit dem Monte-Carlo-Ansatz die Selbstabsorption für beliebige Geometrien berechnen. Die vergleichsweise aufwendige Programmierung konnte allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht geleistet werden. Es musste eine einfachere, schneller zu implementierende Abschätzung für die Selbstabsorption gewonnen werden.

Die Daten von *Mejdahl* (1983) zeigen näherungsweise einen linearen Zusammenhang zwischen Kugeldurchmesser und Selbstabsorption ϕ (Abbildung A.1). Geht man von der Nähe-

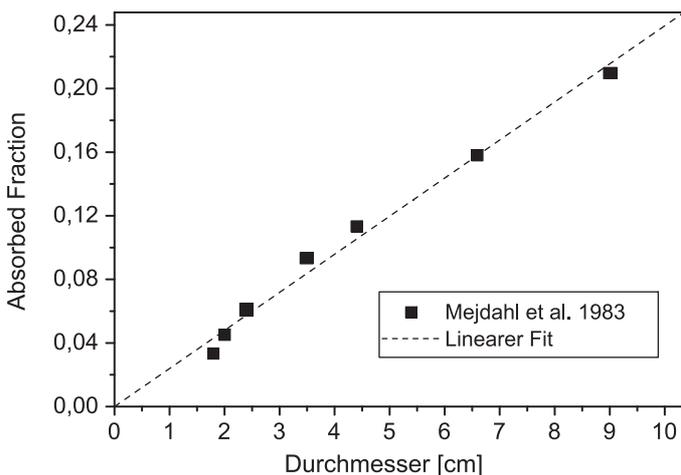


Abb. A.1: Zusammenhang zwischen ϕ und Kugeldurchmesser. Es ergibt sich näherungsweise eine lineare Abhängigkeit, die Steigung der Geraden beträgt 0,0241/cm (nach *Mejdahl* (1983)).

rung aus, dass sich die Photonen von ihrem Anfangsort in der Probe geradlinig wegbewegen, bis sie die Probe verlassen, dann kann man auf einfache Art und Weise eine Weglängenverteilung für jede Geometrie berechnen. Diese Verteilung lässt sich durch den Mittelwert oder den Median charakterisieren. Der Median einer Wahrscheinlichkeitsverteilung $p(x)$ ist dabei

der Wert x_{med} , für den kleinere und größere Werte von x gleich wahrscheinlich sind (Press et al., 1988):

$$\int_{-\infty}^{x_{med}} p(x) dx = \frac{1}{2} = \int_{x_{med}}^{\infty} p(x) dx \quad (\text{A.3})$$

Bestimmt man für eine bestimmte Probengeometrie beide Werte, so besteht der nächste Schritt darin, die entsprechende Kugelgeometrie zu finden, deren Weglängenverteilung denselben Mittelwert bzw. Median aufweist. Dies wird durch die aus den Simulationen gewonnene Erkenntnis erleichtert, dass bei der Kugel Mittelwert und Median proportional zum Radius sind:

$$\begin{aligned} x_{mitt} &= 0,75 R \\ x_{med} &= 0,695 R. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Hat man durch diese Gleichungen den der Probe äquivalenten Kugelradius bestimmt, so lässt sich mittels der in Abbildung A.1 dargestellten Regressionsgeraden die Selbstabsorption ϕ berechnen. Dieses Verfahren entspricht einer Art von „geometrischem Abgleich“ zwischen Probe und Kugel. Die Annahme der geradlinigen Ausbreitung der Photonen ist streng genommen nie erfüllt, da nach der mittleren freien Weglänge die Compton-Streuung, die der wesentliche Mechanismus für die Energiedeposition in der Probe ist, die Bewegungsrichtung des Photons signifikant ändert. Trotzdem kann die beschriebene Abschätzung sinnvoll sein, da beispielsweise bei einem Ellipsoid, dessen eine Hauptachse wesentlich länger als die anderen beiden ist, die langen Weglängen entlang der Hauptachse nur sehr selten vorkommen und die Weglängenverteilung damit durchaus ein Maß für die tatsächlichen Photonenwege sein kann (Abbildung A.2). Da dies eine zwar plausible aber letztendlich intuitive Begründung

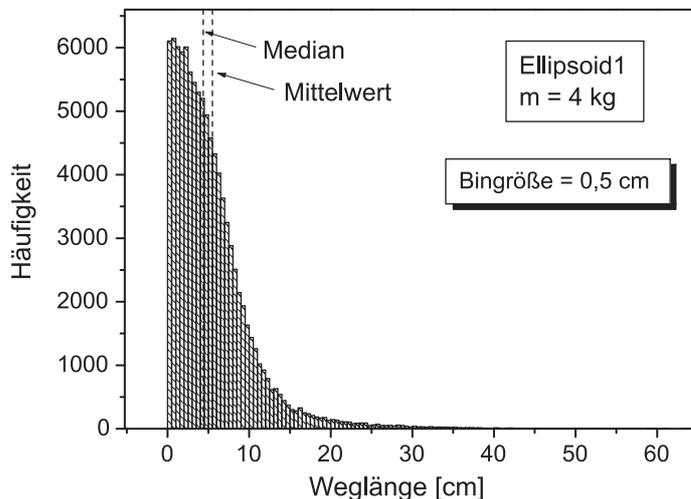


Abb. A.2: Beispiel einer Weglängenverteilung für ein Ellipsoid mit den Halbachsen $a = 3,85$ cm, $b = 6,94$ cm und $c = 35,72$ cm. Aufgrund der in c -Richtung sehr lang gestreckten Geometrie kommen Weglängen über 30 cm sehr selten vor, der größtmögliche Wert beträgt hier $2c = 71,44$ cm. Der Median der Verteilung beträgt 4,36 cm, der Mittelwert 5,5 cm.

ist, muss die Güte der Abschätzung an unabhängigen Berechnungen überprüft werden (siehe nächster Abschnitt).

A.2 Berechnungen

Für die in dieser Arbeit datierten Proben waren folgende Geometrien relevant: Kugel, Quader, Ellipsoid und Halbellipsoid. Zusätzlich wurde noch die Zylindergeometrie berücksichtigt.

Die Berechnung der Weglängenverteilungen wurde mit einer Monte-Carlo-Simulation durchgeführt. Zuerst wurde innerhalb der Probe ein zufälliger Anfangsort (x_0, y_0, z_0) gewählt. Danach wurde aus einer isotropen Richtungsverteilung eine bestimmte Richtung gelöst. Mit den zwischen 0 und 1 gleichverteilten Zufallszahlen Z_1 und Z_2 geschieht dies durch die Transformation (Dörschel *et al.*, 1992):

$$\begin{aligned}\varphi &= 2\pi Z_1 \\ \cos \vartheta &= 2Z_2 - 1.\end{aligned}$$

Durch den Anfangsort und die Richtung ist die geradlinige Ausbreitung vollständig festgelegt. Die Weglänge ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Probenoberfläche, die Koordinaten des Schnittpunktes sind dabei:

$$\begin{aligned}x_s &= x_0 + l \sin \vartheta \cos \varphi \\ y_s &= y_0 + l \sin \vartheta \sin \varphi \\ z_s &= z_0 + l \cos \vartheta.\end{aligned}$$

l bezeichnet die Weglänge. Setzt man die Schnittpunktskoordinaten in die entsprechende Gleichung der die Probe begrenzenden Oberfläche ein, so kann man l berechnen. Für beispielsweise ein Ellipsoid mit den Halbachsen a , b und c geschieht dies durch

$$\frac{x_s^2}{a^2} + \frac{y_s^2}{b^2} + \frac{z_s^2}{c^2} = 1,$$

womit man eine Gleichung 2.ten Grades für l erhält. Für jede Verteilung werden 10^5 Weglängen berechnet.

Brownell *et al.* (1968) geben in der Veröffentlichung Selbstabsorptionen nicht nur für Kugelgeometrie, sondern auch für zwei unterschiedliche Ellipsoide an (Abbildung A.3). Damit bietet sich eine ideale Möglichkeit, die Güte der vorgestellten Abschätzung an zwei Geometrien zu testen, die stark von der Kugelform abweichen, und auch zu entscheiden, welche charakteristische Größe der Weglängenverteilung zur Berechnung herangezogen werden soll, da nach Gleichung (A.4) Mittelwert und Median unterschiedliche Kugelradien und damit unterschiedliche Selbstabsorptionen liefern. In Abbildung A.4 sind die Ergebnisse für Ellipsoid 1 für verschiedene Photonenenergien angegeben, wie sie in Brownell *et al.* (1968) angegeben sind.

Man sieht, dass die beschriebene Abschätzung mit dem Mittelwert als Abgleichsfaktor die exakte Simulation bis zu 12% überschätzt, während mit dem Median eine bis zu ca. 12% Unterschätzung erreicht wird. Ebenfalls eingezeichnet ist die Selbstabsorption, die dem Kugelradius entspricht, der sich aus dem Mittelwert von dem aus dem Median und dem Mittelwert berechneten Kugelradius ergibt. Diese liegt nun zwischen -5% und +5% Abweichung vom richtigen Wert. Das tatsächlich wirksame ϕ , das in Gleichung A.1 zur Berechnung der

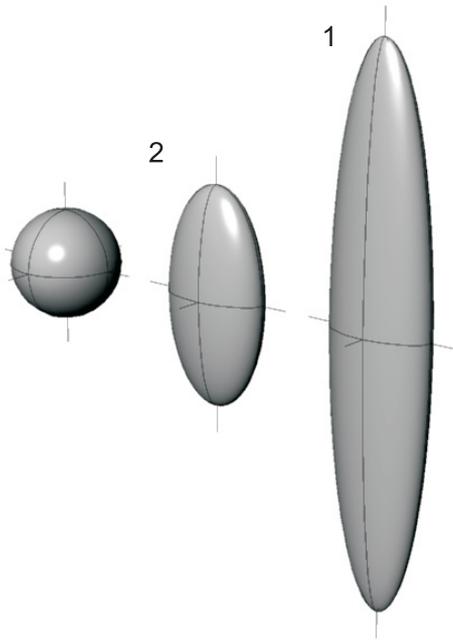


Abb. A.3: Anschauliche Darstellung der Ellipsoide, für die Selbstabsorptionen ϕ veröffentlicht sind. Bei Ellipsoid 1 beträgt das Verhältnis der Halbachsen 1 : 1,8 : 9,27 ; bei Ellipsoid 2 1 : 2 : 4 ; ganz links ist zum Vergleich die Kugelgeometrie dargestellt.

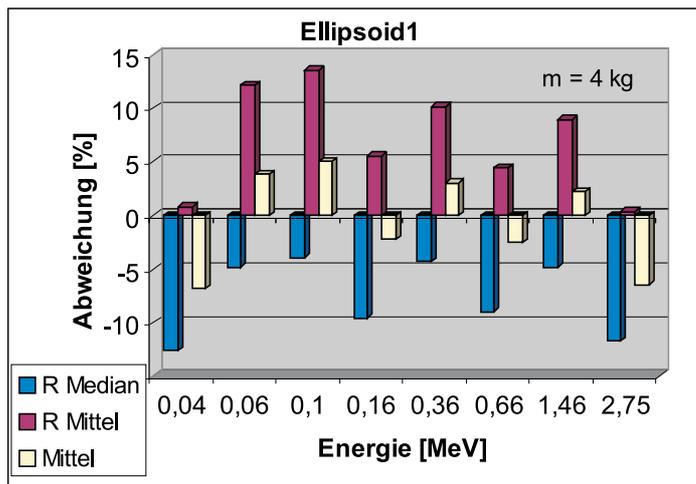


Abb. A.4: Vergleich der Abschätzung mit der exakten Berechnung für Ellipsoid 1 (Zigarrenform) in Abhängigkeit der Photonenergie.

effektiven Dosisleistung verwendet wird, hängt von dem Anteil der einzelnen Energien am Gesamt-Energiespektrum ab: Aus den ϕ_i für jede Energie E_i berechnet sich bei gegebenen spezifischen Aktivitäten von Uran, Thorium und Kalium (A_U , A_{Th} und A_K) ein mittleres ϕ zu:

$$\bar{\phi} = \frac{(\sum_i \omega_i E_i \phi_i) A_U + (\sum_j \omega_j E_j \phi_j) A_{Th} + (\sum_k \omega_k E_k \phi_k) A_K}{(\sum_i \omega_i E_i) A_U + (\sum_j \omega_j E_j) A_{Th} + (\sum_k \omega_k E_k) A_K},$$

dabei ist $\omega_{i,j,k}$ das jeweilige Verzweungsverhältnis in den entsprechenden Energiekanal. Das bedeutet, dass sich die Abweichung der Abschätzung von der exakten Simulation für $\bar{\phi}$ zwischen den in Abbildung A.4 dargestellten Extremwerten bewegen wird. Als Näherung wurden alle Energien gleich gewichtet und das arithmetische Mittel zwischen den verschiedenen ϕ gebildet. Dies ist in Abbildung A.5 für das Ellipsoid 1 in Abhängigkeit der Probenmasse und in Abbildung A.6 für das Ellipsoid 2 dargestellt.

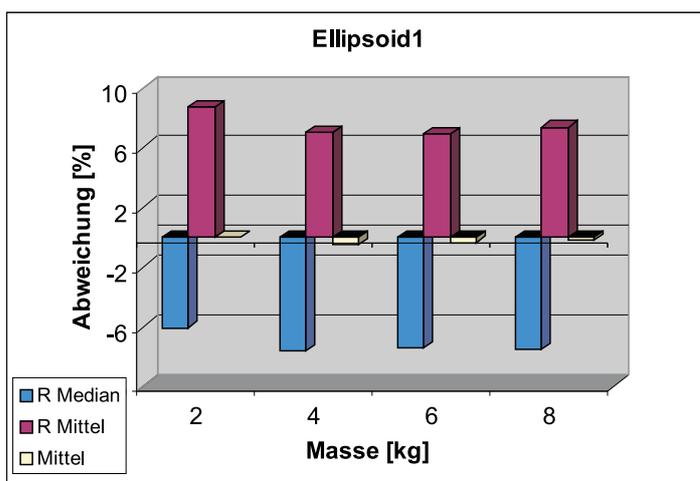


Abb. A.5: Vergleich der Abschätzung mit der exakten Berechnung für Ellipsoid 1 (Zigarrenform) in Abhängigkeit der Probenmasse (Probenvolumen).

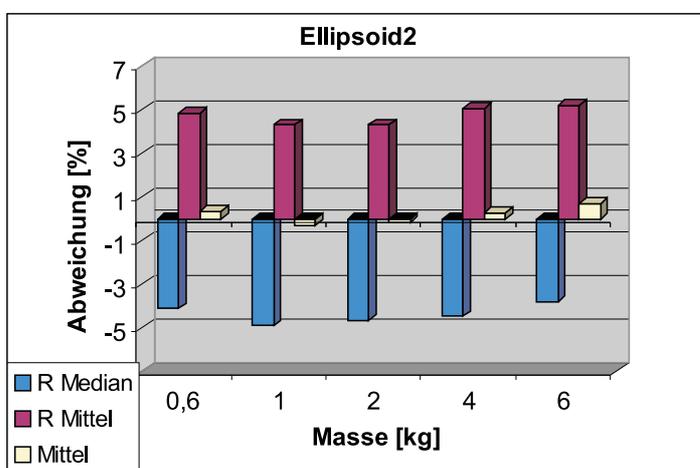


Abb. A.6: Vergleich der Abschätzung mit der exakten Berechnung für Ellipsoid 2 in Abhängigkeit der Probenmasse (Probenvolumen).

In beiden Fällen zeigt sich der gleiche Trend, dass mit dem Mittelwert aus x_{med} und x_{mitt} die besten Ergebnisse erzielt werden; im Rahmen der durchgeführten Mittelung über alle Energien wird die exakte Monte-Carlo Simulation von *Brownell et al. (1968)* sogar fast genau getroffen. Selbst die ungünstigste Situation einer Abweichung von $\pm 5\%$ ist ein sehr ermutigendes Ergebnis. Man sollte hierbei bedenken, dass die benutzten geometrischen Körper nur Näherungen für die in Wirklichkeit irregulären, komplizierteren Probengeometrien darstellen und die Bestimmung der Abmessungen am echten Objekt bereits einen Fehler von mindestens 5% aufweisen. Angesichts dieser Unsicherheiten kann man die vorgestellte Abschätzung als eine brauchbare, für diese Arbeit auf jeden Fall ausreichende Näherung betrachten. Unklar bleibt, ob die für das Ellipsoid festgestellte gute Übereinstimmung auch für andere geometrische Körper (Quader, Zylinder) gilt. Dies muss bis jetzt postuliert werden.

Tabelle A.1 gibt abschließend die für die in dieser Arbeit datierten Proben berechneten Selbstabsorptionen an.

Probe	Geometrie	Maße	ϕ
K801 B	Q	4 / 3,25 / 1,5	0,07
K803 A	Q	4,5 / 2 / 1,7	0,07
K801 A	Q	4 / 2 / 3	0,08
K859	Q	3,2 / 4 / 2,3	0,084
For 5	Q	2 / 1,5 / 2,8	0,055
For 7	Q	1,5 / 2,7 / 2,3	0,057
For D	Q	1,5 / 2 / 2,5	0,054
For 2	E	3,6 / 2 / 1,9	0,11
Kahlen A	Q	2,5 / 4,5 / 3	0,088
Kahlen C	Q	14 / 7 / 6	0,22
Mertens	H	3 / 3,5 / 4	0,125
Mosenberg	Q	3 / 2 / 1,5	0,056

Tab. A.1: Berechnete Selbstabsorptionen ϕ für die in dieser Arbeit datierten Proben. Bei der Spalte *Geometrie* steht „Q“ für Quader, „E“ für Ellipsoid und „H“ für Halbellipsoid. Die Maße bezeichnen die Kantenlängen des Quaders bzw. die Halbachsen des Ellipsoids, beim Halbellipsoid (Mertens) gibt die dritte Zahl die Höhe an.

Anhang B

Experimentelles

B.1 Das ESR Spektrometer

ESR Absorption wurde bisher bei Magnetfeldstärken von 0 bis zu 100 T gemessen, letztere im gepulsten Modus. Nach der Resonanzgleichung 2.7 hängt die nötige Frequenz elektromagnetischer Strahlung direkt vom Magnetfeld ab. Aus theoretischer Sicht wäre es vorteilhaft, diese Frequenz so hoch wie möglich zu wählen, da die spektrale Auflösung des g -Faktors proportional zur Frequenz steigt und die absolute Sensitivität des ESR Spektrometers ungefähr mit ν^2 zunimmt (Gleichung 2.8). Gleichzeitig nimmt aber das mögliche Probenvolumen ab. Bei 90 GHz (W-Band) sind die Abmessungen des Hohlraumresonators nur noch im Bereich von einigen mm (*Burghaus et al.*, 1992). Obwohl also die Sensitivität pro Einheits-Volumen hoch ist, beträgt das messbare Probenvolumen nur ca. $0,0024 \text{ cm}^3$. Hoch-Frequenz Spektrometer sind dann vorteilhaft, wenn die vorhandene Probenmasse ein kritischer Faktor ist¹ und die Signalstruktur bei niedrigeren Frequenzen nicht eindeutig aufgelöst werden kann. Die technischen Probleme, die durch die kleineren Wellenlängen auftreten und die Notwendigkeit von teuren supraleitenden Magneten für homogene Felder über 2,5 T, haben jedoch dazu geführt, dass sich in den vergangenen Jahrzehnten die etablierte ESR-Technik auf den Frequenzbereich um 10 GHz (X-Band) konzentriert hat, der bisher den besten Kompromiss zwischen Sensitivität und Gesamtkosten darstellt. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass in den letzten 10 Jahren viele der technischen Probleme gelöst und in einigen Forschungslabors Spektrometer konstruiert worden sind, die bei Frequenzen von 90 GHz bis zu 600 GHz arbeiten (*Smith et al.*, 1998).

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden im X-Band mit dem Spektrometer ESP 300E der Firma BRUKER durchgeführt. Die prinzipiellen Komponenten eines ESR Spektrometers sollen im Folgenden kurz dargestellt werden. Eine detaillierte Beschreibung findet sich z.B. in *Weil et al.* (1993). Ein ESR-Spektrometer besteht im Wesentlichen aus vier Bauteilen:

¹Ist das Probenvolumen in X- und W-Band gleich, wie es zum Beispiel bei kleinen Einkristallen der Fall ist, und bleiben alle übrigen Parameter konstant, so steigt die Sensitivität dramatisch mit der Frequenz, mit bis zu $\nu^{9/2}$. Der Wechsel von 9 GHz zu 90 GHz bringt in diesem Fall eine mehr als 10 000-fach erhöhte Empfindlichkeit!

1. Die Mikrowellenbrücke: Sie besteht aus der Quelle (Gunn-Diode oder Klystron) zur Erzeugung elektromagnetischer Wellen im X-Band, dem Abschwächer zur Einstellung der Leistung, dem Detektor, dem Referenz-Arm, um zu gewährleisten, dass der Detektor im linearen Bereich arbeitet und um Absorption und Dispersion messen zu können und schließlich dem Zirkulator, um den Detektor von der Quelle zu trennen.
2. Der Resonator: Über einen Einweg-Hohlleiter wird die linear-polarisierte Mikrowelle in einen Hohlraum-Resonator eingespeist, wo durch Resonanzüberhöhung ein stehendes Mikrowellenfeld erzeugt wird. Üblicherweise wird ein Rechteck-Resonator (TE_{012}) verwendet. Dieser enthält Öffnungen, in welche die ESR-Probe (in Glasröhrchen) eingeführt und im Zentrum des Resonators platziert wird.
3. Der Magnet: Der Resonator befindet sich im homogenen Feldbereich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten (Feldstärke um 0,34 T). Bei höheren Frequenzbereichen kommen supraleitende (bis 20 T) und Hybrid-Magneten (bis 40 T) zum Einsatz.
4. Die Messelektronik: Die Leistung des Mikrowellenfeldes wird über eine Diode am Hohlleiter gemessen, das Magnetfeld über eine Hall-Sonde kontrolliert und die Frequenz der Mikrowellen wird am Mikrowellengenerator nachreguliert (*Automatic Frequency Control*, AFC).

Das Spektrometer ESP300E besitzt eine temperaturvariable Kühleinheit, bei der Stickstoff verdampft und der Stickstoffstrom durch ein Heizrohr in ein Dewargefäß eingeleitet wird. Durch Regulierung des Dampfstromes kann die Messtemperatur im Bereich von 100–400 K variiert werden.

Alternativ kann die Messtemperatur durch Verwendung eines sogenannten Kühlfingers auf 77 K herabgesetzt werden. Dabei handelt es sich um ein spezielles Quarz-Dewargefäß, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt und in das die Probe platziert wird. Das Dewargefäß mit der Probe wird anschließend in den Resonator eingeführt. Da die Flüssigkeit im Resonator siedet, kommt es durch die Bläschenbildung zur Modulation der Resonanzfrequenz. Dies wird durch eine gute AFC ausgeglichen, kann aber die Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit des Spektrometers herabsetzen (siehe Abschnitt C). Durch das Beschweren des Messröhrchens im Dewar wird die Entstehung größerer Bläschen verhindert.

B.2 Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung entspricht im Wesentlichen der Grobkorn-Aufbereitung der TL. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit der meisten ESR-Zentren müssen die Proben im verdunkelten Labor unter Rotlicht bearbeitet werden. Es sind folgende Schritte notwendig:

1. Entfernen der äußersten belichteten Rinde (mindestens 2 mm) der Gesteine mit der Steinsäge und grobes Zerkleinern auf nussgroße Stücke.
2. Vorsichtiges Mörsern mit Achat- oder Stahl-Mörser.

3. Trockensieben der Fraktion 100–200 μm .
4. Auflösen von Karbonaten mit 10%iger HCl. Mehrmals Spülen mit Wasser und Trocknen im Trockenschrank.
5. Schwereretrennung der Minerale mit Natrium- bzw. Lithium-Polywolframat:
 - Dichte von 2,75 zur Abtrennung von Schwermineralen. Zentrifugieren und anschließendes Dekantieren der Quarze und Feldspäte, Spülen und Trocknen.
 - Dichte von 2,62 zur Trennung der Quarze von Feldspäten. Zentrifugieren und anschließendes Dekantieren der Feldspäte, Spülen und Trocknen der Quarze.
6. Ätzen der Quarze und Auflösen von noch vorhandenen Feldspäten in 40% HF für eine Zeitdauer von 80 min bis 2 h. Spülen (auch mit HCl und Aceton) und Trocknen.
7. Mehrmaliges Säubern des Pulvers auf dem Magnetscheider.
8. Sieben der Fraktion 100–160 μm . Lichtgeschützte Lagerung der fertigen Probe.

Das Pulver wird auf einer Analysenwaage in Aliquots zu 60–100 mg eingewogen und in Glasröhrchen zur Bestrahlung eingefüllt. Die Bestrahlung erfolgt im Dunkeln bei Raumtemperatur. Als Quellen diente eine ^{137}Cs -Quelle (Gammacell) am Deutschen Krebsforschungszentrum (DKFZ, nähere Beschreibung in *Hoffmann (1998)*) und eine ^{60}Co -Quelle am Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH (GSF), München. Nach dem Bestrahlen werden die Proben mindestens eine Woche bei 50 °C gelagert, um den Einfluss instabiler Zentren zu minimieren.

Anhang C

Fehlerbetrachtungen

Bei der Datierung mit ESR gehen sowohl statistische als auch systematische Fehler ein. Statistische Fehler entstehen durch Ableseungenauigkeiten und statistische Prozesse (Signalrauschen etc.), sie können abgeschätzt und quantifiziert werden. Systematische Fehler beeinflussen alle Einzelmessungen auf die gleiche Weise und beinhalten beispielsweise Eichungsfehler von Spektrometern zur Bestimmung der Dosisleistung, Eichungsfehler der zur Bestrahlung genutzten radioaktiven Quellen, Abweichungen der Modellfunktion zur Bestimmung der D_E von den Messdaten und Ungleichgewichte in den Zerfallsreihen im Umgebungsmaterial. Systematische Fehlerquellen zu erkennen und abzuschätzen ist schwierig und erfordert neben dem gründlichen Studium der Prozesse und Zusammenhänge, welche die Grundlage für die Methode bilden, auch ein gewisses Maß an Erfahrung auf dem Datierungsgebiet. Die statistischen Fehler sollen hier kurz erläutert werden.

Statistische Fehler der einzelnen ESR-Messung:

Fehler bei der Einwaage der Aliquots: Die Probenmenge im ESR-Röhrchen kann mit der Analysenwaage auf $\pm 0,1$ mg genau eingewogen werden. Die Reproduzierbarkeit der Waage wird vom Hersteller mit 0,1 mg angegeben. Das entspricht einem relativen Fehler von 0,1–0,2% bei Probenmengen von 50–100 mg und kann daher in der Regel vernachlässigt werden.

Dosisfehler bei Bestrahlung der Aliquots: Die Bestrahlungszeit läßt sich beim Gammacell auf 0,1 min genau einstellen. Der Zeitfehler bei der Bestrahlung liegt bei etwa 1 s. Positionierungsunsicherheiten der Bestrahlungsröhrchen fallen durch die kontinuierliche Rotation des Drehtischchen weg. Durch die initiale Drehung des Probenhalters vor die Quelle wird allerdings vor dem Start der Bestrahlungszeit bereits eine geringe Dosis appliziert. Diese dürfte unter 1 Gy liegen und kann in der Regel vernachlässigt werden.

Fehler bei der Spektrenauswertung: Das Signalrauschen wird für jede Probe individuell bestimmt und bei der Berechnung des Fehlers der Signalintensität entsprechend berücksichtigt.

Der Fehler der ESR-Messung stellt die Hauptursache für den statistischen Fehler der D_E dar. Der Reproduzierbarkeitsfehler des Spektrometers ESP300E wurde bei Raumtempera-

turmessungen zu 2% bestimmt (Zilles, 1993). Zu Beginn der Arbeit wurden für die Tieftemperaturmessungen die temperaturvariable Kühleinheit für Messungen bei 100 K benutzt. Da die Temperatur schwer zu stabilisieren war und zudem bei fortlaufender Messung zu höheren Werten (bis zu 108 K) abwich, lag die Reproduzierbarkeit für das Al- und Ti-Signal bei über 5%. Deshalb wurde für die Messungen die Verwendung eines Kühlfingers, mit dem die Messtemperatur auf sehr einfache Weise auf 77 K konstant gehalten wird, bevorzugt. Hierbei ist ein kritischer Faktor die exakte Positionierung des Kühlfingers mit der Probe im Resonator. Abbildung C.1 zeigt die Abhängigkeit der Signalhöhe des Al-Zentrum in Rauchquarz

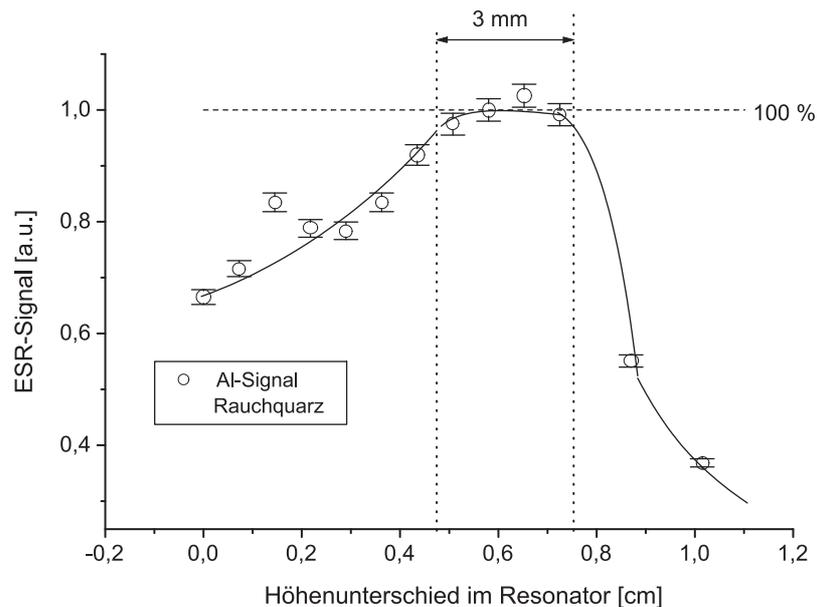


Abb. C.1: Abhängigkeit der Signalhöhe des Al-Zentrums in Rauchquarz (Probe Achkarren) von der Probenhöhe. Die 100% Linie markiert den Plateaubereich, der sich hier über 3 mm erstreckt.

von der Probenhöhe. Ein Plateau wird nur für einen engen Bereich von 3 mm erreicht. Um Unsicherheiten durch Füllhöhenschwankungen der ESR-Röhrchen zu minimieren, wurde bei identischen Ausgangsmaterial alle Röhrchen einer Messserie mit möglichst identischer Probenmenge (Probenmasse) gefüllt.

Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung bei Verwendung des Kühlfingers und konstanter Positionierung wird durch die Bläschenbildung im Dewargefäß und den damit verbundenen statistischen Schwankungen der Resonanzfrequenz begrenzt. Darüberhinaus bilden sich im Kühlfinger durch den Probenwechsel im Laufe einer Messreihe kleine Eiskristalle, die aufgrund ihrer höheren dielektrischen Absorption zu einer Empfindlichkeitsreduzierung führen können. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung wurde durch abwechselndes Messen zweier Proben bestimmt (K 800, Aliquot Nr.8, bestrahlt mit 1000 Gy und Achkarren, ein Rauchquarz aus den tertiären Tuffen des Kaiserstuhls). Dabei war das Al-Signal in der Probe Achkarren ca. 26 mal stärker als in der Probe K 800. Die Intensität ist aber in beiden Proben hoch genug, um Auswertefehler durch Signalrauschen vernachlässigen zu können (Bei K 800 beträgt das mittlere Rauschsignal 0,2% des Al-Signals). Insgesamt wurden 24 Messungen durchgeführt,

12 pro Probe. Die Messzeit entspricht damit der typischen Messzeit bei einer Datierung. Das Resultat zeigt Abbildung C.2. Für das Al-Signal der Probe Achkarren zeigt sich keine

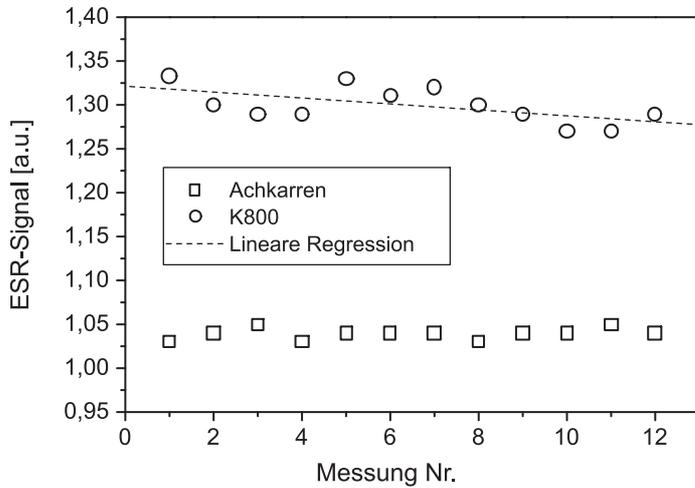


Abb. C.2: Reproduzierbarkeit des Al-Signals in den Proben Achkarren und K800. Die Signalintensitäten der Proben wurden der besseren Übersicht wegen mit geeigneten Faktoren multipliziert. In Wirklichkeit ist das Al-Signal in der Probe K800 wesentlich schwächer als in der Probe Achkarren.

Tendenz der Signalabnahme mit der Messzeit. Die Standardabweichung σ wurde durch die Gleichung:

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 \quad (\text{C.1})$$

zu 0,64% bestimmt. N ist dabei die Anzahl der Messungen, y_i das i -te Messsignal und \bar{y} der Mittelwert. Für die Probe K800 ergibt sich dagegen eine geringfügige Abhängigkeit der Signalthöhe von der Messzeit, allerdings lässt sich mit einer linearen Regression und einem daraus erhaltenen linearen Korrelationskoeffizienten von $R = -0,59$ nur eine mittlere Korrelation feststellen. Bestimmt man die Standardabweichung mit Gleichung (C.1), so erhält man ein σ von 1,6%. Berücksichtigt man die lineare Signalabnahme, so lässt sich über die Gleichung (Bevington, 1969):

$$\sigma^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (y_i - ax_i + b)^2 \quad (\text{C.2})$$

eine Standardabweichung von 1,3% ermitteln. a und b bezeichnen dabei die Steigung und den y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden. Dieser Wert liegt nur wenig unter der vorher erhaltenen Standardabweichung. Die Bildung von Eiskristallen führt folglich nur zu einer geringfügigen Abnahme der Empfindlichkeit. Die kleinere Streuung des intensiveren Al-Signals (Achkarren) könnte darauf hindeuten, dass die Reproduzierbarkeit von der gewählten Signalverstärkung abhängt, welche bei dieser Probe um einen Faktor fünf geringer eingestellt war als bei der Probe K800. Diese, angesichts der zusätzlichen statistischen Schwankungen bei elektronischer Verstärkung, reale Möglichkeit muss durch weitere Messungen untersucht werden. Vorerst wird aus den Resultaten die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung beim Al-Signal unter Verwendung des Kühlfingers zu 2% ($1-\sigma$) angesetzt.

Fehler der D_E -Bestimmung und Berücksichtigung von Inhomogenitäten zwischen Aliquots:
Für die Datierung wird aus den Einzelmessungen eine Dosiskurve erstellt, die mit einer

exponentiellen Sättigungsfunktion beschrieben wird:

$$f(x) = S_{max} \left(1 - e^{-\frac{x+D_E}{D_0}} \right). \quad (\text{C.3})$$

Dabei wird im Unterschied zur früheren Notation die Dosis mit x und das Signal mit $f(x)$ bezeichnet. Bei der Anpassung der Parameter dieser Funktion sollten die Einzelmessungen y_i mit dem Quadrat ihrer Fehler $1/\sigma_i^2$ gewichtet werden. Für die Datierungen in dieser Arbeit wurde die kommerzielle Software „Origin 6.0“ verwendet, die für jeden Parameter einen Fehler angibt. Der verwendete Levenberg-Marquardt-Algorithmus sucht dabei durch geeignete Techniken die Summe der quadratischen Abweichungen der Messwerte von der Modellfunktion zu minimieren. Die Güte der Anpassung lässt sich mit dem sogenannten reduzierten χ^2 abschätzen:

$$\chi_\nu^2 = \frac{1}{\nu} \sum_i \left(\frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2. \quad (\text{C.4})$$

ν ist die Anzahl der Freiheitsgrade und ist definiert als die Differenz zwischen der Anzahl an Messpunkten und der Anzahl an anzupassenden Parametern. Ist das Modell mit den Messungen verträglich, so erhält man für χ_ν^2 einen Wert um $1 \pm \sqrt{2/\nu}$ (Press et al., 1988). Bei einigen Proben ergeben sich jedoch höhere Werte, wenn für σ_i der Fehler der Einzelmessung, welcher sich aus den im vorigen Abschnitt erläuterten Faktoren zusammensetzt, eingesetzt wird. Die Abweichungen beruhen nicht auf der zweiten Sättigungskomponente, welche erst bei höheren Dosen bedeutsam wird (siehe Kapitel 3), sondern auf weiteren unerkannten Fehlerquellen. Eine Möglichkeit stellt eine inhomogene Verteilung der Al-Fremdatome in den Quarzkörnern dar. Ein erweiterter Einzelfehler, der die unbekannt Fehler mit berücksichtigt, kann nach Press et al. (1988) folgendermaßen abgeschätzt werden: In Gleichung C.4 wird der Fehler σ_i solange vergrößert, bis sich bei der Anpassung von Funktion (C.3) ein reduzierter χ_ν^2 -Wert von eins ergibt. Dieses Vorgehen ist nur legitim, wenn die Gültigkeit der Anpassungsfunktion vorausgesetzt werden kann, was nach den Ergebnissen in Kapitel 3 gegeben ist. Mit diesem Verfahren erhält man einen Einzelfehler von 2–4%. Der Fehler in der extrapolierten D_E liegt dann zwischen 5–10%.

Fehler des ESR-Alters:

Das Alter T einer ESR-Probe wird im Falle des radioaktiven Gleichgewichtes der Zerfallsketten im Inneren der Probe und im äußeren Umgebungsmaterial, aus der Dosisrate \dot{D} und der Äquivalenzdosis D_E berechnet:

$$T = \frac{D_E}{\dot{D}}, \quad (\text{C.5})$$

mit der Fehlerabschätzung:

$$\Delta T = T \sqrt{\left(\frac{\Delta D_E}{D_E} \right)^2 + \left(\frac{\Delta \dot{D}}{\dot{D}} \right)^2}. \quad (\text{C.6})$$

Der Fehler der Dosisleistung ist aus den Messungen der Elementgehalte der Probe und des Umgebungsmaterials, sowie deren modellierten Beiträge zur gesamten Dosisleistung abzuschätzen (vergleiche Rink, 1997 und Aitken, 1985).

Anhang D

Grafiken und Datentabellen

Neben den Datentabellen sollen in diesem Abschnitt die restlichen Dosisaufbaukurven des Al-Zentrums der in der vorliegenden Arbeit datierten Proben gezeigt werden.

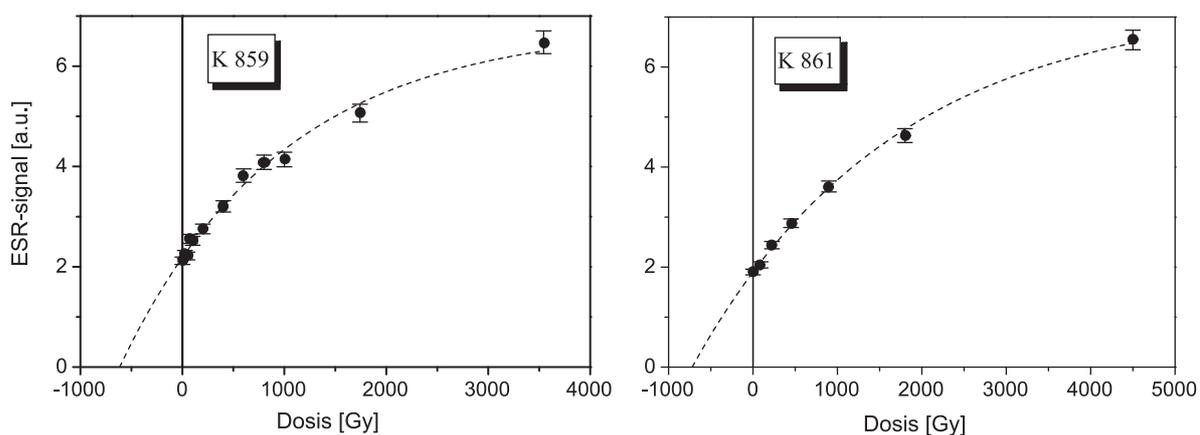


Abb. D.1: Dosisaufbaukurven des Al-Signals in den Proben K 859 und K 861 (Eisenbühl). Das Al-Signal zeigt in der Probe K 859 eine stärkere Streuung, aus der Abweichung von der Fitfunktion wurde hier ein Einzelfehler von 3,6% bestimmt.

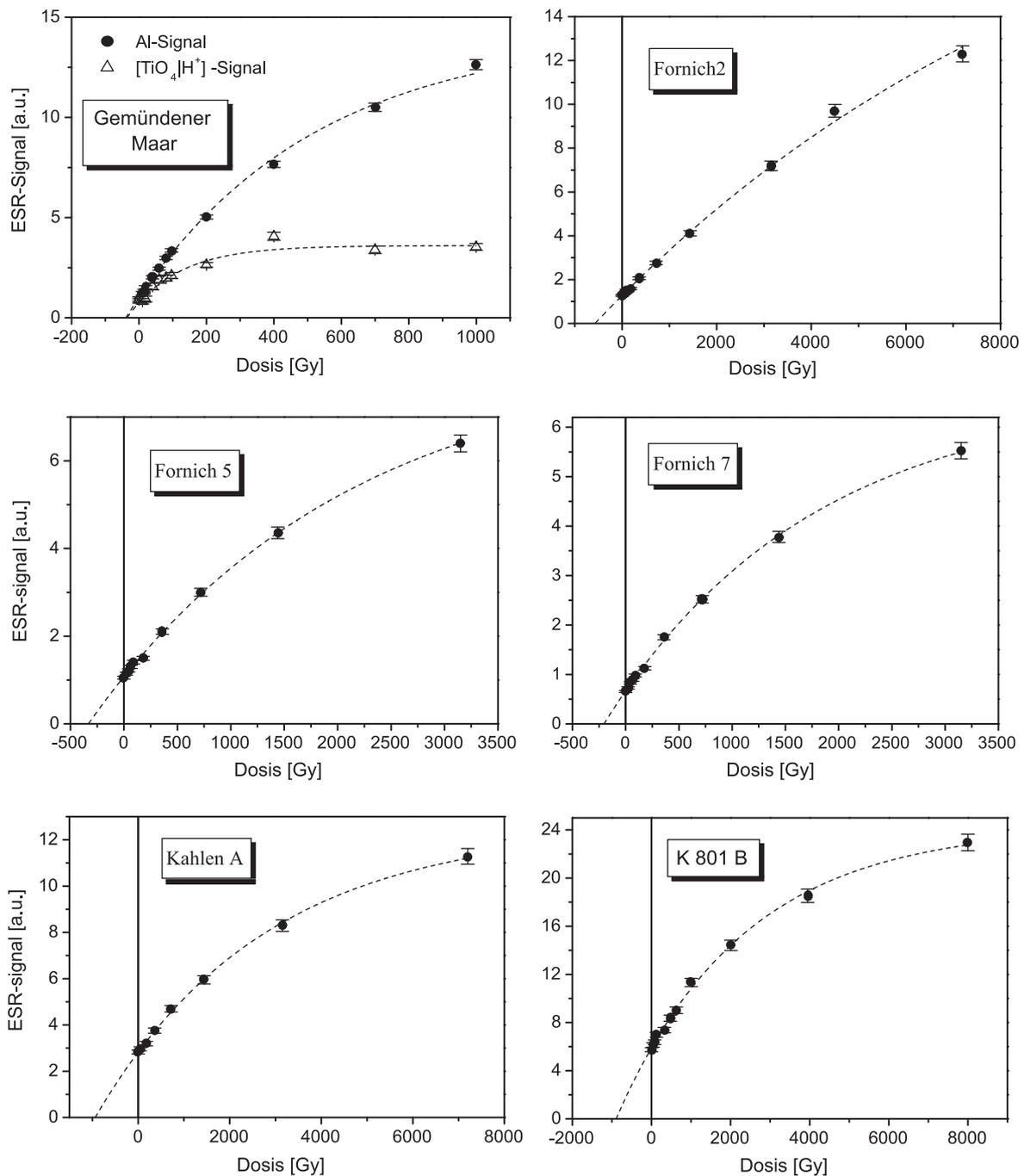


Abb. D.2: Dosisaufbaukurven des Al-Signals in verschiedenen Proben. Man beachte den fast linearen Signalverlauf bis 7200 Gy in der Probe Fornich2. Bei der Probe Gemündener Maar ist die Dosisaufbaukurve des $[\text{TiO}_4/\text{H}^+]^0$ mit eingezeichnet. Das Signal sättigt hier bei 200 Gy, bei Dosen über 1000 Gy erwartet man nach den Ergebnissen von Kapitel 3 eine Signalabnahme.

Probe	^{238}U [ppm] Basalt	^{232}Th [ppm] Basalt	^{40}K [%] Basalt	\dot{D}_β [Gy/ka] intern	^{238}U [ppm] intern ^a	^{232}Th [ppm] intern ^a	^{40}K [%] intern ^a	W [%]
Gemündener Maar	$3,87 \pm 0,30$ $2,61 \pm 0,12$	$9,74 \pm 0,43$	$1,46 \pm 0,05$	0,012	$< 0,034$	$< 0,050$	$< 0,050$	12 ± 3
Mosenberg	$2,45 \pm 0,09$	$8,98 \pm 0,44$	$1,38 \pm 0,06$	0,022	$< 0,045$	0,071		5 ± 3
Fornich 2	$1,46 \pm 0,04$	$6,34 \pm 0,20$	$2,26 \pm 0,08$	$4,08 \pm 0,19^b$	$1,23 \pm 0,08$	$1,96 \pm 0,17$	$5,11 \pm 0,20$	5 ± 3
Fornich 5				0,041	0,040	0,054	$< 0,038$	
Fornich 7					0,024	0,015	$< 0,023$	
Kahlen A	$1,24 \pm 0,06$	$5,03 \pm 0,14$	$2,23 \pm 0,08$	0,896				5 ± 3
Kahlen C				0,847	$0,97 \pm 0,03$	$3,69 \pm 0,11$	$0,48 \pm 0,02$	
Eisenbühl								
K 800	$2,58 \pm 0,09$	$8,38 \pm 0,21$	$1,43 \pm 0,06$	0,027	$< 0,044$	$< 0,067$		10 ± 3
K 859	$2,65 \pm 0,20$	$9,64 \pm 0,23$	$1,87 \pm 0,10$		0,059	0,010	0,020	10 ± 3
K 861					0,024	0,024	$< 0,040$	
Kammerbühl								
K801 B	$2,64 \pm 0,13$	$12,57 \pm 0,44$	$1,54 \pm 0,06$		$< 0,034$	$< 0,050$		10 ± 3
K803 A					$< 0,034$	$< 0,044$		
K801 A					$< 0,049$	$< 0,061$		

Tab. D.1: Analytische Daten zur Altersberechnung. Der Wassergehalt (W) wird als Prozentsatz von nasser zu trockener Masse angegeben. Bei der Probe Gemündener Maar ist der jeweils aus dem Ungleichgewicht berechnete maximale und minimale Uran-Gehalt angegeben. ^a: Alle Messwerte wurden durch NAA-Messungen am Quarzpulver erhalten, mit der Ausnahme von Kahlen C und Fornich 2. Hier sind die Messwerte Resultat von γ -spektrometrischen Messungen an der Gesamt-Sandsteinprobe bzw. dem Silikat-Xenolith. ^b: Mittelwert der Ergebnisse aus β -Zählung und γ -Spektrometrie.

Tab. D.2: Dosiskurve Gemündener Maar und Mosenberg.

Probe	Gemündener Maar				Mosenberg	
	Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Ti-H (rel.)	Fehler	Al (rel.)
0	0,89	0,06	0,89	0,16	1,75	0,04
10,3	1,23	0,08	0,82	0,14	1,98	0,04
14,9	1,33	0,08	1,02	0,17	2,04	0,04
19,5	1,52	0,08	0,93	0,15	2,11	0,04
40,2	2,02	0,08	1,56	0,17	2,50	0,05
59,7	2,45	0,07	1,90	0,18		
80,4	2,99	0,08	1,98	0,15	3,19	0,06
96,5	3,36	0,08	2,11	0,15	3,50	0,07
199,9	5,03	0,10	2,64	0,12	5,16	0,10
399,8	7,66	0,15	4,07	0,20	7,69	0,15
699,6	10,51	0,21	3,39	0,19	11,05	0,22
999,4	12,63	0,25	3,54	0,17	14,06	0,28

Tab. D.3: Dosiskurve Fornich 2

Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Ti-Li (rel.)	Fehler	$[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ (rel.)	Fehler
0	1,28	0,04	7,43	0,22	0	0
22,4	1,33	0,04	7,59	0,23	6,90	0,21
44,9	1,37	0,04	7,87	0,24	14,40	0,43
67,6	1,41	0,04	8,17	0,25	22,93	0,69
90	1,51	0,05	8,60	0,26	33,05	0,99
180	1,59	0,05	8,81	0,26	47,33	1,42
360	2,06	0,06	10,71	0,32	94,92	2,85
720	2,76	0,08	12,39	0,37	116,59	3,50
1440	4,11	0,12	14,90	0,45	102,63	3,08
3150	7,19	0,22	14,48	0,43	59,78	1,79
4500	9,70	0,29	11,34	0,34	44,58	1,34
7200	12,30	0,37	4,01	0,12	20,72	0,62

Tab. D.4: Dosiskurven Quarzite Fornicher Kopf

Probe	Fornich 5		Fornich 7		Fornich D		
Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Al (rel.)	Fehler	Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler
0,0	1,05	0,03	0,65	0,02	0	1,49	0,04
22,4	1,14	0,03	0,73	0,02	24,9	1,61	0,05
44,9	1,22	0,04	0,83	0,02	49,7	1,72	0,05
67,6	1,30	0,04	0,89	0,03	74,6	1,84	0,06
90	1,41	0,04	0,98	0,03	101	1,96	0,06
180	1,49	0,04	1,12	0,03	199	2,37	0,07
360	2,10	0,06	1,75	0,05	401	3,20	0,10
720	3,00	0,09	2,52	0,08	601	3,83	0,11
1440	4,36	0,13	3,78	0,11	801	4,40	0,13
3150	6,39	0,19	5,53	0,17	1001	4,89	0,15
					1742	6,63	0,20
					3543	9,30	0,28

Tab. D.5: Dosiskurven Kahlenberg Proben

Probe	Kahlen A		Kahlen C		
Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler
0	2,83	0,08	0	1,34	0,04
45	2,97	0,09	22,4	1,37	0,04
180	3,19	0,10	44,9	1,40	0,04
360	3,75	0,11	67,6	1,40	0,04
720	4,70	0,14	90	1,46	0,04
1440	5,95	0,18	180	1,48	0,04
3150	8,29	0,25	360	1,72	0,05
7200	11,28	0,34	720	2,04	0,06
			1440	2,61	0,08
			3150	3,42	0,10
			4500	3,91	0,12
			7200	4,65	0,14

Tab. D.6: Dosiskurve K 800 (Eisenbühl)

Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	$[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ (rel.)	Fehler	$[\text{GeO}_4/\text{Na}]^0$ (rel.)	Fehler
0	1,74	0,05	0	0	0	0
49,9	2,27	0,07	3,80	0,11	3,19	0,10
100,9	–	–	7,32	0,22	7,32	0,22
201,8	3,82	0,11	16,52	0,50	14,16	0,42
303	4,74	0,14	–	–	–	–
404	5,22	0,16	29,96	0,90	24,50	0,74
606	7,26	0,22	40,21	1,21	29,06	0,87
807	8,16	0,24	40,73	1,22	28,03	0,84
1009	9,83	0,29	43,25	1,30	27,69	0,83
1513	14,34	0,43	41,28	1,24	23,57	0,71
2016	16,70	0,50	34,58	1,04	17,58	0,53
2520	19,50	0,59	23,89	0,72	10,15	0,30
2867	22,48	0,67	23,72	0,71	13,59	0,41
3344	24,87	0,75	23,36	0,70	10,66	0,32
3821	27,61	0,83	20,80	0,62	9,84	0,30
4299	29,45	0,88	18,65	0,56	8,00	0,24

Tab. D.7: Dosiskurven Eisenbühl Proben

Probe	K 859			K 861		
Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	
0	2,12	0,07	0	1,90	0,06	
24,9	2,25	0,08	90	2,04	0,06	
49,7	2,21	0,08	225	2,44	0,07	
74,6	2,56	0,09	450	2,88	0,09	
101	2,52	0,09	900	3,61	0,11	
200	2,75	0,10	1800	4,63	0,14	
401	3,21	0,11	4500	6,54	0,20	
601	3,82	0,13				
801	4,08	0,14				
1001	4,14	0,14				
1742	5,06	0,18				
3543	6,48	0,23				

Tab. D.8: Dosiskurven Kammerbühl Proben

Probe	K 801 A		K 801 B			K 803 A	
Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Al (rel.)	Fehler
0	5,22	0,21	0	5,74	0,17	6,15	0,18
40,3	6,81	0,27	40,4	6,14	0,18	6,71	0,20
80,6	7,50	0,30	80,8	6,37	0,19	7,15	0,21
126	7,91	0,32	126	6,99	0,21	7,42	0,22
326	8,61	0,34	327	7,37	0,22	7,76	0,23
477	10,81	0,43	478	8,36	0,25	8,84	0,27
628	12,48	0,50	629	9,02	0,27	9,79	0,29
1003	12,03	0,48	1006	11,32	0,34	11,79	0,35
2003	16,70	0,67	2009	14,41	0,43	14,53	0,44
3938	15,74	0,63	3949	18,53	0,56	17,06	0,51
			8000	22,96	0,69	21,05	0,63

Tab. D.9: Bleichkurve des natürlichen Al-Signals in der Probe K 801 B.

Bleichzeit /h	Al (rel.)	Fehler
0	1,00	0,05
14,8	0,82	0,04
25	0,78	0,04
40,7	0,77	0,04
49,4	0,74	0,04
68,7	0,76	0,04
111,2	0,72	0,04
142,1	0,68	0,03
156,9	0,68	0,03

Tab. D.10: HDS 618. Thermische Isochrone ($t = 30$ min).

Temperatur / °C	E_1' (rel.)	Fehler	OHC (rel.)	Fehler	Al (rel.)	Fehler
23	1,00	0,02	1,00	0,02	1,00	0,04
160	1,04	0,02	1,03	0,02	1,07	0,04
200	1,03	0,02	1,01	0,02	1,04	0,04
250	1,05	0,02	0,97	0,02	1,11	0,04
300	1,61	0,03	0,93	0,02	0,86	0,03
350	1,96	0,04	0,93	0,02	0,54	0,02
400	1,24	0,02	0,86	0,02	0,23	0,02
450	0,25	0,01	0,84	0,02	0,06	0,01
500	0,17	0,01	0,38	0,01	0,00	0,00

Tab. D.11: HDS 618 und K 800. Thermische Isochrone, bestrahlt (mit 750 bzw. 500 Gy).

Probe	HDS 618		K 800			
	erhitzt+750 Gy		unbestrahlt		erhitzt+500 Gy	
Temperatur / °C	Al (rel.)	Fehler	Al (rel.)	Fehler	Al (rel.)	Fehler
23	1,12	0,04	1,84	0,07	5,97	0,24
160	1,20	0,04	1,82	0,07	5,95	0,24
200	1,17	0,04	1,83	0,07	5,99	0,24
250	1,19	0,04	1,28	0,05	5,52	0,23
300	1,12	0,04	0,70	0,03	5,35	0,21
350	0,96	0,03	0,22	0,01	4,73	0,19
400	0,83	0,03	0,00	0,00	4,50	0,17
450	0,66	0,02	0,00	0,00	4,47	0,17
500	0,61	0,02	0,00	0,00	4,86	0,20

Tab. D.12: NN 3 ESR-Daten nach Bestrahlung

Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	Ti-Li	Fehler	Ti-Na	Fehler
0	5,37	0,16	1,05	0,22	0,17	0,67
300	5,95	0,18	1,85	0,32	0,18	1,02
800	6,16	0,18	1,83	0,31	0,19	1,36
1500	6,79	0,20	2,54	0,30	0,21	1,72
4000	7,25	0,22	3,08	0,31	0,22	1,78
8000	8,51	0,26	4,60	0,31	0,25	2,63
16000	9,94	0,30	4,57	0,33	0,27	2,24
24000	9,64	0,29	3,08	0,31	0,34	1,80
42988	11,99	0,36	1,92	0,30	0,43	1,35

Tab. D.13: NN 3 ESR-Daten nach Bestrahlung, Fortsetzung. bld: below limit of detection, Unterhalb der Nachweisgrenze.

Dosis /Gy	E_1' (rel.)	Fehler	OHC	Fehler	$[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$	Fehler	$[\text{GeO}_4/\text{Li}]_C^0$	Fehler
0	1,54	0,04	11,19	0,35	bld		bld	
300	0,83	0,03	9,18	0,29	0,58	0,62	bld	
800	0,66	0,03	9,33	0,34	2,03	1,60	1,78	1,60
1500	0,67	0,02	10,99	0,31	2,49	1,19	1,83	1,19
4000	0,72	0,03	9,62	0,35	3,61	1,61	2,78	1,61
8000	0,77	0,03	8,84	0,28	2,52	0,96	4,10	0,98
16000	0,90	0,03	8,67	0,33	2,29	0,80	4,07	0,84
24000	0,97	0,03	8,51	0,33	1,45	0,95	5,81	1,02
42988	1,08	0,04	8,90	0,28	bld		5,57	1,24

Tab. D.14: NN 3 ESR-Daten. Al-Zentrum bei einzelnen Untersuchungsschritten.

Dosis /Gy	Al (rel.) (2)	Fehler	Al (rel.) (3)	Fehler	Al (rel.) (4)	Fehler
0	1,47	0,06	1,87	0,07	1,00	0,05
300	1,65	0,07	1,87	0,07	1,04	0,05
800	1,65	0,06	1,86	0,07	1,06	0,05
1500	1,50	0,06	1,92	0,07	1,03	0,05
4000	1,51	0,06	1,79	0,07	1,15	0,05
8000	1,50	0,06	1,85	0,08	1,01	0,05
16000	1,61	0,06	1,87	0,07	1,12	0,05
24000	1,57	0,06	1,88	0,08	1,12	0,18
42988	1,53	0,06	1,93	0,07	1,11	0,05

Tab. D.15: NN 3 ESR-Daten. E₁'-Zentrum bei einzelnen Untersuchungsschritten.

Dosis /Gy	E ₁ ' (rel.) (2)	Fehler	E ₁ ' (rel.) (3)	Fehler	E ₁ ' (rel.) (4)	Fehler
0	2,59	0,05	2,62	0,06	2,37	0,06
300	2,35	0,05	2,26	0,05	2,10	0,05
800	2,46	0,05	2,34	0,05	2,25	0,05
1500	2,79	0,06	2,61	0,05	2,47	0,05
4000	2,55	0,05	2,58	0,05	2,54	0,05
8000	2,24	0,05	2,19	0,05	2,03	0,05
16000	2,30	0,05	2,23	0,05	2,13	0,05
24000	2,33	0,05	2,29	0,05	2,21	0,05
42988	2,42	0,05	2,34	0,05	2,19	0,05

Tab. D.16: K 801 B ESR-Daten.

Dosis /Gy	Al (rel.)	Fehler	[GeO ₄ /Li] _A ⁰ (rel.)	Fehler
0	1,13	0,03	0	–
300	1,40	0,04	6,75	1,58
800	1,86	0,06	10,11	2,21
1500	2,26	0,07	10,02	2,42
8000	3,95	0,12	6,88	2,50
16000	4,55	0,14	3,08	1,96
35674	6,24	0,19	0	2,48

Abbildungsverzeichnis

2.1	Zeeman-Effekt: Prinzip der ESR-Messung	12
2.2	Pulverspektrum rhombischer Symmetrie	14
2.3	Einfaches Modell für die Speicherung radioaktiver Energie im Mineral	16
2.4	Kristallstruktur von rechtshändigem α -Quarz	19
2.5	SiO ₄ -Tetraeder	20
2.6	Modelle der E' und OHC -Zentren	22
2.7	OHC-Spektren verschiedener Quarze bei Raumtemperatur	24
2.8	Detail-Analyse des OHC-Spektrum bei verschiedenen Messtemperaturen	25
2.9	ESR-Spektrum des E' ₁ -Zentrums	27
2.10	Vergleich der Pulversimulationen der E'-Zentren	28
2.11	Signalanalyse Ge-Zentrum	31
2.12	Gesamt-ESR-Spektrum von Al- und Ti-Zentren	33
2.13	Berechnete Einkristallspektren für [AlO ₄] ⁰ (B c)	34
2.14	Simulation des Al-Spektrums im g _y - und g _z -Bereich	35
2.15	Simulation des [TiO ₄ /H] ⁰ -Zentrum	37
2.16	Simulation des [TiO ₄ /Li] ⁰ -Zentrum	38
2.17	Simulation des [TiO ₄ /Na] ⁰ -Zentrum	39
2.18	ESR-Spektren von Fe-Zentren.	40
2.19	Simulation des ESR-Spektrums des S ₁ -Zentrums.	41
2.20	Simulation des ESR-Spektrums des S ₂ -Zentrums.	42
2.21	ESR-Spektrum des Ti-Zentrums in Probe Kahlen B	43
3.1	Dosisaufbaukurve des Germanium-Zentrums in der Probe NN3	47
3.2	Dosisaufbaukurve des Li- und Na- kompensierten Ge-Zentrums in den Proben K800 und For2	48

3.3	Dosisaufbaukurve des Ti-Zentrums	51
3.4	Dosisaufbaukurve des Aluminium-Zentrums	53
3.5	Dosisaufbaukurve des Aluminium-Zentrums bei hohen Dosen	54
3.6	Berechnete D_E gegen simulierte D_E für das Al-Zentrum	55
3.7	Simulierte Dosisaufbaukurve des Al-Zentrums mit einer D_E von 3000 Gy . . .	56
3.8	Bleichkurve des natürlichen Al-Signals in Probe K 803 A	59
3.9	Isochrone Heizkurven der ESR-Signale in der Quarzprobe HDS 618	61
3.10	Sensitivitätsänderung des Al-Signals durch Erhitzen	63
3.11	Korrektur des Signalzuwachses auf Sättigungseffekte	65
4.1	Schematische Entstehung einer TL-Leuchtkurve	70
4.2	Modell zur Erklärung des Prädosiseffekts in Quarz	71
4.3	TL-Spektrum des natürlichen Aliquots der Probe LC3	73
4.4	TL-Spektrum des mit 1024 Gy und mit 2054 Gy bestrahlten Aliquots der Probe LC3	74
4.5	TL-Spektrum des mit 10 kGy und mit 20 kGy bestrahlten Aliquots der Probe LC3	75
4.6	Schematischer Ablauf der vergleichenden Untersuchungen.	77
4.7	Dosisaufbaukurve der blauen Emission in der Quarzprobe NN3.	78
4.8	Dosisaufbaukurven der verschiedenen ESR-Zentren in der Quarzprobe NN3. .	79
4.9	Signalverhalten des Al-Zentrums bei den verschiedenen Untersuchungsschritten	80
4.10	Signalverhalten des E'_1 -Zentrums bei den verschiedenen Untersuchungsschritten	81
4.11	Analyse der Signalreduktion des Al-Zentrums durch die TL-Messung	82
4.12	Differenzsignal des Al- und E'_1 -Zentrums	83
4.13	TL-Spektrum des natürlichen Aliquots der Probe K801 B	85
4.14	TL-Spektrum des mit 1500 kGy bestrahlten Aliquots der Probe K801 B . . .	86
4.15	TL-Spektrum des mit 8 kGy bestrahlten Aliquots der Probe K801 B	87
4.16	TL-Leuchtkurven für die Probe K801 B	88
4.17	Dosisaufbaukurven der blauen Emission in der Quarzprobe K801 B.	89
4.18	Dosisaufbaukurven des Al- und des Ge-Zentrums in der Probe K801 B	90
4.19	Dosisaufbaukurve der blauen Emission in der Probe K800	90
4.20	Dosisaufbaukurve des 220 °C TL-Peaks der blauen Emission	91

4.21	Vergleich der Dosisaufbaukurven des $[\text{GeO}_4/\text{Li}]_A^0$ -Zentrums und des 220 °C-Peaks	91
4.22	Modell zur Erklärung von supralinearem Signalwachstum	93
5.1	Übersichtskarte des Vulkanfeldes der Eifel	97
5.2	Schematische Entwicklungsreihe eines Maares der Westeifel	99
5.3	Karte der Dauner Maare	100
5.4	Strukturkarte der Umgebung der Mosenberg-Vulkangruppe	101
5.5	Übersichtskarte des zentralen Laacher-See-Vulkangebietes (Osteifel)	102
5.6	Lokalität der quartären Vulkane Železna Hůrka (Eisenbühl) und Komorní Hůrka (Kammerbühl) im westlichen Egergraben	104
5.7	Beispiele für Dosisaufbaukurven des Al-Zentrums	105
5.8	Vergleich der Äquivalendosen, die mit zwei Fitfunktionen bestimmt wurden	108
5.9	Einfluss von Ungleichgewichten auf die Altersberechnung	109
5.10	γ -spektrometrische Daten der ^{238}U -Zerfallsreihe im Tuff des Gemündener Maares	110
5.11	Vergleich der ESR-Alter mit unabhängigen Altern	111
5.12	Vergleich der Intensitäten der E'_1 und OHC-Signale	114
A.1	Zusammenhang zwischen ϕ und Kugeldurchmesser	122
A.2	Beispiel einer Weglängenverteilung für ein Ellipsoid	123
A.3	3-D Darstellung der Ellipsoide	125
A.4	Vergleich der Abschätzung mit der exakten Simulation	125
A.5	Vergleich für Ellipsoid 1 für verschieden Probenmassen	126
A.6	Vergleich für Ellipsoid 2 für verschieden Probenmassen	126
C.1	Abhängigkeit des Al-Signals von der Probenhöhe im Resonator.	132
C.2	Reproduzierbarkeit des Al-Signals in den Proben Achkarren und K 800.	133
D.1	Dosisaufbaukurven der Proben K 859 und K 861 (Eisenbühl).	135
D.2	Dosisaufbaukurven des Al-Signals in verschiedenen Proben	136

Literaturverzeichnis

- Abragam, A. UND Bleaney, B., 1986. *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press.
- Aitken, M., 1985. *Thermoluminescence Dating*. Studies in Archaeological Science, Academic Press, London.
- Aitken, M., 1990. *Science-based Dating in Archaeology*. Longman Archaeology series, Longman, London.
- Aitken, M., Clark, P. UND Gaffney, C., 1985. Beta and Gamma Gradients. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **10** (4) 3143–3146.
- Anderson, J. UND Weil, J., 1959. Paramagnetic Resonance of Color Centers in Germanium-Doped Quartz. *J. Chem. Phys.*, **31** (2) 427–434.
- Asmerom, Y., 1999. Th–U fractionation and mantle structure. *Earth and Planetary Science Letters*, **166** 163–175.
- Azzoni, C., Meinardi, F. UND Paleari, A., 1994. Trapped-hole centers in neutron-irradiated synthetic quartz. *Physical Review B*, **49** (13) 9812–9815.
- Bailey, P. UND Weil, J., 1991. An EPR Study of the $[\text{SiO}_4/\text{Li}]^0$ Centre in α -quartz. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (19) 3143–3146.
- Bailey, P. UND Weil, J., 1992a. EPR of $[\text{TiO}_4/\text{Li}]_B^0$ and related centers in X-irradiated α -quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (4) 601–610.
- Bailey, P. UND Weil, J., 1992b. The EPR spectral parameters and dynamic properties of the centre $[\text{TiO}_4/\text{Na}]_A^0$ in X-irradiated α -quartz. *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (2) 309–318.
- Barabas, M., Mudelsee, M., Walther, R. UND Mangini, A., 1992. Dose-response and thermal behaviour of the ESR signal at $g = 2,0006$ in carbonates. *Quaternary Science Reviews*, **11** 173–179.
- Bevington, P. R., 1969. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill Book Company.
- Bibus, E., 1980. Zur Relief-, Boden- und Sedimententwicklung am unteren Mittelrhein. *Frankfurter Geowissenschaftliche Arbeiten, Serie D - Physische Geographie*, **1** 296 S.
- Brownell, G., Ellet, W. UND Reddy, A., 1968. Absorbed fractions for photon dosimetry. *Journal of Nuclear Medicine, MIRD Pamphlet No 3*, **9** (Supplement No 1) 27–39.

- Brumby, S. UND Yoshida, H., 1994. An investigation of the effect of sunlight on the ESR spectra of quartz centres: implications for dating. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 615–618.
- Buhay, W., Clifford, P. UND Schwarcz, H., 1992. ESR Dating of the Rotoiti Breccia in the Taupo Volcanic Zone, New Zealand. *Quaternary Science Reviews*, **11** 267–271.
- Burghaus, O., Rohrer, M., Götzinger, T., Plato, M. UND Möbius, K., 1992. A novel high-field/high-frequency EPR and ENDOR spectrometer operating at 3 mm wavelength. *Meas. Sci. Technol.*, **3** 765–774.
- Charalambous, S. UND Petridou, C., 1976. The thermoluminescence behaviour of LiF(TLD-100) for doses up to 10 MRad. *Nuclear Instruments and Methods*, **137** 441–444.
- Chen, R., Yang, X. H. UND McKeever, S. W. S., 1988. The strongly superlinear dependence of thermoluminescence in synthetic quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21** 1452–1457.
- Chen, R., Hornyak, W. UND Mathur, V., 1990. Competition between excitation and bleaching of TL. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23** 724–728.
- Cordier, P., Weil, J., Howarth, D. UND Doukhan, J., 1994. Influence of the $(4H)_{Si}$ defect on dislocation motion in crystalline quartz. *Eur. J. Mineral.*, **6** 17–22.
- Deer, W., Howie, R. UND Zussman, J., 1992. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Longman Group Limited, second edition.
- Dickson, R., Weil, J. UND Davis, P., 1991. The paramagnetic germanium-sodium impurity centers $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_A^0$ and $[\text{GeO}_4/\text{Na}]_C^0$ in α -quartz. *Can. J. Phys.*, **69** 761–778.
- Dickson, R. UND Weil, J., 1990. The magnetic properties of the oxygen-hole centres in crystalline SiO_2 . IV. $[\text{AlO}_4/\text{Na}]^+$. *Can. J. Phys.*, **68** 630–642.
- Dodson, M. H., 1973. Closure temperature in cooling geochronological and petrological systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **40** 259–274.
- Dörschel, B., Schuricht, V. UND J. Steuer, 1992. *Praktische Strahlenschutzphysik*. Spektrum Akademischer Verlag; Heidelberg / Berlin / New York.
- Drosdowski, G., 1989. *Duden. Etymologie: Herkunftswörterbuch der deutschen Sprache*. Dudenverlag; Mannheim/ Leipzig/ Wien/ Zürich.
- Durrani, S., Khazal, K., McKeever, S. UND Riley, R., 1977. Studies of changes in the thermoluminescence sensitivity in quartz induced by proton and gamma irradiations. *Radiation Effects*, **33** 237–244.
- Ekenberg, U., Robertson, J. UND Dow, J., 1984. Impurity states in SiO_2 . *Physical Review B*, **29** (4) 2216–2220.
- Ellet, W. UND Humes, R., 1971. Absorbed fractions for small volumes containing photon-emitting radioactivity. *Journal of Nuclear Medicine, MIRD Pamphlet No 8*, **13** (Supplement No 1) 25–32.
- Falguères, C., Yokoyama, Y. UND Miallier, D., 1991. Stability of some centres in quartz. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18** (1) 155–161.

- Falguères, C., Miallier, D., Sanzelles, S., Laurent, M., Monret, M., Pilleyre, M. UND Bahain, J., 1994. Potential use of the E' center as an indicator of initial resetting in TL/ESR dating of volcanic materials. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 619–632.
- Feigl, F. UND Anderson, J., 1970. Defects in crystalline quartz: electron paramagnetic resonance of E' vacancy centers associated with germanium impurities. *J. Phys. Chem. Solids*, **31** 575–596.
- Felix, C. UND Singhvi, A. K., 1997. Study of non-linear luminescence-dose growth curves for the estimation of palaeodose in luminescence dating: results of Monte-Carlo simulations. *Radiation Measurements*, **27** 599–609.
- Franklin, A. D., Prescott, J. R. UND Scholefield, R. B., 1995. The mechanism of thermoluminescence in an Australian sedimentary quartz. *J. Lumin.*, **63** 317–319.
- Griscom, D., 1990. Electron Spin Resonance investigations of defects and defect processes in amorphous silicon dioxide. *Rev. Solid State Sci.*, **4** 565–599.
- Grün, R., Tani, A., Gurbanov, A., Koshchug, D., Williams, I. UND Braun, J., 1999. A new method for the estimation of cooling and denudation rates using paramagnetic centers in quartz: A case study of the Eldzhurtinskiy Granite, Caucasus. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, **104** 17531–17549.
- Guzzo, P., Iwasaki, F. UND Iwasaki, H., 1997. Al-related centers in relation to γ -irradiation. Response in natural quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **24** 254–263.
- Halliburton, L., Perlson, B., Weeks, R., Weil, J. UND Wintersgill, M., 1979. EPR study of the E'₄ center in α -quartz. *Sol. State Comm.*, **30** 575–579.
- Halliburton, L., Jani, M. UND Bossoli, R., 1984. Electron Spin Resonance and optical studies of oxygen vacancy centers in quartz. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B1*, 192–197.
- Halliburton, L., Hofstaetter, A., Scharmann, A., Scripsick, M. UND Edwards, G., 1993. Dose-rate dependence in the production of point defects in quartz. *Applied Radiation and Isotopes*, **44** (1–2) 273–277.
- Hoffmann, D., 1998. *ESR-Datierung eines arktischen Sedimentbohrkerns*. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Hoffmann, D., Woda, C., Strobl, C. UND Mangini, A., 2000. ESR-dating of the arctic sediment core PS 1535 – dose-response and thermal behaviour of the CO₂⁻-signal in foraminifera. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, in press.
- Hofmeister, A. UND Rossman, G., 1984. Determination of Fe³⁺ and Fe²⁺ Concentrations in Feldspar by Optical Absorption and EPR Spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals*, **11** 213–224.
- Hunklinger, S., 1992. *Festkörperphysik*. Vorlesungsskript, Universität Heidelberg.
- Ikeya, M., 1993. *New Applications of Electron-Spin-Resonance. Dating, Dosimetry and Microscopy*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., PO Box 128, Farrer Road, Singapore 9128.

- Imai, N., Shimokawa, K. UND Hirohita, M., 1985. ESR dating of volcanic ash. *Nature*, **314** 81–83.
- Imai, N., Shimokawa, K., Sakaguchi, K. UND Takada, M., 1992. ESR dates and thermal behaviour of Al and Ti centers in quartz for the tephra and welded tuff in Japan. *Quaternary Science Reviews*, **11** 257–265.
- Imai, N., Shimokawa, K. UND Yamamoto, M., 1994. ESR study of radiation centers and thermal behaviour in chert. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 641–645.
- Imai, N. UND Shimokawa, K., 1989. ESR Dating of the Tephra Crystal Ash Distributed in Shinshu, Central Japan. *Appl. Radiat. Isot.*, **40** (10) 1177–1180.
- Isoya, J., Weil, J. UND Halliburton, L., 1981. EPR and ab initio SCF-MO studies of the Si-H-Si system in the E'_4 center of alpha-quartz. *J. Chem. Phys.*, **79** 5436–5448.
- Isoya, J., Tennant, W. UND Weil, J., 1988. EPR of the TiO_4/Li centre in crystalline quartz. *J. Magn. Reson.*, **79** 90–98.
- Ivanovich, M. UND Harmon, R. S., 1992. *U-series-disequilibrium; Applications to earth, marine and environmental sciences*. Clarendon Press, Oxford.
- Jackson, J., 1974. *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, New York, second edition.
- Jani, M., Bossoli, R. UND Halliburton, L., 1983. Further characterization of the E'_1 center in crystalline SiO_2 . *Physical Review B*, **27** (4) 2285–2293.
- Koshchug, D., Gazeev, V., Gurbanov, A., Gurbanov, A., Grün, R. UND Trusov, A. 1999. ESR dating of lava flows of the Elbrus (Caucasus). In *9th International conference on luminescence and electron spin resonance dating, Rome, 6-10 Sept. 1999, Book of Abstracts*, 35.
- Koshchug, D. UND Solovyov, Y., 1998. Accumulation of structural defects in quartz in cooling systems: basis for dating. *Phys. Chem. Minerals*, **25** 242–248.
- Krbetschek, M., Götze, J., Dietrich, A. UND Trautmann, T., 1997. Spectral information from minerals relevant for luminescence dating. *Radiation Measurements*, **27** (5) 695–748.
- Kuhn, R., 2000. *Vergleichende Untersuchungen der Optisch (Grün) Stimulierten Lumineszenz und der Thermolumineszenz von Quarz zum Zwecke der Altersbestimmung*. Dissertation, Naturwissenschaftliche-Mathematische Gesamtfakultät, Universität Heidelberg.
- Laurent, M., Falguères, C., Bahain, J., Rousseau, L. UND Lanoé, B. V. V., 1998. ESR dating of quartz extracted from quaternary and neogene sediments: method, potential and actual limits. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **17** 1057–1062.
- Leyk, H. J., 1993. *Geologie, Petrographie und K-Ar-Alter quartärer Westeifel-Vulkanite mit außergewöhnlichen paläomagnetischen Feldrichtungen*. Diplomarbeit, Laboratorium für Geochronologie, Universität Heidelberg.
- Leyk, H. UND Lippolt, H., 1999. $^{40}Ar/^{39}Ar$ -Untersuchungen an spätquartären Vulkaniten der Eifel - Neue Arbeitsansätze zur Datierung junger Lavaströme. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft, Beih. z. Eur. J. Mineral.*, **11** (1) 145.

- Lippolt, H., Troesch, M. UND Hess, J., 1990. Excess argon and dating of Quaternary Eifel volcanism, IV. Common argon with high and lower-than-atmospheric $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratios in phonolitic rocks, East Eifel, F.R.G. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **101** 19–33.
- Lorenz, V., 1988. Maare und Schlackenkegel der Westeifel. *in: Vulkanismus: Naturgewalt, Klimafaktor u. kosm. Formkraft / mit e. Einf. von Hans Pichler., Spektrum der Wissenschaft (Verständliche Forschung), Heidelberg*, 116–127.
- Mackey, J., 1963. EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.*, **39** (1) 74–83.
- Marfunin, A., 1979. *Spectroscopy, luminescence and radiation centers in minerals*. Springer Verlag, Berlin.
- Martini, M., Paleari, A., Spinolo, G. UND Vedda, A., 1995. Role of $[\text{AlO}_4]^0$ centers in the 380-nm thermoluminescence of quartz. *Physical Review B*, **52** (1) 138–142.
- Matthes, S., 1993. *Mineralogie*. Springer Verlag, Heidelberg, fourth edition.
- McKeever, S. W. S., 1985. *Thermoluminescence of solids*. Cambridge University Press.
- McKeever, S. W. S., 1991. Mechanisms of thermoluminescence production: Some problems and a few answers? *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18** (1) 5–12.
- McKeever, S. W. S. UND Chen, R., 1997. Luminescence models. *Radiation Measurements*, **27** (5/6) 625–661.
- McKeever, S. W. S., Chen, C. UND Halliburton, L., 1985. Point defects and the pre-dose effect in natural quartz. *Nucl. Tracks*, **10** (4) 489–495.
- McMorris, D. W., 1971. Impurity Color Centers in Quarz and Trapped Electron Dating: Electron Spin Resonance, Thermoluminescence Studies. *Journal of Geophysical Research*, **76** (32) 7875–7887.
- Mejdahl, R., 1983. Feldspar inclusion dating of ceramics and burnt stones. *Nucl. Tracks*, **9** (2) 351–364.
- Meyer, B., Lohse, F., Spaeth, J. UND Weil, J., 1984. Optically detected magnetic resonance of the $[\text{AlO}_4]^0$ centre in crystalline quartz. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17** L31–L36.
- Meyer, W., 1994. *Geologie der Eifel*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart.
- Miallier, D., Fain, J., Montret, M., Pilleyre, T., Sanzelle, S. UND Soumana, S., 1991. Properties of the red TL peak of quartz relevant to thermoluminescence dating. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18** 89–94.
- Miallier, D., Fain, J., Sanzelle, S., Pilleyre, T., Monret, M., Soumana, A. UND Falguères, C., 1994a. Attempts at dating pumice deposits around 580 ka by use of red TL and ESR of xenolithic quartz inclusions. *Radiation Measurements*, **23** (2) 399–404.
- Miallier, D., Sanzelle, S., Falguères, C., Fain, J., Monret, M., Pilleyre, T., Soumana, S., Laurent, M., Amus, G. UND de Herv, A. D. G., 1994b. Intercomparison of red TL and ESR signals from heated quartz grains. *Radiation Measurements*, **23** (1) 143–153.

- Mombourquette, M., McEachern, R. UND Weil, J., 1995. Atom Positions from Hyperfine Data for Germanium Centers in α -Quartz. *Magnetic Resonance in Chemistry*, **33** 70–80.
- Negendank, J., Brauer, A. UND Zolitschka, B., 1990. Die Eifelmaare als erdgeschichtliche Fallen und Quellen zur Rekonstruktion des Paläoenvironments. *Mainzer geowiss. Mitt.*, **11** 157–172.
- Nuttall, R. UND Weil, J., 1980. Two hydrogenic trapped-hole species in alpha-quartz. *Solid State Commun.*, **33** 99–102.
- Nuttall, R. UND Weil, J., 1981. The magnetic properties of the oxygen-hole aluminum centers in crystalline SiO₂. I. [AlO₄]⁰. *Can. J. Phys.*, **59** 1696–1708.
- Ogoh, K., Toyoda, S., Ikeya, M. UND Goff, F., 1993. History of the youngest members of the Valles Rhyolite. *Appl. Radiat. Isot.*, **44** 233–237.
- Peate, D., Mangini, A., Leyk, H.-J. UND van Calsteren, P., 2000. Pitfalls in ²³⁰Th–²³⁸U dating of young Quaternary volcanic rocks: a case study from Fornicher Kopf (East Eifel Volcanic Field, Germany). *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, submitted.
- Petrov, I., 1992. Application of EPR spectroscopy in mineralogy, petrology, and geology. *Trends in Mineral.*, **1** 193–267.
- Plötze, M., 1995. *EPR-Untersuchungen an Quarz, Scheelit und Fluorit aus hochthermalen Seltenmetallvererzungen*. Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Poolton, N. R. J., Smith, G. M., Riedi, P. C., Bulur, E., Bøtter-Jensen, L., Murray, A. UND Adrian, M., 2000. Luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high temperature annealing: a high frequency EPR and OSL study. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, **33** 1007–1017.
- Press, W., Flannery, B., Teukolsky, S. UND Vetterling, W., 1988. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press.
- Rieser, U., Woda, C. UND Mauz, B. 1999a. Dosimetric properties of quartz at very high doses: Extending dating to 10⁶ years? In *9th International conference on luminescence and electron spin resonance dating, Rome, 6-10 Sept. 1999, Book of Abstracts*, 12.
- Rieser, U., Haberman, J. UND Wagner, G. A., 1999b. Luminescence dating: A new high sensitivity TL/OSL emission spectrometer. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **18** 311–315.
- Rink, W. J., 1997. Electron Spin Resonance (ESR) Dating and ESR Applications in Quaternary Science and Archaeometry. *Radiation Measurements*, **5** 975–1025.
- Rink, W. J., Rednell, H., Marseglia, E., Luff, B. UND Townsend, P., 1993. Thermoluminescence spectra of igneous quartz and hydrothermal vein quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **20** 353–361.
- Rink, W. J. UND Odom, A., 1991. Natural alpha recoil particle radiation and ionizing radiation sensitivities in quartz detected with EPR: implications for geochronometry. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18** 163–173.

- Rinneberg, H. UND Weil, J., 1972. EPR Studies of Ti^{3+} - H^+ Centers in X-Irradiated α -Quartz. *J. Chem. Phys.*, **56** (5) 2019–2028.
- Scherer, T., Agel, A. UND Hafner, S. S., 1993. Determination of uplift rates using ESR investigations of quartz. *KTB Reports; Kontinentales Tiefbohrprogramm der Bundesrepub. Dtsch.*, **93** (2) 121–124.
- Schilles, T., Wagner, G. A., Bulur, E., Bötter-Jensen, L., Murray, A. S., Poolton, N. R. J., Smith, G. M. UND Riedi, P. C., 2000. A multi-spectroscopic study of luminescence sensitivity changes in natural quartz induced by high temperature annealing. *J. Phys. D:Appl. Phys.*, submitted.
- Schmincke, H.-U., 1986. *Vulkanismus*. Wissenschaftlich Buchgesellschaft, Darmstadt.
- Schnadt, R. UND Räuber, A., 1971. Motional effects in the trapped-hole center in smoky quartz. *Solid State Commun.*, **9** 159–161.
- Schnadt, R. UND Schneider, J., 1970. The Electronic Structure of the Trapped-Hole Center in Smoky Quartz. *Phys. kondens. Materie*, **11** 19–42.
- Schnepp, E. UND Hradetzky, H., 1994. Combined palaeointensity and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectrum data from volcanic rocks of the West Eifel field (Germany): Evidence for an early Brunhes geomagnetic excursion. *Journal of Geophysical Research*, **99** (B5) 9061–9076.
- Scholefield, R. UND Prescott, J., 1999. The red thermoluminescence of quartz: 3-D spectral measurements. *Radiation Measurements*, **30** 83–95.
- Shimokawa, K. UND Imai, N., 1987. Simultaneous determination of alteration and eruption ages of volcanic rocks by electron spin resonance. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51** 115–119.
- Sibrava, V. UND Havlicek, P., 1980. Radiometric age of plio-pleistocene volcanic rocks of the Bohemian Massif. *Verst. Ustr. Ust. Geol.*, **55** (3) 129–150.
- Smith, G. M., Lesurf, J. C. G., Mitchell, R. H. UND Riedi, P. C., 1998. Quasi-optical cw mm-wave electron spin resonance spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.*, **69** (11) 3924–3937.
- Tanaka, K., Hayata, R., Spooner, N., Questiaux, D., Saito, Y. UND Hashimoto, T., 1997. Dating of marine terrace sediments by ESR, TL and OSL methods and their applicabilities. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **16** 257–264.
- Toyoda, S., Ikeya, M., Morikawa, J. UND Nagamoto, T., 1992. Enhancement of oxygen vacancies in quartz by natural external β and γ ray dose: a possible ESR Geochronometer of Ma-Ga range. *Geochemical Journal*, **26** 111–115.
- Toyoda, S., Ikeya, M., Dannel, R. UND McCutcheon, P., 1993. The Use of Electron Spin Resonance (ESR) for the Determination of Prehistoric Lithic Heat Treatment. *Appl. Radiat. Isot.*, **44** (1) 227–231.
- Toyoda, S., Goff, F., Ikeda, S. UND Ikeya, M., 1995. ESR dating of quartz phenocrysts in the El Cajete and Battleship Rock Members of Valles Rhyolite, Valles Caldera, New Mexiko. *J. Volc. Geotherm. Res.*, **67** 29–40.
- Toyoda, S., Rink, J., Schwarcz, H. UND Ikeya, M., 1996. Formation of E'_1 precursors in quartz: applications to dosimetry and dating. *Appl. Radiat. Isot.*, **47** (11) 1393–1398.

- Toyoda, S., Rink, J., Kagami, T. UND Yonezawa, C. 1999. Paramagnetic defects in quartz created by internal alpha particles. In *9th International conference on luminescence and electron spin resonance dating, Rome, 6-10 Sept. 1999, Book of Abstracts*, 32.
- Toyoda, S. UND Ikeya, M., 1991a. ESR dating of quartz and plagioclase from volcanic ashes using E'_1 , Al and Ti centers. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **18** (1) 179–184.
- Toyoda, S. UND Ikeya, M., 1991b. Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history. *Geochemical Journal*, **25** 437–445.
- Toyoda, S. UND Ikeya, M., 1994a. ESR dating of quartz with a stable component of impurity centers. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 625–628.
- Toyoda, S. UND Ikeya, M., 1994b. Formation of oxygen vacancies in quartz and its application to dating. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 607–609.
- Toyoda, S. UND Okabe, M., 1995. Takamori III. *Tohoku Museum Publications*, **39** 23–28.
- Van den Bogaard, P. UND Schmincke, H. U., 1990. Die Entwicklungsgeschichte des Mittelrheinraumes und die Eruptionsgeschichte des Osteifel-Vulkanfeldes. in: *Schirmer, W. (Hrsg.) Rheingeschichte zwischen Mosel und Maas. Deutsche Quartärvereinigung Hannover*, 166–190.
- Wagner, G. A., 1995. *Altersbestimmungen von jungen Gesteinen und Artefakten*. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Wagner, G. A., Gögen, K., Jonckheere, R., Kämpf, H., Wagner, I. UND Woda, C. 1998. The age of the Quaternary volcanoes Železna Hůrka and Komorní Hůrka (western Eger rift), Czech Republic: Alpha-Recoil Track, TL, ESR and Fission Track chronometry. In *IGCP 369 Final Meeting, Magmatism and Rift Basin Evolution, Sept. 7–11, Liblice, Czech Republic, Book of Abstracts*, 95–96.
- Walther, R., 1995. *Elektronen-Spin-Resonanz-Datierung an Silikaten: Grundlagen, Systematik und Anwendung am Beispiel von Quarzen und Feuersteinen*. Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Walther, R., Barabas, M. UND Mangini, A., 1992. Basic ESR studies on recent corals. *Quaternary Science Reviews*, **11** 191–196.
- Walther, R. UND Zilles, D., 1994. ESR studies on bleached sedimentary quartz. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, **13** 611–614.
- Weeks, R., 1963. Paramagnetic spectra of E'_2 centers in crystalline quartz. *Physical Review*, **130** (2) 570–576.
- Weil, J., 1975. The aluminum centers in α -quartz. *Radiation Effects*, **26** 261–265.
- Weil, J., 1984. A Review of Electron Spin Spectroscopy and its application to the study of paramagnetic defects in crystalline quartz. *Phys. Chem. Minerals*, **10** 149–165.
- Weil, J., 1992. A review of the EPR spectroscopy of the point defects in α -quartz: The decade 1982-1992. *The Physics and Chemistry of SiO₂ and Si-SiO₂ Interface, P. Deal and C.R. Helms - Ed., Plenum Press, N.Y.*, 1–14.

- Weil, J., Bolton, J. UND Wertz, J., 1993. *Electron Paramagnetic Resonance. Elementary Theory and Practical Applications*. A Wiley-Interscience Publication.
- Weinlich, F., Bräuer, K., Kämpf, H., Strauch, G., Tesar, J. UND Weise, S., 1999. An active subcontinental mantle volatile system in the western Eger rift, Central Europe: Gas flux, isotopic (He, C and N) and compositional fingerprints. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63** (21) 3653–3671.
- Wieser, A. UND Regulla, D., 1989. ESR dosimetry in the “Gigarad” range. *Applied Radiation and Isotopes*, **40** 911–913.
- Wild, M., Tabner, B. UND Macdonald, R., 1999. ESR dating of quartz phenocrysts in some rhyolitic extrusive rocks using Al and Ti impurity centres. *Quaternary Science Reviews*, **18** 1507–1514.
- Woda, C., 1996. *ESR-Datierung von Mollusken*. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Woda, C., Mangini, A. UND Wagner, G., 2000. ESR dating of xenolithic quartz in volcanic rocks. *Quaternary Geochronology (Quat. Sci. Rev.)*, in press.
- Yang, X. H. UND McKeever, S., 1990. The pre-dose effect in crystalline quartz. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23** 237–244.
- Zeller, E. J., Levy, P. W. UND Mattern, P. L. 1967. Geological dating by electron spin resonance. In *Symposium on radioactive dating and low level counting (I.A. E. A., Wien), Proceedings*, 531.
- Zilles, D., 1993. *Elektronenspinresonanz an Quarzen, Untersuchungen zur ESR-Datierung an Quarzen aus gebleichten Sedimenten*. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Zimmerman, J., 1971. The radiation-induced increase of the 100 °C thermoluminescence sensitivity of fired quartz. *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, **4** 3265–3276.

Danksagung

Ohne die Hilfe zahlreicher Personen hätte diese Arbeit nicht die vorliegende Form erreicht. Bei allen möchte ich mich ganz herzlich bedanken und einige namentlich erwähnen.

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. A. Mangini (Forschungsgruppe Radiometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften) für die Betreuung meiner Arbeit. Er ließ mir viel Freiheit bei der Bearbeitung der Fragestellungen und meines Zeitmanagements und hat doch in den entscheidenden Phasen viel Interesse und Begeisterung für meine Ergebnisse gezeigt, auch wenn er mir manchmal recht drastische Schritte als notwendigen Motivationsschub androhen musste. Und mit der Lösung der Gleichung für epidemisches Wachstum konnte ich ihm sogar ein „Bohh!“ und ein „Wauuh“ entlocken!

Herrn Prof. Dr. K. Roth (Institut für Umweltphysik) möchte ich für das Zweitgutachten danken und für die spontane Bereitschaft, geduldig und interessiert meinen einstündigen Erläuterungen zuzuhören.

Herrn Prof. Dr. G. A. Wagner danke ich für die Unterstützung aus der Forschungsgruppe Archäometrie der Heidelberger Akademie der Wissenschaften am MPI für Kernphysik, für das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für den Vorschlag, die Thermolumineszenz in die Untersuchungen mit aufzunehmen, für zahlreiche nützliche Diskussionen und nicht zuletzt für den Anstoß und die Unterstützung bei der Antragsstellung, um der Wissenschaft über die Doktorarbeitsphase hinaus treu bleiben zu können.

Für die Möglichkeit am ESR-Spektrometer des Institutes für Anorganische Chemie in Heidelberg zu messen, danke ich Herrn Prof. Dr. Nöthe und Herrn Prof. Dr. Huttner.

Großer Dank an Dr. Ralf Walther, der mich in das ESR-Spektrometer einwies und mit dem ich in zahlreichen Telefonaten ins MLP-Büro alle messtechnischen Probleme diskutieren konnte.

Herrn Dr. W. Kübler und Frau Kahn (Deutsches Krebsforschungszentrum Heidelberg) danke ich für die Möglichkeit, das Gammacell zur Bestrahlung unserer Proben nutzen zu können.

Herrn Prof. E. Pernicka (TU Freiberg) danke ich für die Durchführung der NAA-Analysen an den Quarzproben.

Herrn Dr. Kämpf (Geoforschungszentrum Potsdam) danke ich für wertvolle Informationen zu den Egergraben-Vulkaniten. Herrn H.J. Leyk (Laboratorium für Geochronologie, Heidelberg) gilt mein herzlichster Dank für die zahlreichen und äußerst hilfreichen Erläuterungen zu den Eifel-Vulkanen, für das unproblematische Überlassen von Kartenmaterial, für den Vorschlag, den Kahlenberg-Vulkan in die Datierungen mit aufzunehmen und für das Überlassen von Probenmaterial aus dieser Lokation.

„Glimmer-Man“ Dr. Kürsad Gögen danke ich für die echten Highlights dieser Arbeit, die gemeinsamen, sonnigen und wunderbaren Probename-Fahrten in die Eifel. Und Physiker können sich doch im Gelände zurecht finden! In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch Herrn Prof. Dr. Ludwig Zöller für die lehrreiche und zugleich unterhaltsame Fahrt in die Westeifel und die Informationen zum Mosenberg-Vulkan.

Herrn Dipl. Phys. A. Wieser danke ich für die Bestrahlung einiger Proben, die in dieser Arbeit datiert wurden.

Großer Dank geht an die vier Korrektoren:

Dipl. Phys. Dirk Hoffmann, der bis zum Schluss durchgehalten und die letzten Seiten in kürzester Zeit („In einer Stunde brauch ich die Korrekturen!“) durchgesehen hatte.

Dr. Christopher Strobl, ohne dessen Zureden („Schreib einfach, auch wenn wir's Dir anschließend um die Ohren hauen!“) ich wahrscheinlich heute noch an der Arbeit feilen würde.

Dr. Ralf Kuhn, der bis ins Detail das Manuskript auf zuviele „dies“, „das“, „ist“, „machen“ und „werden“ abgeklopft hat und mir darüberhinaus bei den Auswertungen der TL-Messungen hilfreich zur Seite stand.

Dipl. Phys. Thomas Schilles für seine aufbauenden („Find ich schlüssig.“) und auffordernden („Gib Schubrakete“) Bemerkungen zum Text und für die TL-Spektrenmessungen der Probe K 801 B.

An dieser Stelle geht auch einer großer Dank nachträglich an Dr. Norbert Frank, ohne dessen lebenserhaltene Massnahmen beim Ende der Diplomarbeit ich wahrscheinlich niemals bis zur Doktorarbeit vorgestoßen wäre.

Dr. Uwe Rieser und Dr. Barbara Mauz danke ich für die leider nur kurze, aber äußerst fruchtbare und spassige Zeit der Zusammenarbeit. Und die Publikation kriegen wir auch noch hin!

Cand. Phys. Susanne Lindauer gilt mein Dank für die Scheibchenbelegung und Durchführung der TL-Messungen, zusammen mit Melanie Holder auch für das Ätzen der Proben.

Nicht unerwähnt dürfen die restlichen Mitarbeiter der beiden Forschungsgruppen Archäometrie und Radiometrie, mit denen ich neben wissenschaftlicher Produktivität auch viele lockere, spassige und unterhaltsame Momente bei Kaffeepausen, Ausflügen und Tagungen erleben durfte:

Forschungsgruppe Radiometrie: Dipl. Phys. Uli Neff, für die Hilfestellungen beim Bilderscannen und für die netten Konversationen („Pass auf, sonst fährt Deine Zahnbürste morgen ins Leere!“), „Börsenman“ Stephan Laukenmann, für alles Sinnige und Unsinnige, Dipl. Geophys. Thierry Marbach für die Nachhilfe in Französisch (Oh, la la), Dipl. Phys. Marcus Christl, für die Begeisterung für alles Theoretische (drei Achsen, zwei Winkel!), Dr. Rainer Weisshaar, der mich davon überzeugte, dass \LaTeX gar nicht so schwer ist, Dr. Ronzon Mallick, mit dem ich die echten Kinohighlights (Speed 2) erleben durfte, Dipl. Phys. Sybille Reuter, für unermüdlichen Einsatz bei der Aufbereitung und α -Messung der Vulkanite, auch wenn es leider nicht geklappt hat, René Eichstätter und die Ehemaligen Dr. Jens Specht, für die unterhaltsame Zeit im Chefzimmer und darüberhinaus und Dr. Michael Lomitschka, für genüssliche Stunden beim cyclen, doomen, hexen und quaken.

Forschungsgruppe Archäometrie: Dr. Jan Haberman, für all die produktiven Diskussionen, bei denen seine exzellente analytische Denkweise und seine mathematischen Kenntnisse uns mehr als einmal aus scheinbaren Sackgassen herausgeholt haben, Dr. Raymond Jonckheere, der ein hervorragender Physiker geworden wäre, hätte er nicht Geologie studiert, Dr. Ulrich Glasmacher, für beruhigende Hilfestellungen bei kritischen Phasen der Probenaufbereitung, Dr. Andreas Lang, für seinen freundlichen Umgang und alle Hilfestellungen in der Anfangsphase der Arbeit, Dipl. Geogr. Markus Fuchs, für gemeinsames Schwelgen in Rom, auch wenn wir die Abzüge wohl nie bekommen werden, Dr. Annette Kadereit, für die netten Mails in der finalen Promotionswahnsinnsphase, Dipl. Phys. Regina Kalchgruber, Dipl. Geol. Jana Göbel und Dr. Irmtrud Wagner und alle, die ich noch vergessen haben sollte!

Und dann waren da noch die Fußballabende mit Chris, Sven und Jens. Auch wenn Bayern wieder Meister wird und Dortmund absteigt, wir hatten unseren Spass! Nicht zu vergessen auch die Squash-Abende, Ausflüge ins Allgäu und unverhoffte Verlängerungen von Skiwochenenden in St. Anton mit Kai, Kati, Christiane, Chris, Jens und Stephan. Großer Dank auch an meine WG (Kirsten und Joe) für die Rücksichtnahme in der heißen Schlussphase und für die Tolerierung der Vernachlässigung sämtlicher WG-Pflichten meinerseits.

Meinen Eltern danke ich für die Finanzierung des Studiums und der Unterstützung auf allen Ebenen.

Meiner Freundin Susanne danke ich für die großartige Unterstützung während der Doktorarbeit und des Zusammenschreibens, für äußerst gewissenhafte Korrekturarbeiten und für all die schönen Jahre in Heidelberg, Esslingen und Gaggenau, die ich bisher mit ihr erleben durfte.

Der Heidelberger Akademie der Wissenschaften danke ich für die finanzielle Unterstützung.