

Natürliche Radioaktivität von Schwermineralen aus der Basaltbrekzie des Seufzergründels sowie ihre Wirkung in Zirkonkristallen

Natural radioactivity in heavy minerals of a basaltic breccia from the Seufzergruendel and its influence on Zircon crystals

Bernd Eichler

Rabenauer Weg 1A, 01734 Rabenau, Germany

Revision accepted February 7, 2018.

Published online at www.senckenberg.de/geologica-saxonica on June 1, 2018.

Kurzfassung

Zur Charakterisierung der natürlichen Radioaktivitätsinventare einiger Minerale und deren Muttergesteins, einer Basaltbrekzie, wurden Zählrohrmessungen und gammaspektrometrische Untersuchungen durchgeführt. Das niedrige Aktivitätsniveau erforderte Messungen mit einem großvolumigen Germaniumdetektor hoher Messeffizienz. In Basaltbrekzie, Maghemit und Apatit wurden ^{40}K , ^{232}Th und ^{238}U nachgewiesen; in Diopsid ^{40}K und ^{238}U ; in Hornblende und Augit ^{40}K und in Zirkon ^{232}Th und ^{238}U . Für Magnetit, Bronzit und Ceylonit lagen alle Messwerte unter der Nachweisgrenze.

Mit LA-ICP-MS wurde das Pb-U-Alter zu $(29,31 \pm 0,92)$ Ma sowie der Urangehalt und das Th/U-Verhältnis bestimmt.

Die Zirkone zeigen ein vielfältiges Aktivitätsverteilungsmuster. Die nach dem äußeren Erscheinungsbild ausgewählte Fraktion „klare“ Zirkone ist durch geringe U- bzw. Th-Aktivität bei weitgehend homogener Verteilung zwischen den einzelnen Kristallen und niedriges Th/U-Verhältnis ($0,56 \pm 0,15$) gekennzeichnet. Innerhalb der Fraktion „trübe“ Zirkone wurde auffällig heterogene Aktivitätsverteilung, höhere ^{238}U -Aktivität und bedeutend höhere ^{232}Th -Aktivität im Vergleich zu den klaren Zirkonen und ein deutlich höheres Th/U-Verhältnis ($2,06 \pm 0,12$) festgestellt. Diese signifikanten Unterschiede belegen, dass die Zirkonkristalle weder aus der Eruptionsschmelze noch einer anderen Magmaschmelze gleichzeitig gemeinsam kristallisiert sind.

Aus der Verteilung des U und Th zwischen den beiden Zirkonfraktionen und innerhalb der Fraktion der „trüben“ Zirkone kann abgeleitet werden, dass die Zirkone primär unter drei verschiedenen Kristallisationsbedingungen bzw. aus drei verschiedenen Schmelzen entstanden sind.

Aus dem Pb-U-Alter und dem Gehalt an U und Th wurden – unter Berücksichtigung von Literaturdaten für Zirkone vom gleichen Fundpunkt – die Alpha-Dosen berechnet, die die Zirkonkristalle kumuliert haben. Dabei wurde berücksichtigt, dass die radiogenen Gitterdefekte in den Zirkonen mit höherem Kristallisationsalter bis zur Eruption auf ein tiefes Niveau ausheilen. Die seit der Abkühlphase der Basaltbrekzie applizierten Dosen sind nicht ausreichend, um als Ursache für eine radiogene Trübung in Betracht zu kommen. Die Trübung ist Wirkung der Phasenausscheidungen, Mineraleinschlüsse, Risse und der chemischen Verwitterung.

Ausgehend von den Ergebnissen isochroner Untersuchungen der thermischen Farbblöschung an rötlich-braunen Zirkonen wurde die Aktivierungsenergie zu $E = (1,93 \pm 0,03)$ eV bestimmt.

Damit könnte Sonnenlicht zur Farbblöschung beitragen. Die Ausprägung der Originalfärbung der Zirkone kann erst in einer sehr späten Phase der Abkühlung der Eruptionsmasse erfolgt sein. Spurenelementgehalt und radioaktive Strahlung generieren offenbar die Farbe der untersuchten Zirkone.

Abstract

The natural radioactivity inventory of minerals and their parent rock the basaltic breccia was characterized using Geiger-Mueller counting and gamma spectrometry. The low activity level required a large volume germanium detector with high efficiency. In the basaltic breccia, in the maghemite and in the apatite ^{40}K , ^{232}Th and ^{238}U have been identified; diopside contained ^{40}K and ^{238}U ; the hornblende and augit included ^{40}K and the zircon ^{232}Th and ^{238}U . For the magnetite, bronzite and ceylonite the radioactivity was below the detection limits. Using laser

ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) the Pb-U age was determined as (29.31 ± 0.92) Ma. Additionally, the uranium contents and the U/Th ratios were determined.

The zircon crystals reveal manifold patterns of activity distributions. The fraction of clear transparent zircon crystals exhibits typically low and quite homogeneous Th- and U-activity levels with Th/U-ratios in the order of 0.56 ± 0.15 . Within the milky zircon crystals a marked heterogeneous activity distribution was observed, with higher ^{238}U content and considerable higher ^{232}Th activity if compared to the clear fraction. The Th/U-ratio was determined as 2.06 ± 0.12 . The significant differences between these ratios prove that the zircon crystals were not formed simultaneously within an identical magmatic melt.

It can be deduced from the distribution of U and Th between both zircon fractions and among crystals within the milky fraction that zircon crystals were formed at least at three different crystallization conditions or within different melts, respectively. From the Pb-U age and from the U and Th contents the corresponding alpha-decay doses accumulated by the crystals have been estimated considering also literature data for zircon crystals from the same location. Hereby, healing of the radiogenic lattice defects in the zircon crystals was considered leading down to a low level in the time between the crystallization and the eruption. The doses applied during the cooling phase of the basaltic breccia are not sufficient to be considered as the reason for radiogenic turbidity. More obvious reasons for the turbidity are phase segregations, mineral inclusions, fissures, and chemical weathering are.

The activation energy was determined as (1.93 ± 0.03) eV from the results of isochronous investigations of the thermal color extinction of the reddish- brown zircons.

Therefore, it can be assumed that even sun light can contribute to color extinction. The characteristic origin coloring of the zircons could have been established only in a late cooling phase of the eruption material. Trace element contents and radioactive irradiation generate the color of the investigated zircons.

Einführung

Bei Hinterhermsdorf in der Sächsischen Schweiz befindet sich ein basaltischer Eruptionskörper tertiären Intrusionsalters. Seine Bildung wurde als alkalibasaltischer, wasser- und CO_2 -reicher, explosiver Vulkanismus eingestuft (Seifert 2006). Die Verwitterung dieser Basaltbrekzie führt zur Freisetzung vorwiegend melanokrater Minerale – meist in grobkristalliner Form. Die Schwerminerale reichern sich in einer Seifenlagerstätte im Seufzergündel an. Die verwitterungs- und transportbedingte Abtrennung vom Muttergestein – vorteilhaft für die Gewinnung – verhindert aber die eindeutige Zuordnung zum jeweiligen Quellmaterial. Die Basaltbrekzie ist ein alkalischer Basalt mit einem erheblichen Anteil an Xenolithen. Beide Komponenten kommen als Quellen der isolierten Minerale in Betracht. Dabei sind Position und Zeit deren primärer Kristallisation nicht in allen Fällen geklärt. Die Lagerstätte und die Minerale sind häufig Gegenstand unterschiedlicher Untersuchungen gewesen. Die Schwerpunkte der Bearbeitung lagen auf bergbauhistorischem Gebiet (Wiedemann 1961a); hatten geologisch-petrographische Zielstellungen (Wiedemann 1961b; Tröger & Seifert 1963; Bautsch et al. 1985) oder waren überwiegend mineralogisch orientiert (Stelzner 1871; Rentsch 1958; Wiedemann 1962; Tröger & Seifert 1963; Gruner 1966; Tietz 2003; Seifert 2006; Tietz 2010). Geochronologische Messungen zur Uranium-Blei-Altersbestimmung führen zu einer Einstufung im Tertiär (Büchner et al. 2010; Sonntag et al. 2013 und Seifert 2008).

Mikrosondenanalytische Ergebnisse zur chemischen Charakterisierung der Schwerminerale und Mineraleinschlüsse liegen von Seifert 2006 vor und führten zu den nachfolgend genannten genetischen Beziehungen. Die basaltbezogenen Minerale: Augit, Amphibole, Titanomagnetit, Ferriilmennit, Ceylonit, Korund, Hydroxylapatit und Pyrrhotin wurden basaltischen bzw. alkalibasaltischen Mutterschmelzen zugeordnet und eine Teilgruppe

der Zirkone einem alkalischen Gestein. Aus Xenolithen des oberen Mantels stammen Olivin, Orthopyroxen, Cr-Diopsid, Picotit und Pyrop; aus solchen der unteren Kruste: Plagioklas, Orthopyroxene, Diopsid, Ferriilmennit sowie Cr-Titanomagnetit. Fluorapatit, Topas und Rutil. Eine zweite Zirkongruppe wurden granitischen Xenolithen aus der oberen Kruste zugeordnet. Aus möglichen Mineralassoziationen wurden hypothetische Wirtsgesteine abgeleitet.

Die Frage der Genese der Zirkone des Seufzergündels steht schon lange im Zentrum der Diskussion. Da isolierte Einzelkristalle vorliegen und die Existenz verschiedener Typen bereits augenscheinlich ist, musste eine gruppenweise Selektion nach Charakteristika erfolgen und eine gesicherte Beziehung jeweils zu einem Muttergestein bzw. Xenolith oder zu einem plutonischen oder vulkanischen Magma gefunden werden. Als Grundlage für diese Gruppenbildung nutzte Tietz 2003 typologische Merkmale der Zirkonkristalle in Kombination mit Transparenz und Farbe. Seifert 2008 gruppierte die Zirkone nach ihrem Spurenelementgehalt und nutzte zur Feingliederung die Gehalte an Hafnium und Phosphor.

Eine erste Gruppe ist arm an Spurenelementen enthält aber sowohl solche mit geringem aber auch solche mit hohem Hf-Gehalt. Beide weisen eine sehr geringe Thorium- und Uranium-Konzentration auf (Nachweisgrenzen).

Die zweite Gruppe zeichnet sich durch hohe Spurenelement- und Hafnium-Gehalt aus. Ein Teil davon ist arm an Phosphor und enthält signifikante Mengen Thorium und Uranium ($\text{Th}/\text{U} \sim 2$). Der andere Typ ist phosphorreich enthält aber neben deutlichen Uranmengen kaum Thorium ($\text{Th}/\text{U} \sim 0,3$).

Die chemische Analyse transparenter und transluzenter Zirkontypen nach Tietz 2003 enthalten nur sehr geringen Mengen an Thorium und Uranium (unter Nachweisgrenze). Der nichttransparente, rotbraune Typ (ebenfalls Tietz 2003) enthält dagegen signifikante Thorium- und Urangelte ($\text{Th}/\text{U} = 2,6$). Demgegenüber enthält der zweite nichttransparente, graue bzw. graubraune Typ nur Spuren von Th und U (unter Nachweisgrenze).

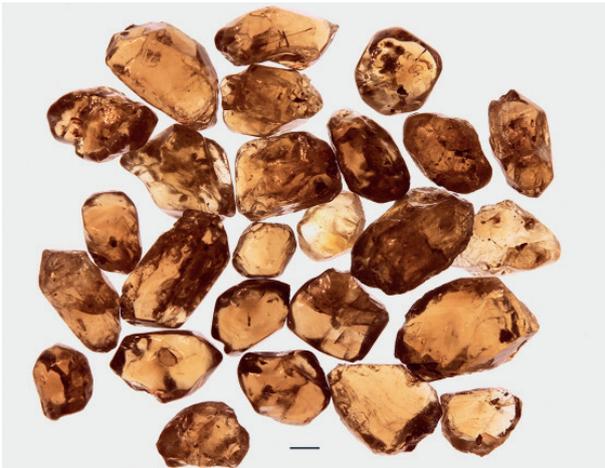


Abb. 1. „Klare“ Zirkone aus der Seufzergründelseife (Durchlicht Maßstab = 1 mm).

Fig. 1. „Clear transparent“ zircon crystals from placer deposit in Seufzergründel (transmitted light; scale bar = 1 mm).

Dieser Typ ist deutlich von allen anderen abgegrenzt und könnte einem paläozoischen Kalk-Alkali-Gestein entstammen – die anderen einer alkalischen Quelle.

Über radiometrische Messungen an diesen Zirkonen und den anderen Schwermineralen der Seife wurde bisher nicht berichtet. Die Herausforderung ist dabei die niedrige Aktivität.

Ziel der nachfolgenden Untersuchungen ist es, durch radiometrische und gammaspektrometrische Messungen an ausgewählten Mineral- und Gesteinsproben charakteristische Anreicherungen der radioaktiven Elemente Kalium, Thorium und Uranium zu finden bzw. das Th/U-Verhältnis zu bestimmen. Darüberhinaus sollen verschiedenen Erscheinungsformen gleicher Minerale gemessen werden, um eventuelle Hinweise auf spezielle Kristallisationsbedingungen oder Quellen zu erhalten. Speziell für die Zirkone soll die Dosis der „inneren“ Bestrahlung infolge des Alpha-Zerfalls des enthaltenen Uraniums und Thoriums bestimmt werden. Durch Vergleich mit Literaturergebnissen zum Zusammenhang von Dosis und kristallphysikalischen Veränderungen im Gitter sollen Schlussfolgerungen hinsichtlich der radiogenen Beeinflussung der untersuchten Zirkone gezogen werden.

Probenmaterial

Die Mineralkörner wurden aus einer Schwermineralfraktion der Seife ausgelesen.

Häufig treten die Minerale als Einkristalle oder deren Bruchstücke auf. Die Mineralkörner zeigen typische Merkmale einer beginnenden Wiederauflösung. Die ursprünglich sicher scharfkantigen Kristalle erscheinen abgerundet. Größere Kristalle zeigen Flächen, die einem Abschmelzen eher ähneln als einem Bruch. Diese Erscheinungen deuten darauf hin, dass die primär im Magma oder Gestein kristallisierenden Minerale mit dem Transportmagma der eruptiven Phase nicht im Gleichge-



Abb. 2. Farblose Zirkone (Auflicht; Maßstab = 1 mm).

Fig. 2. Colourless zircon crystals (incident light; scale bar = 1 mm).

wicht standen. Das kann durch Zustrom eines untersättigten bzw. ultrabasischen Magmas oder die Aufnahme entsprechender Gesteine erfolgen.

Mögliche transportbedingte Abriebspuren oder Merkmale chemischer Verwitterung zeigen nur die Apatitkristalle: starke Abrundungen und weisssglänzende Verwitterungsrinden. Einzelne Fraktionen des Magnetit und der Hornblende zeigen jeweils übereinstimmende Variationen hinsichtlich Färbung, Habitus oder Spaltflächen. Als Ursache könnten dafür unterschiedliche primäre Bildungsbedingungen oder sekundäre Einflüsse in der vulkanischen oder Verwitterungsphase in Betracht kommen. Im Falle der Hornblende wurden deshalb die Proben „grau“, „schwarz“ bzw. „grobkristallin“ und im Fall des Magnetits die Proben „grau“, „schwarz“, „Spaltflächen“ und „Apatiteinschluss“ für die Messungen zusammengestellt. Bei den Zirkonen wurde zwischen den Fraktionen „klar“ und „trübe“ unterschieden. Die radiometrischen und gammaspektrometrischen Messungen verlangen Mindestprobenmengen, wenn sie in praktikablen Zeiträumen realisiert werden sollen. Die Auswahl der Minerale ist deshalb durch die Verfügbarkeit des jeweiligen Materials beschränkt. Die Zirkonproben konnten aus den gleichen Gründen nur in der relativ groben Teilung nach „klar“ und „trübe“ klassifiziert werden, obwohl an einer selektiveren Fraktionierung Interesse besteht.

Die klaren Zirkone haben eine rötlich-bräunliche Färbung mit weitgehend übereinstimmender Farbtiefe (Abb. 1). Etwa 3% der Kristalle sind völlig farblos (Abb. 2). Nur diese farblosen Zirkone zeigen bei UV-Bestrahlung (480 nm) gelblich-weiße Fluoreszenz (Abb. 3). Bei den trüben Zirkonen dominiert der braune bis rotbraune Farbton (Abb. 4) Ein Teil weist eine raue manchmal silbrig glänzende Oberfläche auf.

Trübungen werden in Zirkonkristallen durch Fremdpartikel oder kumulierte Defekte erzeugt. Diese können innere oder äußere Ursachen haben. Die inneren Ursachen sind auf Fremdelementanteile im Kristall zurückzuführen. Als wirksame Komponenten kommen in der

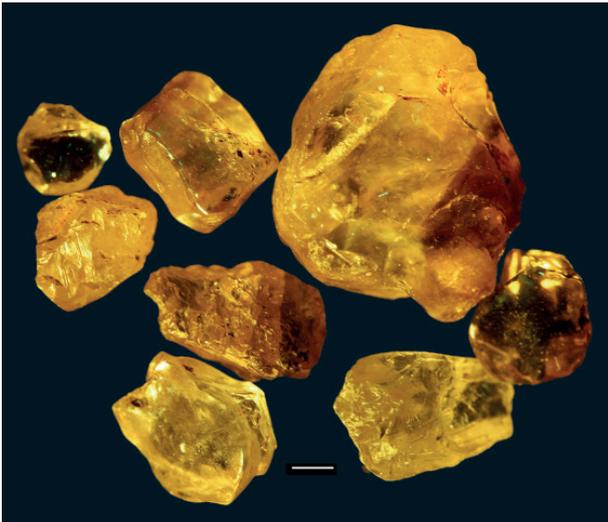


Abb. 3. Farblose Zirkone im UV-A-(480 nm)-Auflicht (Maßstab = 1 mm).

Fig. 3. Colourless zircon crystals in UV-A-(480 nm)-incident light (scale bar = 1 mm).



Abb. 4. „Trübe“ Zirkone (Durchlicht; Maßstab = 1 mm).

Fig. 4. “Cloudy” zircon crystals (transmitted light; scale bar = 1 mm).

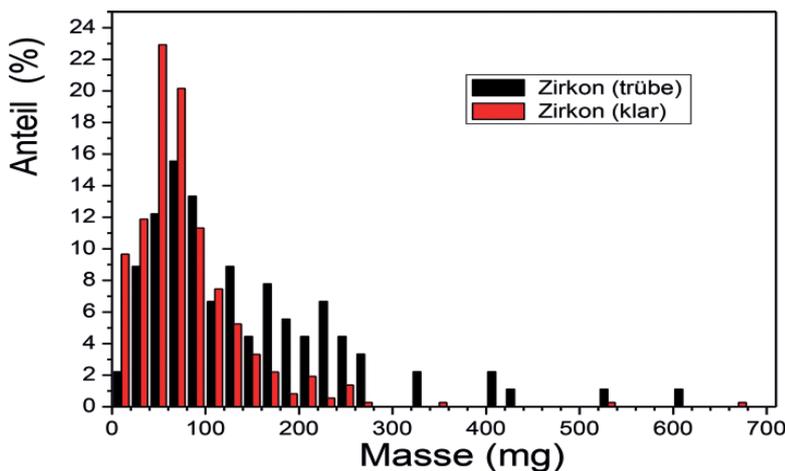


Abb. 5. Masseverteilung der Zirkonfraktionen.

Fig. 5. Mass distribution of the zircon fractions.

Regel die radioaktiven Elemente Uranium und Thorium in Betracht, die die Ursache einer schrittweisen Amorphisierung durch die Bildung von Gitterdefekten darstellen können. Substitution des Zirkon durch Hafnium führt wegen des nahezu identischen Ionenradius nicht zu relevanten Gitterverzerrungen.

Darüber hinaus bewirken andere Fremdelemente, deren Oxydationszahl von 4 abweicht, ebenfalls Gitterdefekte und -deformationen. Bei Oxydationszahlen < 4 verbleiben im Gitter Sauerstoffionenleerstellen (Subtraktionsubstitution), bei Ladungen > 4 müssen zur Gewährleistung der Elektroneutralität zusätzliche Sauerstoffionen auf Zwischengitterplätze (Additions-substitution) gezwungen werden. Der Ladungsausgleich kann auch durch den Einbau höherer bzw. niedriger geladener Kationen erfolgen. Im Temperaturbereich der Zirkonkristallisation kann es auch zur Aufnahme von Fremdatomen im Sinne einer „erzwungenen“ Mischkristallbildung unter Verletzung der Diadochiebedingung (die unter Normalbedingungen gilt) kommen. Im Zuge der Abkühlung

kann eine Ausscheidung von Fremdphasen in Form von Kristallsolen erfolgen, die zum Trübungseffekt führt. Defekte und Fremdphasen einschließlich Schmelzeinschlüssen beeinträchtigen aber auch die Festigkeit und Stabilität der Kristalle. Rissbildungen und Brüche begünstigen die Einwirkung von Wasser, das zum Einbau von OH-Gruppen führt. Dadurch werden u. a. die Diffusionskoeffizienten stark beeinflusst. So ändern sich z. B. die Diffusionskoeffizienten des Sauerstoffs: im feuchten Gas beträgt die Aktivierungsenergie nach Muehlenbachs (1974) nur 210 kJ/mol gegenüber 448 kJ/mol (Cherniak (2003) im trockenen Gas. Zusammen mit Auslaugungsprozessen von Kationen beginnt so die chemische Verwitterung, die im Anfangsstadium bereits äußerlich zur Trübung beitragen kann.

In der Fraktion Zirkon (trübe) treten auffällig mehr gesplante bzw. gebrochene Exemplare auf. Zur Charakterisierung des äußerlichen Erscheinungsbildes der Zirkone wurde die statistische Masseverteilung von 362 „klaren“ und 93 „trüben“ ermittelt. Die Einzelwägungen

Tab. 1. Kerndaten (Chu 1999).

Tab. 1. Nuclear data (Chu 1999).

Nuklid	Häufigkeit, H (%)	Zerfallskonstante, λ (Ma) ⁻¹	Branching ϵ %		Gamma-(Beta)-Energie (keV)	Intensität (%)
			α (%)	β (%)		
⁴⁰ K	0.0117	$1.76 \cdot 10^{-11}$		89.23	1460.8 (1300)	11.00
²³⁸ U	99.2745	$\alpha 1.55 \cdot 10^{-4}$ sf $7.7 \cdot 10^{-11}$				
²³⁵ U	0.72	$\alpha 9.85 \cdot 10^{-5}$				
²³² Th	100	$\alpha 4.93 \cdot 10^{-5}$				
²²⁸ Ac					991.2 968.97 (1200, 2100)	25.84 15.83
²⁰⁸ Tl				100	583.2 2614.5 (1800, 2400)	84.57 99.00
²¹² Bi			35.94	64.06	727.3 (2300)	
²¹⁴ Bi			0.0211	99.98	609.3 1764.49 (1500, 3300)	46.15

wurden auf einer „Mettler“-Analysenwaage durchgeführt.

Abb. 5 zeigt den Anteil der Zirkone innerhalb von 20-mg-Fractionen an der Gesamtzahl des jeweiligen Typs. Deutlich erkennbar ist der größere relative Anteil schwererer Zirkone des Typs „trübe“. Möglicherweise sind die primär gebildeten Kristalle dieser Gruppe signifikant grösser gewesen als die der unveränderten „klaren“ Zirkone. Durch eine erhöhte Spalt- bzw. Bruchwahrscheinlichkeit der trüben Zirkonen könnten deren Verteilungskurven überprägt werden. Zur Messprobenherstellung wurden keine weiteren Präparationen ausgeführt.

Radioaktive Elemente

Kalium, Thorium und Uranium sind Quellen natürlicher Radioaktivität. Kalium ist Bestandteil des Basalts und tritt auch in basaltischer Hornblende als Bestandteil auf.

Thorium und Uranium treten bekanntlich in Zirkon in unterschiedlichen Konzentrationen auf. Auch ihr Verhältnis schwankt stark. Als Folge der stark abweichenden Ionenradien (nm) des Th⁴⁺ (0.098) und U⁴⁺ (0.092) gegenüber Zr⁴⁺ (0.085) – hier für die Koordinationszahl 8 berechnet – sind trotz der Isotypie der tetragonalen Orthosilikate Thorit und Coffinit die Bedingungen für den diadoche Einbau in das Zirkongitter nicht erfüllt (Ahrens 1967). Bei hohen Temperaturen könnte ein solcher zwar begünstigt werden. Bei tiefen Temperaturen würde aber eine Entmischung erfolgen. Thorium und Uranium liegen deshalb überwiegend als Einschlüsse bzw. als Bestandteile von Fremdmineralen im Zirkon vor. Im Zirkon ist der Einbau von Uranium gegenüber Thorium bevorzugt. Im Fall des Apatits ist dagegen beim heterovalenten Ersatz des Calciumions (107 nm) das Thorium gegenüber Uranium begünstigt. Die Ladungskompensation erfolgt durch Ersatz von Phosphationen durch (SiO₄)⁴⁻ (Fronde

1956). Im Apatit kommt Kalium als seltene Beimengung vor und in Hornblende als regulärer Bestandteil (Rösler 1981).

Charakteristik der Strahler

Kalium enthält mit dem Isotop ⁴⁰K einen zur Messung geeigneten Beta- bzw. Gammastrahler. Die Messung der spezifisch vom Thorium verursachten Strahlung erfolgt auf der Grundlage der Gammastrahlung seiner Zerfallsreiheprodukte ²²⁸Ac und ²⁰⁸Tl. Im Falle des Uraniums – dem Ausgangsnuklid der 238-Uraniumzerfallsreihe – wird die Gammastrahlung des Zerfallsproduktes ²¹⁴Bi gemessen. In beiden Fällen wird die Einstellung bzw. der Erhalt des radioaktiven Gleichgewichts vorausgesetzt. Die für die Auswertung der Gammaspекtren und Dosisberechnungen erforderlichen Kerndaten der entsprechenden Nuklide sind in Tabelle 1. zusammengestellt.

²³⁸U, ²³⁵U und ²³²Th sind als Quellen der Alpha-Strahlung (und nachgeordnet ²³⁸U als Quelle der Spontanspaltung) für die strahlungsbedingten Veränderungen in den Gittern der Minerale verantwortlich. Diese Veränderungen sind von der jeweiligen Dosis abhängig, die von der entsprechenden Elementkonzentration und dem Alter der Minerale (näherungsweise als „Bestrahlungszeit“) bestimmt wird. Der Alpha-Zerfall wird durch zwei Komponenten wirksam. Die Alpha-Teilchen mit Energien um 4–8 MeV und einer Reichweite von 16–30 μ m verursachen am Ende ihres Bremsweges etwa 100 Dislozierungen im Gitter. Die Rückstoßkerne mit Energien zwischen 70–100 KeV und einer Reichweite von nur 30–40 nm erzeugen demgegenüber etwa 1000 Dislozierungen (Ewing et al. 2003). Letztere sind die wirksamste Komponente. Die Spontanspaltung (etwa 80 MeV pro Spaltprodukt) hinterlässt in Festkörpern die bekannten Fission-Tracks als fehlgeordnete Gitterbereiche entlang des Thermalisierungsweges des Spaltproduktes.

Tab. 2. Altersbestimmung, Urangehalt und Th/U-Verhältnis der Zirkone; (LA-ICP-MS-Messung).

Tab. 2. Age determination, U contents, and Th/U-ratio of the zircons; (LA-ICP-MS-Messung).

Number	²⁰⁷ Pb ^a (cps)	U ^b (ppm)	Pb ^b (ppm)	Th ^b U	²⁰⁶ Pb ^c / ²⁰⁴ Pb	²⁰⁶ Pb ^c / ²³⁸ U	2 σ %	²⁰⁷ Pb ^c / ²³⁵ U	2 σ %	²⁰⁷ Pb ^c / ²⁰⁶ Pb	2 σ %	rho ^d	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	2 σ (Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	2 σ (Ma)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	2 σ (Ma)	2 σ conc %
a12	243	30	0	0.53	106	0.00485	7.8	0.15998	29.8	0.23919	28.8	0.26	31	2	151	43	3115	458	1
a13	104	13	0	0.49	36	0.00470	8.3	0.16258	133.5	0.25062	133.3	0.06	30	2	153	210	3189	2109	1
a14	538	106	2	0.56	315	0.00449	13.1	0.10332	19.2	0.16699	14.0	0.68	29	4	100	18	2528	235	1
a15	605	82	1	0.51	257	0.00445	11.4	0.14251	20.7	0.23223	17.2	0.55	29	3	135	27	3068	276	1
a16	788	79	1	0.50	281	0.00414	18.8	0.16090	23.5	0.28166	14.1	0.80	27	5	151	34	3372	220	1
a17	455	69	1	0.47	198	0.00429	21.3	0.13304	23.9	0.22502	10.8	0.89	28	6	127	29	3017	173	1
a19	1467	89	1	0.56	74	0.00520	2.7	0.26765	49.7	0.37352	49.6	0.05	33	1	241	113	3806	751	1
a20	822	82	5	0.54	14	0.00418	2.7	0.19117	48.8	0.33180	48.8	0.06	27	1	178	83	3625	747	1
a21	1101	644	3	0.38	547	0.00454	3.5	0.04743	11.7	0.07579	11.1	0.30	29	1	47	5	1090	223	3
a22	666	278	2	0.37	452	0.00467	5.9	0.06382	11.3	0.09916	9.6	0.52	30	2	63	7	1608	180	2
a23	748	247	1	0.35	240	0.00449	5.0	0.07650	13.0	0.12353	12.0	0.39	29	1	75	9	2008	212	1
a24	719	212	1	0.41	493	0.00436	5.9	0.08708	12.7	0.14480	11.3	0.46	28	2	85	10	2285	194	1
a25	1166	330	2	0.46	811	0.00472	5.5	0.09213	13.2	0.14167	12.0	0.42	30	2	89	11	2248	207	1
a26	98	18	0	0.55	58	0.00431	16.1	0.12604	38.3	0.21193	34.8	0.42	28	4	121	45	2920	563	1
a27	1125	402	2	0.52	876	0.00454	3.8	0.06978	8.7	0.11159	7.8	0.43	29	1	68	6	1825	142	2
a28	1124	512	3	0.54	1192	0.00437	5.2	0.05645	9.7	0.09374	8.2	0.53	28	1	56	5	1503	154	2
a29	1555	755	4	0.67	614	0.00460	3.3	0.05518	8.9	0.08701	8.3	0.37	30	1	55	5	1361	160	2
a30	1477	241	2	0.45	99	0.00485	2.7	0.14573	12.0	0.21782	11.7	0.23	31	1	138	16	2965	188	1
a31	206	16	0	0.07	38	0.00437	17.1	0.18148	54.3	0.30096	51.6	0.32	28	5	169	89	3475	799	1

^a within-run background-corrected mean ²⁰⁷Pb signal in counts per second

^b U and Pb content and Th/U ratio were calculated relative to GJ-1 and are accurate to approximately 10%.

^c corrected for background, mass bias, laser induced U-Pb fractionation and common Pb (if detectable, see analytical method) using Stacey & Kramers (1975) model Pb composition. ²⁰⁷Pb/²³⁵U calculated using ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb/(²³⁸U/²⁰⁶Pb × 1/137.88). Errors are propagated by quadratic addition of within-run errors (2SE) and the reproducibility of GJ-1 (2SD).

^d Rho is the error correlation defined as $\text{err}^{206\text{Pb}/238\text{U}}/\text{err}^{207\text{Pb}/235\text{U}}$

Zählrohrmessungen

Die radiometrischen Messungen der Mineralproben wurden mit einem Geiger-Müller-Zählrohr (Typ: BYO-KOJ) in einer Messkammer mit Bleiabschirmung durchgeführt. Als Messpräparate wurden 8g des betreffenden Minerals (Apatit: 3 g) eingesetzt. Die Mineralkörner wurden dabei auf einer Folie direkt einschichtig auf dem Zählrohrfenster positioniert. Proben und Nulleffekt wurden 24 h gemessen.

Diese Messungen ermöglichen den unspezifischen Nachweis radioaktiver Strahlung: vorrangig der Beta-, Röntgen- aber auch der Gammastrahlung. Die Nachweiseffektivität ist stark von der Natur der Strahlung und ihrer Energie abhängig. Die Alpha-Strahlung wird durch die Selbstabsorption nahezu vollständig und die Betastrahlung energieabhängig partiell unterdrückt. Liegt nur ein Strahler vor bzw. nur eine Zerfallskette, ist die gemessene relative Aktivitätskonzentration [$A_{\text{p},\text{rel. conc}} (\text{Imp. s}^{-1}\text{g}^{-1})$] der Konzentration des Quellelements proportional. Bei gemischten Quellen entspricht der gemessene Wert lediglich einer relativen Aktivitätskonzentration der Probe.

Gammaskpektrometrie

Für die gammaskpektrometrischen Untersuchungen stand ein großer High-Pure-Germanium-Detektor mit einem Volumen von 250 cm³ sowie der erforderlichen Messtelektronik und Software zur Spektrenauswertung zur Ver-

fügung. Dem Detektorfenster (bzw. der Verfügbarkeit) angepasst wurden Proben von 42 g, im Falle des Zirkons 8 g und des Apatits 3 g eingesetzt. Die Messzeit betrug für Proben und Nulleffekt (24–48) h.

Die Gammaskpektrometrie ermöglicht die Energieauflösung des gesamten Gammaemissionsspektrums. Damit können als Messgröße die Peakflächen der einzelnen für den Strahler charakteristischen Gammaenergien als Impulssumme erfasster Gammaquanten gemessen werden. Die in der Peakfläche integrierte Impulssumme pro Messzeit und Probenmasse kann als Maß der relativen Aktivitätskonzentration des betreffenden Radionuklides in der Probe gewertet werden. Die Nachweiseffektivität (detektor-, energie- und probenabhängig) bleibt dabei unberücksichtigt.

Als Maß einer relativen Aktivitätskonzentration kann auch die Summe von Peakflächen verschiedener Gammaenergien eines Strahlers sowie auch verschiedener Glieder einer Zerfallskette (z. B. Thorium-232- oder Uranium-238-Zerfallsreihe) betrachtet werden.

Kann radioaktives Gleichgewicht vorausgesetzt werden, stellen die Messungen von zugehörigen Zerfallsreihenukliden ein Maß der relativen Aktivitätskonzentrationen von ²³²Th bzw. ²³⁸U dar. Diese Werte können zum Vergleich zwischen den Mineralproben herangezogen werden.

Zur Bestimmung des Th/U-Verhältnisses (Massenverhältnis) sind die jeweiligen Messwerte zu korrigieren mit der energieabhängigen Effektivität des Detektors unter Beachtung der Quantenausbeute der Gammaquan-

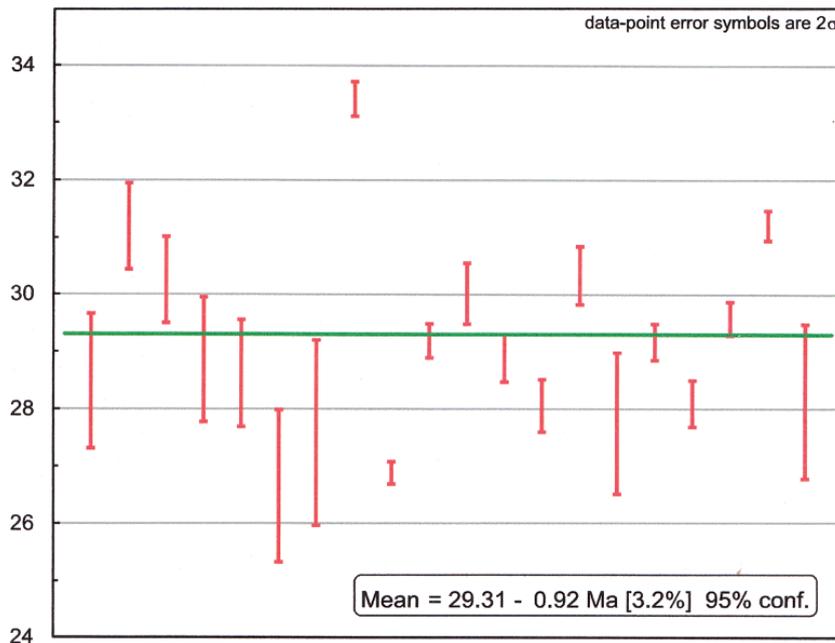


Abb. 6. Mittleres Alter der Zirkone.

Fig. 6. Average age of the zircons.

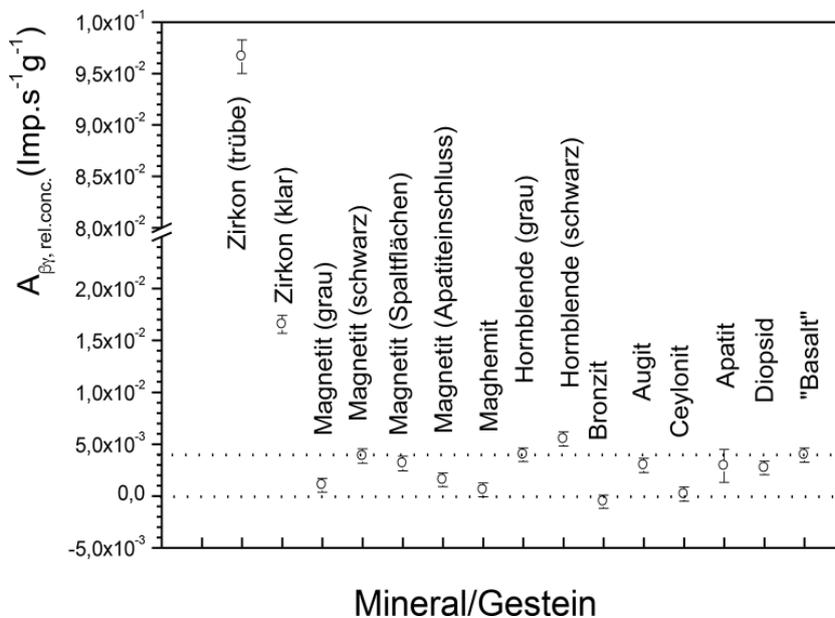


Abb. 7. Relative β ; γ -Aktivitätskonzentration (Zählrohrmessung).

Fig. 7. Relative sum β and γ activity concentration (Geiger-Mueller-counter measurements).

ten, dem Branching-Verhältnis paralleler Zerfallswahrscheinlichkeiten, der Zerfallskonstanten bzw. Halbwertszeiten der betrachteten Nuklide und der Isotopenhäufigkeit in den jeweiligen Elementen (s. Tab. 1).

LA-ICP-MS

Zur Altersbestimmung wurde die $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ -Methode angewendet. Dafür wurden Zirkonkristalle in Epoxidharz eingegossen und bis zur „äquatorialen“ Ebene abgeschliffen. Die Analyse erfolgte an zwei Kristallen im Zuge von 8 bzw. 11 Spots an verschiedenen Positionen mit variabler Leistung. Die Auswertung liefert den Urangehalt, das Th/U-Atomverhältnis und das Pb/U-Alter. In Tab. 2 sind die Messergebnisse zusammengefasst. Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Einzelmessungen.

Messung der relativen Aktivitätskonzentration

Abb. 7 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit dem Zählrohr. Dargestellt ist die β ; γ -Aktivitätskonzentration der untersuchten Mineralproben. Im angegebenen Fehlerbereich sind die statistischen Fehler der Aktivitätsmessungen der Proben und des Nulleffekts sowie die Wägefehler enthalten.

Erwartungsgemäß wurde in der Mineralfraktion Zirkon (trübe) die höchste Aktivitätskonzentration gefolgt vom Wert der Zirkonfraktion „klar“ festgestellt. Der tiefste Wert für Bronzit liegt wenig unter Null. Die Ursache dafür können Schwankungen des Nulleffekts im Verlaufe der langen Messzeiten sein sowie unterschiedliche Abschirmwirkungen der Probe gegen die Umgebungstrahlung. Dieser Effekt zeigt, dass für diese Mess-

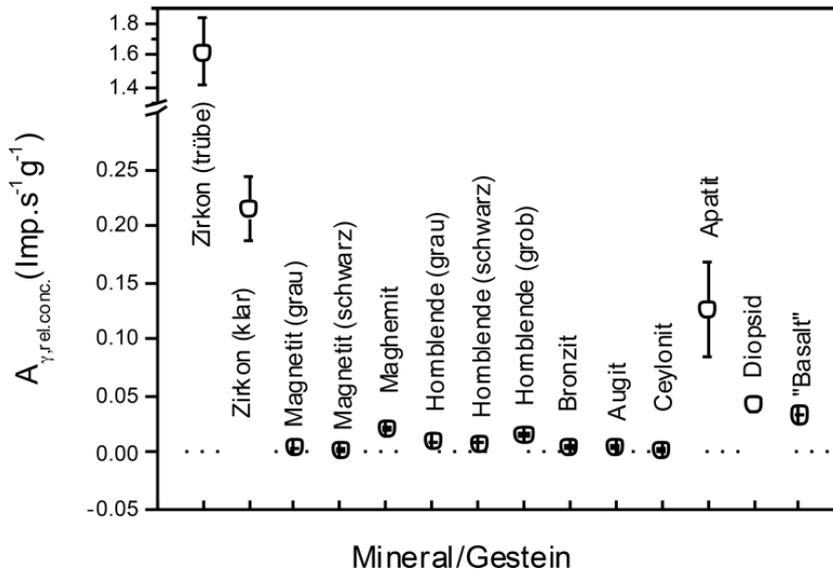


Abb. 8. Relative γ -Aktivitätskonzentration (Gammadetektor, alle Energien).

Fig. 8. Relative γ -activity concentration (gamma-detector integrated over all energies).

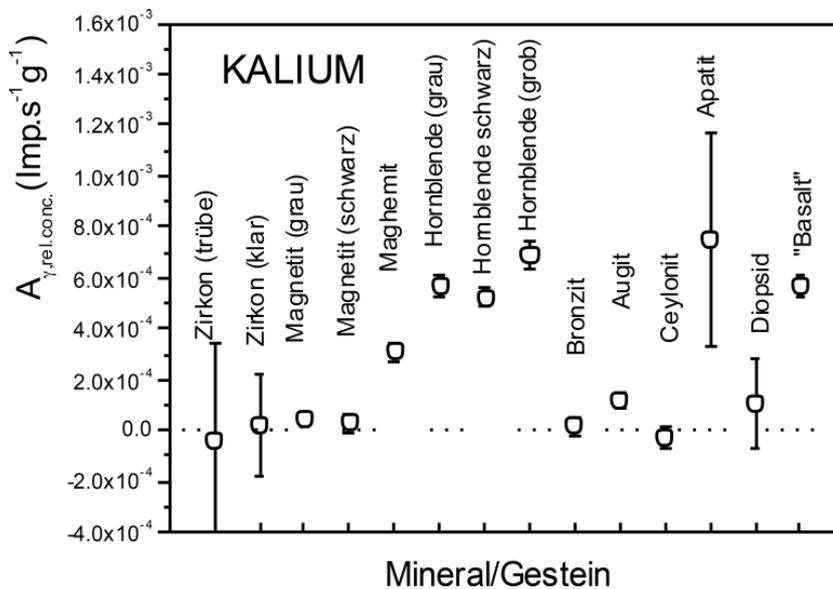


Abb. 9. Relative γ -Aktivitätskonzentration des ^{40}K .

Fig. 9. Relative γ -activity concentration of ^{40}K .

anordnung bei diesen Messbedingungen die Grenze der Nachweisempfindlichkeit erreicht ist.

In den Hornblendeproben ist das Kalium als Bestandteil des Minerals die vermutliche Aktivitätsquelle. Die Messergebnisse der übrigen Proben liegen im Bereich zwischen 4×10^{-3} und $0 \text{ Imp. s}^{-1} \text{g}^{-1}$. Damit ist die Diskussion einer differenzierten Abstufung der Werte dieser Mineralproben nicht möglich.

Verglichen mit dem Zählrohr ermöglicht ein großvolumiger Germaniumdetektor empfindlichere Messungen. Damit sind integrale Messungen der Gammastrahlung im gesamten Energiebereich (Summe aller Peakflächen) ebenso wie Messungen von Gammaskpektren hoher Energieauflösung möglich.

Eine Übersicht über solche integrale Messungen der relativen Aktivitätskonzentration der Proben vermittelt Abb. 8. Dabei zeigt sich im Vergleich zu den Zählrohrmessungen ein differenzierteres Bild. Die Unterschiede resultieren aus der verschiedenen Sensibilität der Detektoren gegenüber Beta- und Gammastrahlung und aus der

völlig verschiedenen, stark energieabhängigen Effektivität des Strahlungsnachweises. Für die Zirkonfraktionen wurden wiederum die höchsten relativen Aktivitätskonzentrationen gemessen. Aber auch in den Proben: Maghemit, „Basalt“, Apatit und Diopsid wurde signifikante Gammaaktivität festgestellt.

Die vermutete „Kaliumaktivität“ der Hornblendeproben (s. Zählrohrmessung) wird wegen der hochenergetischen Betastrahlung des ^{40}K ($E_{\beta} = 1312 \text{ keV}$) mit dem Zählrohr trotz geringerer Effektivität mit vergleichbarer Selektivität gegenüber anderen Aktivitätsquellen nachgewiesen wie die charakteristische hochenergetische Gammastrahlung ($E_{\gamma} = 1461 \text{ keV}$) zusammen mit allen anderen Gammastrahlern mit dem Germaniumdetektor.

Damit ist als gesichert anzusehen, dass die Proben Zirkon, Maghemit, „Basalt“, Apatit und Diopsid Uranium und Thorium enthalten können. Mit dem Germaniumdetektor kann in den Proben Magnetit, Bronzit, Augit und Ceylonit kein signifikanter Aktivitätsnachweis erbracht werden. Die an den Proben gemessenen Gam-

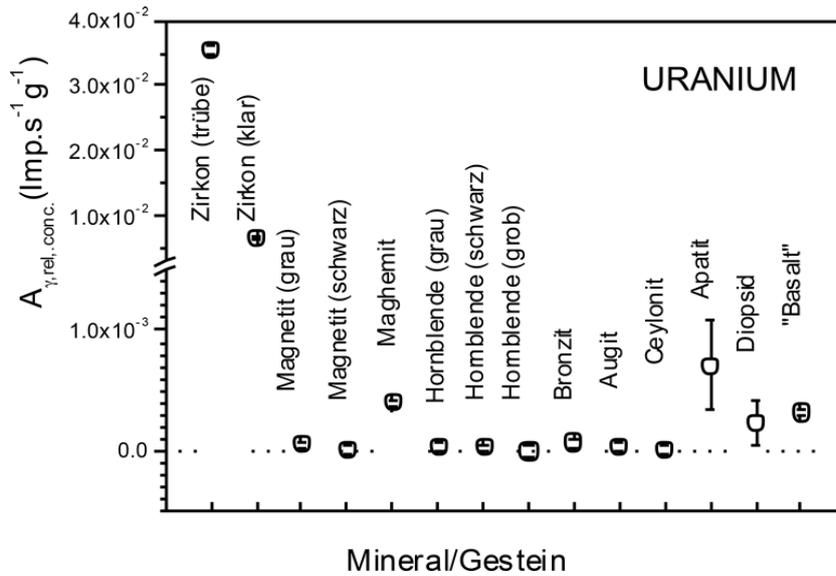


Abb. 10. Relative γ -Aktivitätskonzentration des ^{238}U .

Fig. 10. Relative γ -activity concentration of ^{238}U .

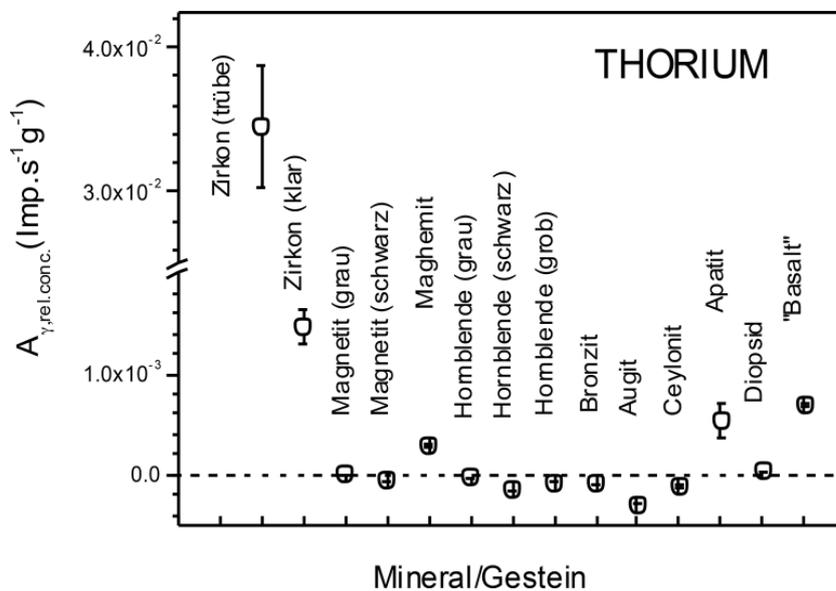


Abb. 11. Relative γ -Aktivitätskonzentration des ^{232}Th .

Fig. 11. Relative γ -activity concentration of ^{232}Th .

maspektren erlauben eine differenziertere Auswertung hinsichtlich der Quellen ^{40}K , ^{232}Th und ^{238}U in den o. g. Mineralen.

Abb. 9 zeigt die relative Gammaaktivitätskonzentration des Kaliums der Mineralproben. Dabei wurde selektiv die Peakfläche bei $E_\gamma = 1461 \text{ keV}$ ausgewertet. Die Ergebnisse zeigen einen gesicherten Kaliumnachweis in den Proben Hornblende, Apatit, „Basalt“ und Maghemit sowie Spuren in Augit und Diopsid. In den Fraktionen Zirkon, Magnetit, Bronzit und Ceylonit ist kein Kalium nachweisbar. Das kann als Bestätigung für eine saubere Abtrennung dieser Minerale vom Grundgestein durch Verwitterung und Transport aufgefasst werden. Zum Vergleich fand Seifert (2006) in Mikrosondenanalysen Kalium als K_2O in Augit, Diopsid und Bronzit im Nachweisgrenzbereich sowie in Hornblendeproben im Bereich bis 1.8 Masse-% und in Apatit, Magnetit und Ceylonit kein Kali.

Die Uranbestimmung stützt sich auf die Gammastrahlung des Zerfallsproduktes ^{214}Bi mit der typischen

Gammaenergie $E_\gamma = 609 \text{ keV}$. Die relative Gammaaktivitätskonzentration des Uraniums ist in Abb. 10 dargestellt. Die um Größenordnungen verschiedenen Werte verlangen eine logarithmische Darstellung. Die Minerale Zirkon, Apatit, Maghemit, „Basalt“ und Diopsid enthalten nachweisbar Uranium.

Wegen der geringeren spezifischen Aktivität des Thoriums ist sein Nachweis schwieriger. Zur Ermittlung der relativen Aktivitätskonzentration des Thoriums wurden die Peakflächen der Gammaenergien des ^{228}Ac ($E_\gamma = 911; 969 \text{ keV}$) sowie des ^{208}Tl ($E_\gamma = 2614; 583 \text{ keV}$) summiert. Thorium konnte in den beiden Zirkonfraktionen sowie in Maghemit, „Basalt“ und nur grenzwertig in Apatit nachgewiesen werden. Abb. 11 zeigt die relative Gammaaktivitätskonzentration der Probe. Die in den Abb. 8–11 dargestellten Messergebnisse charakterisieren die Messproben nur zum Teil als Träger von Radioaktivität.

Die Diopsidprobe enthält deutlich nachweisbare geringe Mengen an Kalium und Uranium. Thorium war nicht nachweisbar. Quelle des Kaliums könnten Schmelz-

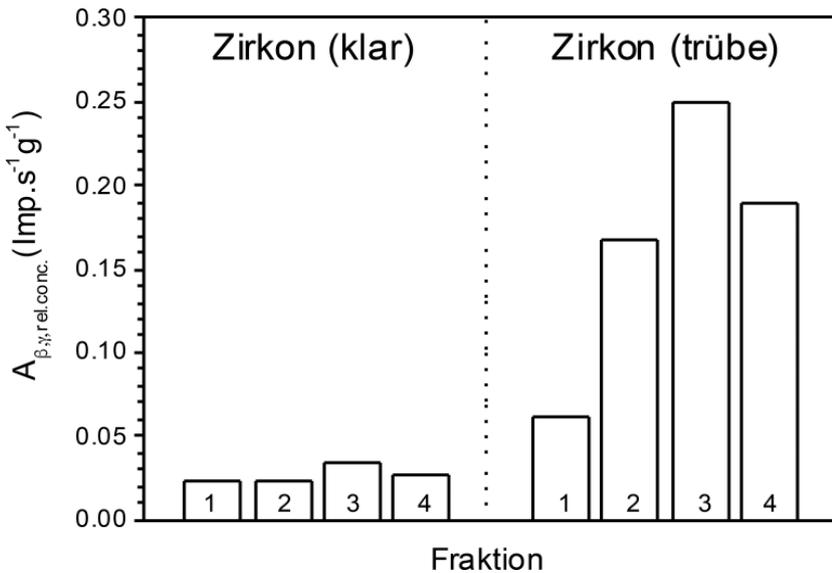


Abb. 12. β ; γ -Aktivitätskonzentrationen der geteilten Zirkonfraktionen (Zählrohrmessung).

Fig. 12. β ; γ -activity concentration of the separated zircon crystal fractions (Geiger-Mueller-counter measurements).

Tab. 3. Th/U-Verhältnis der Mineralproben und der Basalt-Brekzie; (Gammaspektroskopie).

Tab. 3. Th/U-ratio of the mineral samples and of the basaltic breccia (γ -spectrometry).

Mineral (Gestein)	Th/U-Verhältnis
Zirkon (trübe)	2.06 ± 0.123
Zirkon (klar)	0.56 ± 0.150
Maghemit	1.46 ± 0.40
„Basalt“	4.31 ± 0.92

einschlüsse sein. Das Kalium kann aber auch bei der Kristallisation zur Ladungskompensation beim Einbau von Kationen mit Ladungen > 2 im Gitter sein. In der Augitprobe konnte nur Kalium in Spuren nachgewiesen werden.

Da die Basaltbrekzie ohnehin Kalium enthält, ist nicht sicher ob die Kaliumaufnahme in Augit und Diopsid aus der Transportschmelze stammt oder bereits bei der Kristallisation aus einer anderen kaliumhaltigen Schmelze bei der Kristallisation aufgenommen wurde.

Die Hornblendeproben zeigten übereinstimmend die erwartete Kaliumaktivität ebenso der Apatit die K-, U- und Th-Aktivitäten. Die Messwerte für die Magnetit, Bronzit und Ceylonit lagen unter den Nachweisgrenze.

Im Falle der Zirkone, dem Maghemit und des „Basalts“ waren die Messergebnisse ausreichend, um auch das Thorium-Uranium-Verhältnis zu bestimmen. Dazu wurden die Peakflächen des ²⁰⁸Tl (583 keV) für Thorium und des ²¹⁴Bi (609 keV) für ²³⁸U verwendet und mit den entsprechenden Korrekturen (s. Absatz: Gammaspektrometrie) das Atomverhältnis bzw. daraus das Masseverhältnis der Elemente Th/U bestimmt.

Auffällig ist der deutliche Unterschied der Th/U-Verhältnisse in den Fraktionen Zirkon (trübe) und Zirkon (klar). Während im Falle der trüben Zirkone mit einer höheren Aktivität gegenüber dem klaren Zirkon zu rechnen war, ist der grosse Unterschied im Thorium-Uranium-

um-Verhältnis unerwartet. Da sich aus der Analyse der Th/U-Verhältnisse der Zirkonfraktionen weiterführende Hinweise ergeben konnten, wurde die Verteilung der Aktivitätskonzentrationen innerhalb der beiden Zirkonfraktionen untersucht. Damit sollte ausgeschlossen werden, dass der grosse Unterschied zwischen den Fraktionen durch zufällige Mineralassoziationen oder Anreicherungen in Einzelkristallen (Ausreißer) hervorgerufen wird. Deshalb wurden beide Zirkonfraktionen in jeweils vier gleiche Portionen aufgeteilt und mit dem Zählrohr die relative Beta-Gamma-Aktivitätskonzentration gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. In den vier Portionen der Fraktionen Zirkon (klar) zeigt sich eine weitgehend homogene Verteilung. Demgegenüber wird in der Fraktion Zirkon (trübe) eine auffällig heterogene Aktivitätsverteilung über die vier Proben beobachtet. In der Fraktion Zirkon (klar) ergibt sich ein Mittelwert von (0,0269 ± 0.0053) Imp.s⁻¹.g⁻¹ und in der Fraktion „trübe“ (0,167 ± 0.079) Imp.s⁻¹.g⁻¹.

Aus der Verteilung der Aktivität der einzelnen Teile der Zirkonfraktion (trübe) kann geschlussfolgert werden, dass die Gesamtfraktion aus einem größeren Teil wenig aktiver und einem geringeren Teil wesentlich höher aktiven Zirkonen besteht. Es erscheint unwahrscheinlich, dass bei der zufälligen Aufteilung der Zirkonfraktion die geringaktiven selektiv oder bevorzugt in die Gruppe 1 gekommen sind. Eher wahrscheinlich ist die Annahme einer größeren Häufigkeit der schwach aktiven Zirkone, die auch in den Gruppen 2–4 einen relevanten Anteil ausmachen und die Annahme eines weniger häufigen aber deutlich höher (etwa Faktor 5) aktiven Zirkonanteils. Eine signifikante Th-Aktivitätserhöhung könnte aus Thoriteinschlüssen resultieren. Deren Verteilung wäre ohnehin heterogen.

Das Basaltbrekzienmaterial weist einen Th/U-Wert auf, der typisch für Alkalibasalte ist (Belousova 2002). Der reine Maghemit ist als vermutliches Oxydationsprodukt des Magnetits aufzufassen mit unklarer Genetik. Als γ -Fe₂O₃ hat Maghemit keine Neigung zum Einschluss

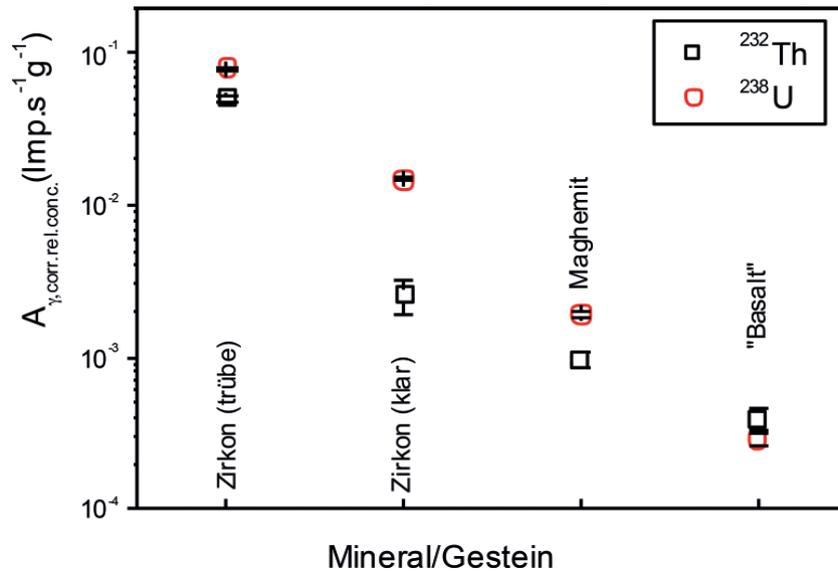


Abb. 13. Korrigierte relative Aktivitätskonzentration des ²³²Th und ²³⁸U.

Fig. 13. Corrected relative activity concentration of ²³²Th and ²³⁸U.

Tab. 4. Verhältnis der korrigierten relativen γ -Aktivität in den Proben Zirkon (klar), Zirkon (trübe), Maghemit und Basaltbreccie zueinander.

Tab. 4. Ratio of the corrected relative γ -activity concentration of ²³²Th and ²³⁸U in the zircon, maghemite and basaltic breccia.

Verhältnis	²³² Th	²³⁸ U
Zirkon (trübe) / Zirkon (klar)	19.9±5.5	5.4±0.3
Zirkon(trübe) / Maghemit	126.7±29.7	90.1±8.6
Zirkon(trübe) / „Basalt“	53.4± 7.3	111.9±15.2
Zirkon(klar) / Maghemit	6.4±2.8	16.6± 1.8
Zirkon(klar) / „Basalt“	2.7±0.9	20.6± 0.3
Maghemit/ „Basalt“	0.42±0.13	1.24±0.23

von U- bzw. Th-haltigen Mineralen. Aufgrund der großen Porosität der Maghemitkörner besonders der äußeren Schicht kann ein Einschluss von Basaltresten oder seinen Verwitterungsprodukten erfolgen. Der Prozess kann auch als Aufnahme von Oxydationsprodukten des Maghemits in porösem Brekzienmaterial gedeutet werden. Beim Stofftransport könnten die geringere Mobilität des Th und die leichtere Mobilisierbarkeit des U zu dem niedrigeren Th/U-Wert gegenüber Basalt führen (s. Abb. 13). Zur Ermittlung der korrigierten relativen Aktivitätskonzentration wurden die Messwerte in gleicher Weise korrigiert wie zur Bestimmung der Th/U-Verhältnisses. Gegenüber „Basalt“ tritt bei den Mineralen eine signifikante Verschiebung auf.

In Tab. 4 erfolgt zur Verdeutlichung eine separate Zusammenstellung der Aktivitätsverhältnisse der einzelnen Proben zueinander. Dazu wurden die Messwerte und Korrekturen verwendet, die auch zur Bestimmung des Th/U-Verhältnisses herangezogen wurden. Hervorzuheben ist die außerordentlich starke Anreicherung von ²³²Th (etwa Faktor 20) in der Fraktion Zirkon (trübe) gegenüber der Fraktion Zirkon (klar). Demgegenüber steigt ²³⁸U nur um den Faktor 5 bis 6. Dieser signifikante Unterschied

Tab. 5. Alter und Th/U-Verhältnis der Zirkone; Vergleich mit Literaturdaten vom gleichen Fundort (SG).

Tab. 5. Age and Th/U-ratio of the zircon; Comparison to literature data for zircon from the same location.

Quelle	Probe	Nummer	Th/U-Verhältnis	Alter (Ma)
d.A.	Zirkon	12–17; 19;20 21–31	0,52±0,3 0,44±0,15	29,25±2,05 29,09±1,50
Sonntag et al. (2013)	Zirkon	Zr-1 Zr-19	0,76±0,05 0,61±0,09	31,08±0,07 29,20±0,63
Büchner et al. (2013)	Zirkon			35
Seifert et al. (2008)	Einschlüsse: Thorit Uraninit	2a		(16±8) 39±4

zeigt, dass die beiden Zirkonfraktionen nicht gleichzeitig gemeinsam aus einer Magmaschmelze kristallisiert sein können.

In Tab. 5 wurden die Ergebnisse der Altersbestimmung an Zirkonen des Seufzergründels zum Vergleich mit Literaturdaten zusammengestellt. Vorausgesetzt, dass die Einschlussstemperatur im Auswurfmagma erreicht wurde, ist damit das Eruptionsalter festgelegt.

Mit diesen Daten kann eine Einstufung in Obergrenze Oberes Eozän bis Unteres Oligozän erfolgen. Diese punktuell an einzelnen Kristallen ermittelten Th/U-Werte stimmen mit dem integral für eine größere Kristallgruppe der klaren Zirkone γ -spektrometrisch bestimmten Wert (Tab. 3) gut überein.

Berechnung der Alpha- bzw. Spontanspaltung und der Defektkonzentration

Die Zahl der Alpha-Zerfälle N_z pro Gramm Zirkon im Alterszeitraum t (Ma) hängt von der Elementkonzentration (ppm) des Uraniums bzw. Thoriums ab. Im Zerfallsgleichgewicht sind in der ²³⁸U-Kette acht; in der ²³⁵U-

Kette sieben und in der ^{232}Th -Kette sechs Alpha-Strahler wirksam. Bis zum Zerfall in Blei liefern die Glieder der Ketten die gleiche Zahl an Zerfällen wie die jeweiligen Ausgangsisotope. Für die Zahl der Zerfälle N_Z in einem Zeitintervall t gilt mit der Zerfallskonstanten λ (s. Tab.1) entsprechend dem Zerfallsgesetz:

$$(1) N_t = N_0 * e^{-\lambda * t} \text{ bzw. } N_Z = N_0 - N_t$$

$$(2) N_Z = N_0 * (1 - e^{-\lambda * t})$$

oder umgeformt:

$$(3) N_Z = N_0 * e^{-(\lambda * t)} * (e^{(\lambda * t)} - 1)$$

Damit gilt:

$$(4) N_Z = N_t * (e^{(\lambda * t)} - 1).$$

Diese Beziehung gilt nur, wenn das Alter des Zirkons kleiner als die Halbwertszeit der berücksichtigten Isotope ist, d.h. dass die gegenwärtig ermittelten Zahl der Kerne praktisch der ursprünglichen entspricht bzw. der zerfallene Anteil vernachlässigt werden kann.

Die Zahl der ^{238}U -Startkerne ($N_0 = N_i$) kann aus der Uranium-Elementkonzentration C_U (ppm) bestimmt werden unter Berücksichtigung der Isotopenhäufigkeit ($H_{238} = 0.9928$) und dem Atomgewicht (g) des Isotops $M = 238$ (Massenzahl) und der Loschmidt'schen Zahl ($N_L = 6,022 * 10^{23}$):

$$(5) N_i = C_U * H_{\text{Iso}} * N_L / (10^6 * M)$$

Mit Gleichung (4) und (5) kann die vom 238-Uraniumgehalt und der zugehörigen Zerfallskette (mit 8 Gliedern) auf 1g Zirkon einwirkende Dosis $D_{\alpha, (238)}$ berechnet werden:

$$(6) D_{\alpha, (238)} = 8 * C_U * 0.9928 * 6.022 * 10^{23} * (e^{\lambda * t} - 1) / (10^6 * 238).$$

Auf analoge Weise wird unter Verwendung der entsprechenden Werte für die Isotopenhäufigkeit und Zerfallskonstanten λ ((Ma^{-1})) (s. Tab.1) der Dosisanteil der Isotope ^{235}U (mit 7 Gliedern) sowie ^{232}Th (mit 6 Gliedern) bestimmt und mit

$$(7) D_{\Sigma\alpha} = D_{\alpha,238} + D_{\alpha,235} + D_{\alpha,232}$$

zur Alpha-Gesamtdosis $D_{\Sigma\alpha}$ zusammengefasst.

Nach Nasdala et al. (2001) führt eine Analyse des Beitrages der einzelnen Alpha-Zerfälle (^4He -Teilchen und Rückstoßkerne) zur Defektbildung in Summe zu dpa-Werten (Displacements per atom) entsprechend

$$(8) \text{dpa} = 940 * D_{\Sigma\alpha} * M_Z / (N_L * 6).$$

Dabei ist M_Z das Molekulargewicht des Zirkons (183,3 g). Die Zahl der Atome in einem Zirkonmolekül ist sechs.

Mit den Gleichungen (6) und (7) wurden ausgehend von den Ergebnissen der Altersbestimmung und den U- bzw. Th-Elementkonzentrationen die Alpha-Dosen berechnet. Zum Vergleich wurden Literaturwerte von Seifert et al. (2008) und Sonntag et al. (2013) für Zirkone vom gleichen Fundpunkt einbezogen (s. Tab. 5). Mit den berech-

neten summarischen Alpha-Dosen $D_{\Sigma\alpha}$ wurden entsprechend Gleichung (8) die Defektkonzentrationen (dpa) berechnet. Die dpa-Werte charakterisieren den Grad der Gitterstörungen. In der Regel werden sie als Zahl der Frenkel-Defekte pro Gitteratom interpretiert. Die Natur der Defekte kann aber auch abweichen.

In Tab. 6 wurden auch die Dosen hochenergetischer Spaltprodukte, die durch Spontanspaltung (sf) des ^{238}U emittiert werden und ebenfalls zur Gitterschädigung (fission tracks) beitragen, erfasst. Diese Dosis D_{sf} wurde mit einer modifizierten Gleichung (6) berechnet (anstelle 8 Zerfallskettenglieder: 2 Spaltprodukte und $\lambda_{\text{sf}} = 7.7 * 10^{-11} (\text{Ma}^{-1})$).

Ein Spaltprodukt überträgt durchschnittlich seine kinetische Energie (83,5 MeV) auf das Gitter. Diese Wechselwirkung führt zur Mobilisierung von Elektronen und Gitterbestandteilen. Die von den Spaltprodukten übertragene Energie ist in Tab. 6 unter E_{sf} eingetragen. Die Energie der Alpha-Zerfälle wird im Wesentlichen im Zuge der Wechselwirkung der Rückstoßkerne [recoils] ($E_{\alpha,\text{rec}}$) und der Alpha-Teilchen [^4He] ($E_{4\text{He}}$) mit dem Gitter übertragen.

$E_{\alpha,\text{rec}}$ wurde mit $D_{\Sigma\alpha}$ sowie der durchschnittlichen Rückstoßenergie der Tochterkerne der einzelnen Zerfallskettenglieder (Nasdala et al. 2001) berechnet. Analog wurde $E_{4\text{He}}$ mit der durchschnittlichen Alphaenergie der Zerfallskettenglieder bestimmt.

$E_{4\text{He}}$ stellt den dominanten Energiebeitrag dar. Die Wechselwirkung der Alpha-Teilchen als leichte geladene Teilchen besteht aber vorrangig in Ionisierungsprozessen. Der Anteil an der Defektbildung ist klein (Nasdala et al. (2001)). Der Energieanteil $E_{\alpha,\text{rec}}$ wird im Wesentlichen durch elastische Stöße unter Bildung von Gitterdefekten thermalisiert. Dadurch ist dieser Energieanteil der wirksamste hinsichtlich der Defektbildung. Wird näherungsweise angenommen, dass die Natur der Thermalisierungsprozesse von Spaltprodukten und Rückstoßkernen (beide sind hochenergetische schwere Teilchen) vergleichbar ist, kann die Spontanspaltung trotz der hohen Energie der Spaltprodukte als deutlich geringerer Beitrag zur Gitterschädigung betrachtet werden.

Wir haben für die Zirkone des Seufzergündels von Seifert (2008) einen mit Probe 2a übereinstimmenden einheitlichen Wert für die Dosisakkumulation über 39 Ma angenommen. Im Falle eines höheren Alters einzelner Kristalle kann davon mit Sicht auf Temperatur und Zeit ausgegangen werden, dass die bis dahin applizierte Alpha-Dosis keine bleibenden Strukturdefekte hinterlassen hat. Wenn für einen Uraniniteinschluss ein Einschlussalter von (39 ± 4) Ma gemessen wurde (Seifert (2008)) muss davor noch ausreichende Zeit und Temperatur die Uranium-Diffusion gewährleistet haben. Unter Bedingungen, die eine Uraniumdiffusion ermöglichen, heilen Gitterdefekte aus. Da die Diffusionskoeffizienten des Blei in Zirkon (Cherniak & Watson (2003)) etwa zwei Größenordnungen größer sind als die des Uranium muss deshalb mit Bleiverlust gerechnet werden. Wir gehen deshalb davon aus, dass auch die übrigen dieser „trüben“ Zirkone – wie Probe 2a – unabhängig vom Zeitpunkt ih-

Tab. 6. Alpha-, Spontanspalt-Dosis, deponierte Energie und Defektkonzentration in Zirkonkristallen (SG); Vergleich mit Literaturdaten.

Tab. 6. Alpha- and spontaneous fission dose, deposited energy, and defect concentration in zircon crystals from Seufzergündel (SG); Comparison to literature data for zircons from the same location.

Quelle	Prob e	Th (ppm)	U (ppm)	Th/U	Alter (Ma)	D_{α} $\cdot 10^{-15}$ (g^{-1})	dpa	D_{sf} $\cdot 10^{-8}$ (g^{-1})	E_{sf} $\cdot 10^{-10}$ MeV (g^{-1})	$E_{\alpha-rec.}$ $\cdot 10^{-14}$ MeV (g^{-1})	$E_{(4He)}$ $\cdot 10^{-16}$ MeV (g^{-1})
Seifert 2008	2a	6240	2379	2.6	39	479	0.0228	358.9	299.7	496.7	267.9
dgl.	B1	3250	1674	1.9	39	303	0.0144	252.6	210.9	311.8	168.1
dgl.	B2	615	2115	0.3	39	278	0.0132	79.66	66.52	70.28	37.84
dgl...	B2*	352	1057	0.3	39	140	0.0067	26.55	22.17	27.30	14.71
dgl	B2**	1406	2731	0.5	39	377	0.0180	319.1	266.4	278.5	149.9
dgl	A1	(176)	(176)	(1)	39	(27)	(0.001)	159.5	133.2	140.7	75.75
dgl.	A2	(176)	528	0.4	39	(70)	(0.003)	412.0	344.1	379.9	204.6
dgl	1a	(88)	(88)	(1)	39	(13)	0.0006	13.28	11.09	13.65	7.355
dgl	1b	(88)	(88)	(1)	39	(13)	0.0006	13.28	11.09	13.65	7.355
Sonntag. (2013)	Zr11	22	29	0.76± 0.05	30,9	3.4	0.00016	3.467	2.895	3.379	1.820
dgl.	Zr19	13	21	0.61± 0.09	29.2	2.2	0.00011	2.372	1.981	2.240	1.206
d.A.	13- 20	36	68	0.52± 0.03	29,3	7.1	0.00034	7.708	6.436	7.126	3.838
d.A.	21- 31	162	332	0.43± 0.15	29,1	33.94	0.0016	37.38	31.21	34.21	1.843

rer Kristallisation etwa auf das Eruptionsalter synchronisiert wurden.

Dosis-Gitterschäden-Beziehung (Literatur)

Die Auswirkungen der Alpha-Strahlung auf die Zirkonkristalle sind außerordentlich vielfältig und erfassen das gesamte Spektrum der Festkörpereigenschaften (Ewing et al. (1987), Chakoumatis et al. (1987), Murakami et al. (1991)):

- eine Abnahme wird beobachtet bei: der Dichte, dem Brechungsindex, der Doppelbrechung, der Intensität der optischen Adsorptionsbande, dem Elastizitätsmodul, der Härte, dem Poisson-Verhältnis, und der Wärmeleitfähigkeit;
- andere Parameter nehmen zu: so das Elementarzellvolumen, die Verbreiterung und Verschiebung der Beugungsmaxima und der Peaks der Raman-Spektren, die Farbvertiefung, die Möglichkeit der Wasseraufnahme, die Lösungstendenz, die Diffusionsgeschwindigkeit im Gitter und dessen Isotropie. In der Regel verändern sich die Parameter dosisabhängig in sigmoidaler Funktion.

Holland & Gottfried (1955) ermittelten die Wirkung hoher Alpha-Dosen und quantifizierten folgende Wirkungsdosisbeziehungen:

- Abfall der Dichte um 16 % bei:

$$D_{\Sigma\alpha} = (10^{18} - 10^{19}) g^{-1};$$

- Sättigung der Dichteänderung bei:

$$D_{\Sigma\alpha} = 1.1 \cdot 10^{19} g^{-1};$$

- Abfall des Brechungsindex auf einen einzigen Wert und Verlust der Doppelbrechung bei:

$$D_{\Sigma\alpha} = 1.34 \cdot 10^{19} g^{-1};$$

- Amorphisierung bei:

$$D_{\Sigma\alpha} = 4.5 \cdot 10^{18} g^{-1}.$$

Differenzierter wurde die Wirkung der Strahlung von Murakami et al. (1991) untersucht und in 3 Bereiche ansteigender Dosis unterteilt.

Im Bereich $D_{\Sigma\alpha} < 3 \cdot 10^{18} g^{-1}$ bleiben die Bragg-Maxima scharf aber, die Intensität nimmt um den Faktor 2 ab. Die diffus streuenden Bereiche liefern nur einen geringen Beitrag.

Im Bereich $(3 \cdot 10^{18} - 8 \cdot 10^{18}) g^{-1}$ erfolgt ein starker Intensitätsabfall der Bragg-Maxima und ein Anwachsen der diffus streuenden Komponente sowie die Ausbildung ungeordneter kristalliner Bereiche und amorpher Domänen. Die innerhalb dieses Bereichs ansteigende Dosis bewirkt wachsende Zerstörung der periodischen Bereiche in aperiodische ohne Wachstum des Elementarzellvolumens der verbleibenden kristallinen Zonen.

Tab. 7. Literaturdaten zu Alter, Th/U-Verhältnis und Alpha-Dosis in **klaren** Zirkonen unterschiedlicher Herkunft.

Tab. 7. Literature data for the age, Th/U-ratio and alpha dose in clear transparent zircon of various origin.

Quelle	Probe	Alter (Ma)	Th (ppm)	U (ppm)	$D_{\Sigma\alpha}$ (g^{-1})
Rios&Salje (1999)	PHN 4100G	570±20	NG	5	< 1.00*10 ¹⁶
	4403		31±5	26±4	6.00*10 ¹⁶
Kennedy (2014)	AusZ2	38.9	102	244	3.34*10 ¹⁶
	AusZ5	38.9	247	314	4.80*10 ¹⁶
Nasdala,et al. (2008)	M257	561±0.3	2278	844	1.66*10 ¹⁸
Anderson & Silver (2005)	Aibo	1084	—	< 250 600	< 9.23*10 ¹⁷ 2.23*10 ¹⁸
Jones et al. (1995)	Caopas	158	—	350	1.75*10 ¹⁷
				700	3.51*10 ¹⁷
Ver Hoeve (2012)	Still Water	2700	20.5	37	4.33*10 ¹⁷
Siebel et al. (2009)	#1	29	15	75	7.15*10 ¹⁵
	#2	29	116	162	1.73*10 ¹⁶
	#3	29	1.8	7.5	7.22*10 ¹⁴
	#4	29	75	109	1.16*10 ¹⁶
	#2*	83	116	162	4.97*10 ¹⁶

Bei $D_{\Sigma\alpha} > 8*10^{18} g^{-1}$ läuft die letzte Stufe der Metamiktisation (Amorphisierung) ab.

Zur Verdeutlichung des Zusammenhangs zwischen kristallphysikalischer Wirkung und Alpha-Dosis im Zirkon werden die nachfolgenden Untersuchungen zitiert:

Im Rahmen von Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchung konnten Bursil & McLaren (2006) bis zu Dosen von $D_{\Sigma\alpha} < 10^{17} g^{-1}$ keine Gitterschäden feststellen. Bei $D_{\Sigma\alpha} = 10^{18} g^{-1}$ traten Cluster von Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen auf. $D_{\Sigma\alpha} = 10^{19} g^{-1}$ führt zum glasigen metamikten Zustand.

Rios et al. (2000) erhielt bei $D_{\Sigma\alpha} = 0,06*10^{18} g^{-1}$ zwei gut definierte Bragg-Peaks und einen nur flachen unstrukturierten Untergrund. Die amorphen Bereiche erreichen bei $D_{\Sigma\alpha} = 1.8*10^{18} g^{-1}$ bereits 15 %.

Salje et al. (1999) fanden noch bei $D_{\Sigma\alpha} = 7.2*10^{18} g^{-1}$ verbliebene Reste der Kristallinität.

Bei $D_{\Sigma\alpha} = 3.5*10^{18} g^{-1}$ ist die maximale Expansion der Elementarzelle und die maximale makroskopische Expansion erreicht.

In Zirkonen aus Mondgestein beobachteten Wopenka et al. (1996) Zonenbildung und beginnende Metamiktisierung bei Alpha-Dosen von $5.2*10^{17} - 1.4*10^{18} g^{-1}$ – d. h. bei deutlich niedrigeren Dosen, als zur kompletten Metamiktisierung erforderlich sind. Diese Dosen ergaben sich aus relativ niedrigen U und Th-Gehalten von (46–122) ppm bzw. (7,3–38) ppm und einer Kumulationszeit von 4.000 (!) Ma.

Woodhead et al. (1991) ermittelte die erste Änderung der Gitterkonstanten bei $D_{\Sigma\alpha} = 1,1*10^{18} g^{-1}$; keine Änderung bei $D_{\Sigma\alpha} = 4*10^{16} g^{-1}$; die letzte Änderung der Gitterkonstanten bei $D_{\Sigma\alpha} = 3.7*10^{18} g^{-1}$ und Amorphisierung bei $D_{\Sigma\alpha} = 8.4*10^{18} g^{-1}$.

Ramanspektrometrische Untersuchungen von Zhang et al. (2000) ergaben eine Dosis von $D_{\Sigma\alpha} = 3.5*10^{18} g^{-1}$ als Obergrenze für die Defektkonzentration, die im kristallinen Bereich entstehen kann. Wird diese überschritten kollabiert die Struktur, d. h., die amorphen

Bereiche schließen die kristallinen ein (Perkolationspunkt).

Nach Rios & Salje (1999) werden bei $D_{\Sigma\alpha} = 3.0*10^{18} g^{-1}$ weniger als 20 % des Volumens aperiodisch. Der Rest bleibt wie ursprünglich kristallin mit einigen fehlgeordneten Bereichen. Die amorphen Domänen bleiben isoliert.

In der Regel wird in der Literatur die Transparenz bei den Probebeschreibungen nicht beurteilt. Als Vergleichsmaterial für „klare“ Zirkone wurden deshalb die nachfolgend tabellarisch zusammengestellten Proben ausgewählt. Die klaren Zirkone haben – wie zu erwarten – geringe U- und Th-Gehalte und oder ein geringes Alter. Wegen des geringen Th-Beitrages zur Dosis werden in der Literatur häufig nur die Urangehalte oder effektive Urangehalte (d. h. unter Einbeziehung des Th-Aktivitätsanteils) angegeben.

Die Zirkone aus dem Egergraben (Siebel et al. 2009) weisen die größte Ähnlichkeit mit den „klaren“ Kristallen vom Seufzergründel auf. Auch wenn für die Eger-Zirkone das Alter ihrer primären Kristallisation (60–80 Ma) angenommen wird, kann davon ausgegangen werden, dass die bis zur Eruptionsphase aufgenommene Alpha-Dosis keine Strukturdefekte hinterlassen hat. Infolge der hohen Temperatur (≤ 1000 °C) und der langen Aufenthaltszeit im Mantelmagma ist eine weitgehende Ausheilung der Defekte anzunehmen. Der berechnete Dosiswert für das Alter der Probe #2* von 83 Ma (s. Tab. 7) soll nur einen Extremwerte markieren, der mit Sicherheit nicht erreicht wird. Er würde aber zur radiogenen Trübung auch nicht ausreichen.

Einschätzung der strahlungsbedingten Defekte und Veränderungen am Fundmaterial

Bei der Einschätzung der Wirkung der Alpha-Strahlung muss auch die unterschiedliche Verteilung der Strahlungsquellen berücksichtigt werden. Eine integrale Alpha-Dosis sagt über die Dosisverteilung im Kristall

nichts aus. Insbesondere der Einschluss von U- bzw. Th-haltigen Fremdmineralen kann zu einer konzentrierten Alpha-Belastung und Defektbildung in Mikrobereichen des Kristalls führen. Die „sauberen“ Bereiche – das kann der größte Teil sein – kumulieren dagegen eine geringere Dosis. In diesem Fall zeigt das makroskopische Erscheinungsbild eher Merkmale eines geringeren Schädigungsgrades als nach der Uranium- und Thorium-Analyse zu erwarten wäre.

Die in dieser Arbeit untersuchten und die zum Vergleich (Seifert et al. 2008; Sonntag et al. 2013) angeführten Zirkone (s. Tab. 6) sind im ersten Dosisbereich der Murakami-Skala einzuordnen.

Die Proben 2a, B1, B2, B2* und B2** (Seifert 2008) – alle nichttransparent – bleiben noch etwa eine Größenordnung unter der grenzwertigen Dosis von $3 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1}$. Alle „transparenten“ Zirkone (Tab. 6) haben Alpha-Dosen kumuliert, die noch etwa 2–3 Größenordnungen darunter liegen.

Weber 2012 bestimmte den amorphen Anteil in natürlichen Zirkonen als Funktion der dpa-Werte. Danach kann selbst mit dem größten dpa-Wert (Probe 2a; Seifert 2008) noch kein amorpher Anteil abgeleitet werden.

Wenn nach Bursill & McLaren 2006 bis zu Dosen $< 10^{17} \text{ g}^{-1}$ keine Gitterschäden zu beobachten sind, kann dieser Wert nicht als scharfe Untergrenze für die Kumulierung von Gitterdefekten angesehen werden. Deshalb ist nicht gesichert, ob im Fall der „trüben“ Zirkone zwingend mit dem Beginn einer dosisbedingten Defektkumulierung gerechnet werden muss.

Die Angabe eines Dosisgrenzbereiches der beginnenden Trübung bleibt eine Schätzung. In der zitierten Literatur werden kaum Angaben zur Trübung gemacht. Der sigmoidale Kurvenverlauf vieler physikalischer Messgrößen und – wie zu erwarten – ein ebensolcher der radiogenen Trübung in Abhängigkeit von der Dosis lassen eine exakte Definition nicht zu. Eine radiogene Trübung setzt nicht mit der Bildung der ersten Defekte ein sondern erst mit fortschreitender Defektassoziation. Als Arbeitshypothese nehmen wir einen Grenzwert von $\sim 1 \cdot 10^{18} \text{ g}^{-1} \text{ an}$. Dieser Wert liegt deutlich unter dem Perkolationspunkt, noch im Bereich des Auftretens scharfer Bragg-Peaks.

Zirkonfarbe und thermische Farblöschung

Bekanntlich tritt Zirkon in der Natur sowohl farblos und schwarz als auch in einem breiten Farbenspektrum auf. Durch thermische Behandlung sind Farbänderungen möglich ebenso wie die völlige Entfärbung. Im letzteren Fall können Bestrahlungen wieder zur Ursprungsfärbung führen. Mehrfach wurde versucht, die Farbe mit der Alpha-Dosis in Beziehung zu setzen (Rios & Salje 1999; Nasdala et al. 2008; Sanborn et al. 2000; Woodhead 1991). Da neben der Dosis Art und Konzentration der Spurenelemente, die ebenfalls als Ursache von Gitterdeformationen und „elektronischen“ Fehlern farbgebend wirken können, sind für die Gesamtwirkung beide

Quellen zu berücksichtigen. Eine Separation der beiden Effekte ist kaum möglich, da die U- und Th-Konzentration in der Regel der Konzentration der Spurenelemente proportional ist. Vereinfacht könnten die Spurenelemente in der Oxydationsstufe +2 und +3 in Zr-Positionen zur Bildung von gitterpositiven Sauerstofflücken führen, ebenso PO_4^{3-} -Ionen in SiO_4^{4-} -Positionen. Als Elektronendonatoren kommen zum Beispiel solche Kationen in Betracht, die sich mit relativ geringen Ionisierungsenergien in höhere Oxydationsstufen überführen lassen (Sm^{+2} ; Eu^{+2} ; Ce^{3+} Fe^{2+} ; Mn^{2+}) (relativ gering bedeutet dabei vergleichsweise zu Kationen, die über abgeschlossene Elektronenschalen verfügen (z. B. Ca^{2+} ; Y^{3+} ; Th^{4+} u. a.). Die Alpha-Strahlung führt davon unabhängig zu Defekten verschiedenster Natur (Gitterdeformationen, Gitterleerstellen oder Ionen auf Zwischengitterplätzen), die als Haftniveaus für chromophore Elektronen wirken oder die bei Temperaturerhöhung Thermolumineszenz verursachen können. Die Alpha-Teilchen erzeugen vorrangig freie Ladungsträger in großer Zahl, die zum überwiegenden Teil rekombinieren.

Die Farbigkeit der Zirkone kann deshalb sowohl durch die Ausbildung von Farbzentren (mit Elektronen besetzte Gitterdefekte) oder auf dem Elektronenübergang zwischen Kationen unterschiedlicher Oxydationsstufen (Intervallenz-Charge-Transfer) verursacht werden. Eine systematische Arbeit zur Farbauslöschung in Zirkonen durch thermische Behandlung liegt von Gastil (1967) vor. Dabei wurden Zirkone der Farbe „Hyazinth“ (Kalifornien) in Zeitintervallen zwischen 0.1 und 100 h in Temperaturschritten von 25 °C „ausgeheizt“ und die anteilige Intensitätserhaltung der Färbung visuell bestimmt.

Aus diese experimentellen Daten haben wir Wertepaare interpoliert, die einer 50 %-igen Farberhaltung entsprechen: die erforderliche Zeit $t_{0.5}$ und die Temperatur $T_{0.5}$. Daraus ist eine Beziehung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E und des Präexponentialfaktors v_0 ableitbar, wenn in erster Näherung eine Kinetik analog dem radioaktiven Zerfall (Gleichung (2)) angenommen wird. Die Zahl der in der Zeit t gelöschten chromogenen Zentren N_F folgt nach

$$(9) \quad N_{F(\text{gelöscht})} = N_F^0 (1 - \exp(-wt))$$

Dabei ist w eine Funktion der Aktivierungsenergie dieses Prozesses E , dem Frequenzfaktor v_0 und der Temperatur T :

$$(10) \quad w = v_0 \cdot \exp(-E/RT).$$

Erfolgt in der Zeit $t_{0.5}$ bei der Temperatur $T_{0.5}$ eine 50%ige Löschung ($N_F/N_F^0 = 0.5$) können aus den Parametern der linearen Funktion $\ln t_{0.5} = f(1/T)$ (s. Abb.14) die Aktivierungsenergie und der Präexponentialfaktor bestimmt werden. Mit den Werten für $t_{0.5}$ und $T_{0.5}$ aus den Experimenten von Gastil 1967 folgt daraus

$$(11) \quad \ln t_{0.5} = -\ln v_0 + \ln(-\ln 0.5) + E/RT = (-33.575 \pm 0.55) + (2836 \pm 366)/T$$

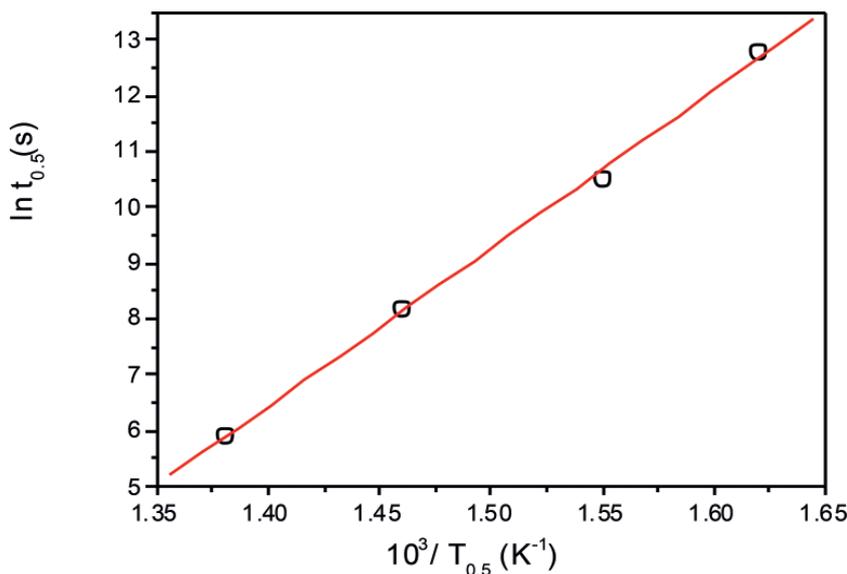


Abb. 14. „Halbwertszeit“ $t_{0.5}$ (s) der Farblöschung als Funktion der reziproken Temperatur (K); berechnet nach experimentellen Ergebnisse von Gastil (1967).

Fig. 14. „Half-life“ $t_{0.5}$ (s) of the color depletion as a function of the inverse temperature (K) calculated using experimental data from Gastil (1967).

Mit molaren Größen für E und der Gaskonstanten R ergibt sich aus (11):

$$(12) E = (237 \pm 3) \text{ kJmol}^{-1} \text{ und}$$

$$(13) v_0 = (2.65 \pm 1.4) \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$$

Der Wert für v_0 liegt im Bereich der Frequenzfaktoren für komplexe Silikate ($5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$; Weber 1990). Der Wert für E entspricht maximal der theoretischen Aktivierungsenergie der Sauerstoffionendiffusion entsprechend einem Vakanz-Zwischengitter-Diffusionsmechanismus in Zirkon von 3 eV (Crocombette (1999)). Die Aktivierungsenergien der Kationendiffusion sind etwa um den Faktor 3 größer (Cherniak & Watson (2003)). Ihre Migration kommt deshalb als Prozess der Farblöschung nicht in Betracht. Am wahrscheinlichsten gegenüber einer Gitterausheilung erscheint ein Charge-Transfer. Dafür spricht auch die Möglichkeit einer Wiederherstellung der gelöschten Färbung durch Bestrahlung (Brown et al. 1989).

Für die Auslegung der nachfolgenden Experimente war es zweckmäßig, die Auswirkungen von Haltezeit und Temperatur auf die Kinetik der Farblöschung zu kennen. Deshalb wurden mit den Werten für E und v_0 die Temperatur der 50%-Löschung bei der vorgesehenen Haltezeit ($t_v = 3 \text{ h}$) zu $T_{0.5} = 392.8 \text{ °C}$ bestimmt. Mit

$$(14) F/F_0 = \exp(-v_0 \cdot t_v / \exp(E/RT))$$

wurde der theoretisch verbleibende Anteil der Farbintensität F/F_0 berechnet und u. a. in Abb. 15 dargestellt. Für die Zirkone der Farbe „Hyazinth“ (Gastil (1967)) ergibt sich ein Temperaturbereich von etwa 100 °C für eine vollständige Farblöschung unterhalb 500 °C . Die Experimente mit den „Seufzergündel“-Zirkonen wurden in einem temperaturregulierten Quarzrohrföfen von 500 °C abnehmend durchgeführt. Um eine definierte Temperatur an den Proben zu gewährleisten, wurde um das Ende des Thermoelements ein Röhrchen aus Goldfolie gewickelt. Darin wurde jeweils ein Zirkonkristall im direkten Kon-

takt mit dem Thermoelement positioniert. Die Messproben und Vergleichsproben wurden vorab mit Salzsäure gereinigt, mit Aceton gespült und getrocknet.

Die Bewertung der Abnahme der Farbintensität erfolgte durch visuellen Vergleich mit thermisch unbehandelten Zirkonkristallen gleicher Größe und Farbintensität wie die ursprünglichen unbehandelten Proben. Damit konnten die Fehler als Folge unterschiedlicher Farbtiefe und „Schichtdicke“ begrenzt werden.

Mit „klaren“ Zirkonen wurden 17 Messungen in oxidierender Atmosphäre durchgeführt. Die Ergebnisse einschließlich abgeschätzter Fehlerbereiche zeigt Abb. 15.

Aus den Messergebnissen konnte ein Wert für die 50%-Löschung zu $T_{0.5} = (250 \pm 10) \text{ °C}$ eingegrenzt werden. Damit ermöglicht Gleichung (11) die Berechnung der Aktivierungsenergie der Farblöschung zu $E = (186 \pm 3) \text{ kJ}$. Der Frequenzfaktor v_0 gilt als Stoffkonstante des Zirkons auch für die untersuchten Kristalle.

Mit Gleichung (14) wurde der verbleibende Anteil der Farbintensität als Funktion der Temperatur berechnet und ebenfalls in Abb. 15 dargestellt.

Die beiden flankierenden Kurven ergeben sich bei der Berücksichtigung des Fehlerbereichs der Aktivierungsenergie. Die experimentellen Daten werden in diesem Bereich weitgehend erfasst. Die beiden bei 310 °C behandelten Proben wurden zwar durchsichtig, zeigten aber eine hellgelbe Restfärbung. Möglicherweise können in den Kristallen auch chromogene Zentren parallel neben den dominanten auftreten, die eine abweichende Farblöschkinetik haben. Die bei 450 °C behandelten Kristalle wurden farblos und durchsichtig. Die thermischen Farblöscheffekte an „trüben“ Zirkonen können visuell nicht quantifiziert werden. Zum Vergleich wurden lediglich zwei Zirkone dieses Typs bei 420 °C behandelt. Dabei wurde einer durchscheinend grau und der andere durchscheinend gelbbraun. Vermutlich sind in diesen Fällen Fremdelemente zumindest partiell farbgebend wirksam. Um Hinweise zur Herausbildung der Färbung der im Seifematerial vorgefundenen Zirkone zu erlangen, wurden

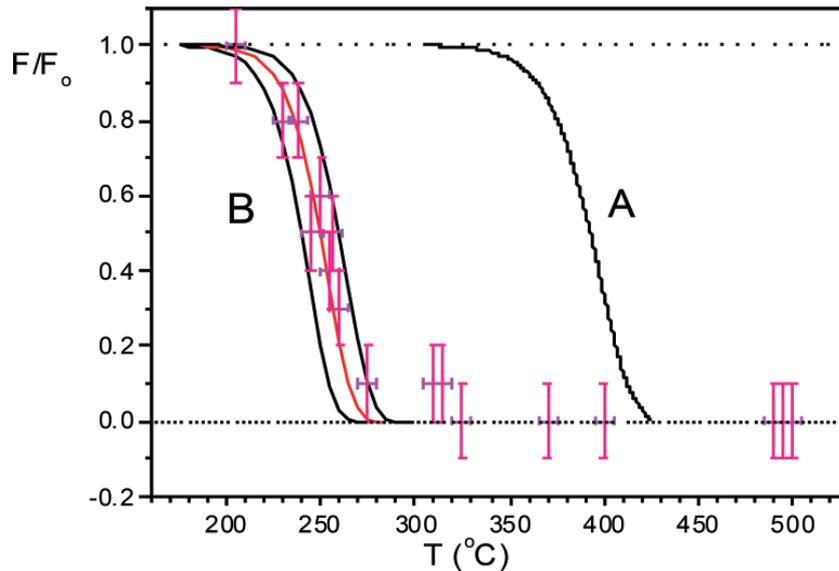


Abb. 15. Anteil der verbleibenden Farbinintensität in „klaren“ SG-Zirkonen als Funktion der Temperatur (°C). **A:** berechnet für Kalifornische Zirkone (Hyacinth; Gastil 1967); **B:** Experimentell: „Klare“ Seufzergruendel-Zirkone.

Fig. 15. The fraction of the remaining color intensity in “clear” SG-zircons as a function of the temperature (°C). **A:** Calculated: californian zircons (“hyacinth”, Gastil 1967); **B:** Experimental: “clear” zircons from the Seufzergruendel placer deposit.

Tab. 8. Farbänderungen nach thermischer Behandlung und anschließender UV-C-Bestrahlung (256 nm)

Tab. 8. The color change after thermal treatment and subsequent UV-C irradiation (256 nm).

Nr.	Ursprüngliche Farbe	Temperatur (°C)	Farbe nach therm. Behandlung	Farbe nach UV-C-Bestrahlung
1	farblos, klar	—	—	klar, blaß bräunlich
2	rötlich braun, klar	—	—	rötlich braun, klar
3	dunkelbraun, opak	420	gelblich braun	braun, opak
4	rotbraun, opak	420	grau, transluzent	graubraun, opak
5–15	rötlich braun, klar	450	farblos	braun, klar



Abb. 16. Ursprünglich rötlich braune Zirkone nach thermischer Behandlung (Auflicht, Polarisationsfilter; Maßstab = 2 mm).

Fig. 16. Original reddish brown zircon crystals after thermic treatment (incident light, polarisation filter; scale bar = 2 mm).

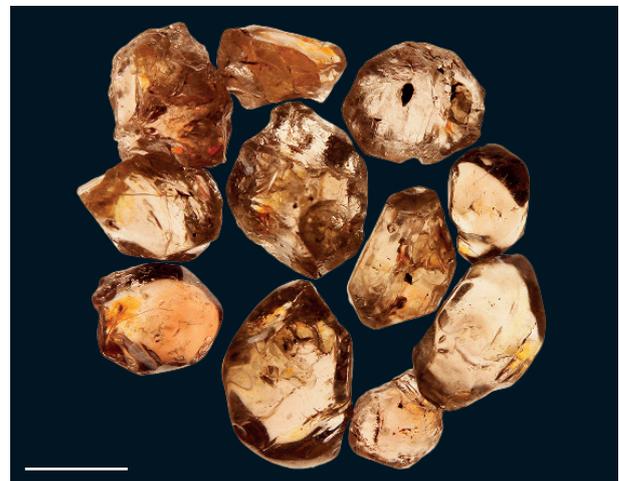


Abb. 17. Thermisch behandelte farblose Zirkone nach Bestrahlung mit UV-C (256 nm, Durchlicht; Maßstab = 2 mm).

Fig. 17. Thermic treated colourless zircon crystals after irradiation with UV-C (256 nm, transmitted light; scale bar = 2 mm).

Bestrahlungen im UV-C-Bereich (256 nm) durchgeführt. Als Proben wurden die 11 nach dem Ausheizen farblosen (Abb. 16) sowie die beiden „trüben“ Kristalle, ein un behandelter farbloser sowie ein klarer rötlich brauner Zirkon 12 h in 1 cm Abstand bestrahlt. Als UV-C-Quelle wurde zur Vermeidung thermischer Einflüsse eine schwache Quelle (4 Watt) verwendet.

Die Proben und das Reproduktionsverhalten der Färbung werden in Tab. 8 charakterisiert. Im Fall des un behandelten farblosen Zirkons bleibt das Fluoreszenzverhalten unverändert. Bei den „trüben“ Zirkonen wird eine deutlich stärkere Reproduktion der braunen Färbung beobachtet. Alle anderen Proben zeigen weder vor noch nach der Bestrahlung Fluoreszenz. Bei den „trüben“

Zirkonen wird – verglichen mit den „klaren“ Kristallen – eine deutlich stärkere Reproduktion der braunen Färbung beobachtet. Dieser Effekt zeigt die Mitwirkung von Fremdelementen, die sowohl Gitterdefekte als auch freie Ladungsträger generieren können. Der Farbton der bestrahlten Zirkone (Abb. 17) entspricht nicht exakt dem ursprünglichen (Abb. 1). Die rötliche Farbkomponente wird nicht vollständig regeneriert. Das kann ein Hinweis auf irreversibel veränderte Bedingungen für den Chargetransfer bzw. Lage der ursprünglichen Energieniveaus der chromogenen Elektronen als Folge der thermischen Behandlung angesehen werden.

Schlussfolgerungen

Die Gammaskpektrometrie ist geeignet zur zerstörungsfreien U- und Th-Analyse kleiner Mineralproben. Für weiterführende Arbeiten werden Messungen mit Bohrloch-Germanium-Detektoren höherer Effektivität empfohlen, die auch Messungen an Einzelkristallen ermöglichen könnten.

Die nach verschiedenen äußerlichen Merkmalen ausgewählten Proben gleicher Minerale (außer Zirkon) ergaben keine unterschiedlichen K-, U- oder Th-Aktivitätsmuster. Ihre Unterschiede resultieren aus Transport- und oder Verwitterungseinflüssen.

Der Maghemit stellt kein primäres Mineral dar. Das Material ist offensichtlich ein Oxydationsprodukt des Magnetits. Der Einschluss von Basaltresten oder seiner Verwitterungsprodukte als Folge dieses Prozesses ist der Ursprung der K-,U- und Th-Aktivität dieser Probe.

Durch die gammaskpektrometrischen Uranium- und Thorium-Analysen der Zirkone und die Transparenzeinstufung nach „klar“ und „trübe“ lassen sich drei Verteilungsmuster ableiten. Die „klaren“ Zirkone haben eine geringe Gesamtaktivität und ein kleines Th/U-Verhältnis. Die „trüben“ Zirkone haben eine deutlich höhere Gesamtaktivität. Diese Zirkone lassen sich in zwei Untergruppen teilen. Die erste weist im Vergleich mit den „klaren“ Zirkonen höhere Gesamtaktivität auf ($\sim 2 \times$). Die zweite Gruppe hat eine nochmals wesentlich höhere Gesamtaktivität ($\sim 20 \times$) – insbesondere eine erheblich höhere Th-Aktivität und entsprechen größeres Th/U-Verhältnis.

Ein Vergleich der Th- und U-Aktivitätskonzentration der „klaren“ und „trüben“ Zirkone zeigt, dass die beiden Zirkontypen nicht zusammen im gleichen (dem vulkanischen oder einem anderen) Magma kristallisiert sind. Die gruppenweise abgegrenzten Eigenschaften (Aktivitätsniveaus und -verhältnisse) weisen auf drei Bildungsmoden der Zirkonkristalle hin.

Die Altersbestimmung ergibt in guter Übereinstimmung mit Literaturergebnissen für die Zirkone oligozänes (endeeozänes) Alter. Die mit diesem Alter und den jeweiligen U- und Th-Gehalten berechneten kumulierten Alpha-Dosen reichen nicht zu einer radiogen verursachten Trübung aus. Die Trübung wird – vermutlich vor-

rangig – durch Fremdmineralausscheidungen bzw. -einschlüsse und Risse hervorgerufen sowie durch äußere Verwitterungseinflüsse von der Eruption (H_2O , CO_2) bis zu Alterung unter exogenen Bedingungen.

Aus der geringen Aktivierungsenergie der thermischen Farblöschung folgt, dass die gegenwärtig anzutreffende Färbung erst in einer sehr späten Phase der Abkühlung des Eruptionsmaterials entstanden ist.

Die partielle Regeneration der Färbung durch UV-C-Bestrahlung nach der thermischen Farblöschung deutet auf die Mitwirkung der radioaktiven Strahlung bei der Farbbildung hin.

Die Aktivierungsenergie der Farblöschung liegt mit $E = (1,93 \pm 0,03)$ eV im Bereich der Quantenenergie des sichtbaren Lichts: rot (1.655 eV) und orange (2.120 eV). Das Ausbleichen im Sonnenlicht könnte die Mutation zu farblosen Zirkonen ermöglichen.

Danksagung

Die gammaskpektrometrischen Messungen erfolgten im Labor für Radio- und Umweltchemie des Paul-Scherrer-Instituts, Villigen PSI, Schweiz. Für die Unterstützung bei den zeitaufwendigen Messungen danke ich den Herren Dr. R. Eichler und Dr. R. Dressler.

Die Altersbestimmung der Zirkone mit der Uran-Blei-Methode wurde in den Senckenberg Naturhistorische Sammlungen Dresden, Museum für Mineralogie und Geologie, durchgeführt. Dafür bin ich Herrn Prof. Dr. U. Linnemann zu Dank verpflichtet.

Referenzen

- Ahrens, L.H.; Cherry, R.D.; Erlank, A.J. (1967): Observations on the Th-U-relationship in Zirkons from granite rocks and from kimberlites. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**: 2379–2387, Oxford.
- Anderson, T.H.; Silver, L.T. (2005): The Mojave-Sanora Megashear – Field and analytical studies leading to the conception and evolution of the hypothesis. – In: Anderson, T.H., Nourse, J.A., McKee, J.W. and Steiner, B. (Eds): *The Mojave-Sanora Megashear Hypothesis: Development, Assessment, and Alternatives*. Special Paper **393**. – Geol. Soc. Amer., Boulder, Colorado, USA.
- Bautsch, H.J.; Vollstädt, H.; Kropacek, V.; Pros, Z. (1985): Complex petrophysical and mineralogical investigations of a basalt-breccia from Hohwiese, Hinterhermsdorf (Saxony, GDR). – *Phys. Proper. of the Miner. Syst. of the Earth Interior*. Czechoslovak. Acad. Sci. Geophys. Inst. Prag, 190–199. Prag.
- Brown, G.; Bracewell, H., and Snow, J. (1989): *Gems of Mud Tank carbonatites*. – *Australian Gemmologist*, **17**(2): 52–57, Sydney.
- Büchner, J., Tietz, O.; Gerdes, A.; Linnemann, U. (2010): Age relations and volcanology of Zircon bearing basalts from Eastgern Saxony (Germany). – *Geologica Balcanica*, **39**(1–2): 57–58, Sofia.

- Bursill, L.A.; McLaren, A.C. (2006): Transmission Electron Microscope Study of Natural Radiation Damage in Zircon (Zr-SiO₄). – *physica status solidi (b)*, **13**(2): 331–343, Wiley-VCh. Weinheim.
- Chakoumakos, B.C.; Takashi Murakami; Lumpkin, G.R.; Ewing, R.C. (1987): Alpha-Decay-Induced Fracturing in Zircon: The transition from the crystalline to the metamict state. – *Science*, **236** (4808): 1556–1559. Washington.
- Cherniak, D.J.; Watson, E.B. (2003): Diffusion in Zircon. In: Hanchar, J.M. and Hoskin, P.W.O. (eds): *Zircon. Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **53**(1): 113–143. Mineralogical Soc. Am., Washington.
- Chu, S.Y.F.; Ekström, V.P.; Firestone, R.B. (1999): The Lund/LBNL Nuclear Data Search, Version 2.0. – LBNL Berkeley, USA; Lund University, Sweden.
- Crocobette, J.-P. (1999): Theoretical study of point defects in crystalline zircon. – *Phys. Chem. Minerals*, **27**: 138–143, Berlin.
- Ewing, R.C.; Chakoumakos, B.C.; Lumpkin, G.R.; Murakami, T. (1987): The metamict state. – *Mat. Res. Soc. Bulletin*, **12**: 58–66. Warrendale, PA. USA.
- Ewing, R.C.; Meldrum, A.; Lu Min Wang; Weber, W.J.; Corales, L.R. (2003): Radiation Effects in Zircon. – *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **53**: 387–425, Chantilly, VA, USA.
- FrondeL, C. (1956): Mineralogy of Thorium. In: Page, L.R.; Stocking, E.; and Smith, H.B. (eds.). In: *Contributions to the Geology of Uranium and Thorium by the US – Geological Survey. Geological Survey Professional Paper*, **300**: 567–579, US-Government Printing Office, Washington.
- Gastil, R.G. (1967): Some Effects of Progressive Metamorphism on Zircons. – *Geological Soc. Am. Bulletin*, **78**: 879–906, Washington.
- Gruner, H. (1966): Über die Mineralführung der sogenannten Edelsteinseife im Seufzergündel bei Hinterhermsdorf/Elbsandsteingebirge. – *Aufschluss*, **17**(1): 129–130, Heidelberg.
- Holland, H.D.; Gottfried, D. (1955): The effect of nuclear radiation on the structure of zircon. – *Acta Crystallographica*, **8**: 291–300, Wiley-VCh Weinheim..
- Kennedy, A.K. (2014): Eocene Zircon Reference Material For Microanalysis of U-Th-Isotopes and Trace Elements. – *The Canadian Mineralogist*, **52**: 409–421; Toronto.
- Jones, N.W.; McKee, J.W.; Anderson, T.H.; Silver, L.T. (1995): Jurassic volcanic rocks in northeastern Mexico: A possible remnant of a Cordilleran magmatic arc. – In: Jacques-Ayala, C., Gonzalez-Leon, C.M., and Roldan-Quintana, J.R. (Eds): *Studies on the Mesozoic of Sanora and Adjacent Areas. Geol. Soc. Amer. Special Paper* **301**.
- Muehlenbachs, K.; Kushiro, I. (1975): Measurements of oxygen diffusion in silicates EOS Trans. Am. Geophys. Union **56**: 459–488. Washington.
- Murakami, T.; Chakoumakos, B.C.; Ewing, R.C.; Lumpkin, G.R.; Weber, W.J. (1991): Alpha-decay event damage in Zircon. – *Amer. Mineralogist*, **76**: 1510–1532, Chantilly, VA., USA.
- Nasdala, L. (2008): Zirkon M257 – a Homogeneous Natural Reference Material for the Ion Microprobe U-Pb Analysis of Zircon. – *Geostandards and Geoanalytical Research*, **32**(3): 247–265, Grenoble.
- Rentsch, J. (1958): Eisen-Titanerze in einer Seife bei Hinterhermsdorf im Elbsandsteingebirge. – *Bergakademie, Fachberichte und Referate*, **11**: 586–589, Freiberg.
- Rios, S.; Salje, E.K.H. (1999): Diffuse x-ray scattering from weakly metamict zircon. – *J. Phys. Condens. Mat.* **11**: 8947–8956, London.
- Rösler, H.-J. (1981) *Lehrbuch der Mineralogie*. 2. Auflage. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 621 S., Leipzig.
- Salje, E.K.H.; Chrosch, J.; Ewing, R.C. (1999): Is “metamictization” of Zircon a phase transition? – *Amer. Mineralogist*, **84**: 1107–1116. Chantilly, VA, USA.
- Seifert, W. (2006): *Mineralchemie der Basaltbrekzie und Schwermineralseife von Hinterhermsdorf, Sachsen (Deutschland) – eine Neubearbeitung.* – *Z. geol. Wiss.* **34**(5): 265–285, Berlin.
- Seifert, W.; Rhede, D.; Tietz, O. (2008): Typology, chemistry and origin of zircon from alkali basalts of SE Saxony (Germany). – *N. Jb. Miner. Abh.*, **184**(3): 299–313, Stuttgart.
- Siebel, W.; Schmitt, A.R.; Danisik, M.; Chen, F.; Meier, S.; Weiß, S. (2009): Prolonged mantle residence of zircon xenocrysts from western Eger rift. – *Nature Geoscience*, 886–890, Stuttgart.
- Sonntag, B.-L.; Linnemann, U.; Gerdes, A.; Ullrich, B. (2013): U-Pb dating of detrital zircons of placer deposits from the Seufzergündel near Hinterhermsdorf (Elbsandsteingebirge, Sachsen). – *Geologica Saxonica*, **59**: 245–249, Senckenberg, Dresden.
- Stelzner, A. (1871): Über das Vorkommen von Edelsteinen in dem Seufzergündel bei Hinterhermsdorf. – *ISIS Dresden.* – **1870**: 12–19, Dresden.
- Tietz, O. (2003): Zircon Typological Investigation from the Seufzergündel Placer Near Hermsdorf in the Saxon Switzerland, Eastern Germany. – *GeoLines*, **15**: 160–167, Cambridge, Prague.
- Tietz, O.; Büchner, J. (2007): Abundant in-situ zircon megacrystals in cenozoic basaltic rocks in Saxony, Germany. – *Z. dt. Ges. Geowiss.*, **158**(2): 201–206, Stuttgart.
- Tietz, O.; Büchner, J.; Seifert, W.; Gerdes, A.; Linnemann, U. (2010): Zircon typology and preliminary mineral chemical and isotopic investigations on basaltic gem stone zircons from eastern Saxony, Germany. – *Geologica Balcanica*, **39**(1–2): 392–393, Sofia.
- Ver Hoeve, T.J. (2013): Trace Elements Systematics of Zircon From Granophyres of the Archean Stillwater Complex Montana, USA, 30–33 University of British Columbia, Vancouver.
- Weber, W.J. (1990): Radiation-induced defects and amorphization in zircon. – *Journ. Mat. Res.*, **5**(11): 2687–2697, Warrendale, P.A., USA.
- Weber, W.J. (1994): The radiation-induced crystalline-to-amorphous transition in Zircon. – *Journ. Mat. Res.* **9**(3): 688–698, Warrendale, P.A., USA.
- Weber, W.J. (2012): *Fundamental Aspects of Radiation Effects in Ceramics.* – Knoxville University of Tennessee, EFRC Material sciences of Actinides, 1–34.
- Wiedemann, F. (1961): Seifenbildungen im Elbsandsteingebirge – I. Seifenvorkommen und Bergbauversuche im östlichen Teil des rechtselbischen Elbsandsteingebirges. – *Bergakademie, Fachberichte und Referate*, **6**: 411–420, Freiberg.
- Wiedemann, F. (1961): Seifenbildungen im Elbsandsteingebirge – II. Seifenvorkommen und Bergbauversuche im östlichen Teil des rechtselbischen Elbsandsteingebirges. – *Bergakademie, Fachberichte und Referate*, **7–8**: 515–519; **12**: 768–770, Freiberg.

- Wiedemann, F. (1962): Seifenbildung im Elbsandsteingebirge, III. – Granat und andere „Edelsteine“ aus dem Seufzergründel und ihre Beziehung zum Muttergestein. – Zeitschrift f. Bergbau, Hüttenwesen und verwandte Wiss. **14**(17): 508–511, Freiberg.
- Wopenka, B.; Bradley, L.; Jolliff, L. Zinner, E.; Kremser, D. T. (1996): Trace element zoning and incipient metamictization in a lunar zircon: Application of three microprobe techniques. – American Mineralogist, **81**: 902–912. Chantilly, VA, USA.
- Woodhead, J.A. (1991): The Metamictization of Zircon: Radiation Dose-Dependent Structural Characteristics. – American Mineralogist, **76**: 74–82, Chantilly, VA, USA.
- Zhang, M.; Salje, E.K.H.; Fatnan, I.; (2000): Metamictization of Zircon: Raman spectro-metric study. – J. Phys. Condens. Matter. **12**: 1915–1925, London.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Geologica Saxonica - Journal of Central European Geology](#)

Jahr/Year: 2018

Band/Volume: [64](#)

Autor(en)/Author(s): Eichler Bernd

Artikel/Article: [Natürliche Radioaktivität von Schwermineralen aus der Basaltbrekzie des Seufzergründels sowie ihre Wirkung in Zirkonkristallen 31-50](#)