Die approbierte Originalversion dieser Dissertation ist an der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt (http://www.ub.tuwien.ac.at).

The approved original version of this thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology (http://www.ub.tuwien.ac.at/englweb/).

DISSERTATION

NEUTRONENAKTIVIERUNGSANALYTISCHE STUDIE ÜBER OBERFLÄCHENREAKTIONEN AN VULKANISCHEN GLASPARTIKELN

BEITRÄGE ZUR TEPHROCHRONOLOGIE DER MITTLEREN BRONZEZEIT

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der technischen Wissenschaften unter der Leitung von

Ao.Univ.Prof. Dr. Max Bichler
Intitut E 141
Atominstitut der Österreichischen Universitäten

eingereicht an der Technischen Universität Wien
Fakultät für Technische Chemie

von

Mag. Georg Steinhauser
Matrikelnummer: 9800317
Silberg. 59d/8, 1190 Wien

Wien, im März 2005

Georg Steinhauser

„Wahrer Mystizismus sollte nicht verwechselt werden
mit der Unfähigkeit, sich auszudrücken.
Mystizismus setzt ein Mysterium voraus,
und es gibt viele Mysterien,
aber Unfähigkeit ist keines von ihnen."

ERNEST M. HEMINGWAY
(1899 –1961)

Das 191. Hemingway´sche Gesetz

Danksagung

Zunächst möchte meinem Betreuer, Prof. Max Bichler, herzlich für seine Unterstützung und Geduld danken. Ich hoffe, unsere Zusammenarbeit hat ihm so viel Spaß gemacht wie mir.

Die Danksagung für „Unterstützung und Geduld" gilt im selben Maß auch meinen Eltern, die mich immer bedingungslos unterstützt haben. Dabei mußten sie v.a. in der Frühzeit meiner chemischen Tätigkeiten mit dem „Labor" in der Waschküche einiges erdulden. Sie haben mir die Liebe zu den Naturwissenschaften mitgegeben, wodurch diese schöne Familientradition fortgesetzt wird, ohne daß ein Zwang ausgeübt werden mußte. Danke auch an meinen Bruder Wolfi: Ich weiß, Du hast es nicht immer leicht mit mir gehabt.

Meiner Veri muß ich besonders innig danken, daß sie mir in den letzten Jahren so viel Halt in meinem Leben gegeben hat. Ich glaube, es bedarf nicht allzu vieler Worte, um hier festzuhalten, was sie mir bedeutet: Alles.

In gleicher Weise möchte ich Matteo, Johannes, Georg, Martin, Waldi, Andi, Tom, Michl, Koki, Manolo, Maxi, Christoly, Wolfgang, Muli, Valli und Toni für ihre Freundschaft, die mir in jedem einzelnen Fall viel bedeutet, herzlich danken. Ich weiß, daß ich mir manchmal schwer tue, meine Freundschaft richtig zu dosieren – aber ich arbeite daran!

Flo Biba möchte ich ebenso ein herzliches Danke-schön für die Durchführung der Thermogravimetrie-Messungen aussprechen wie Robert Seemann vom Naturhistorischen Museum für das Probenmaterial aus Tilos und die Zusammenarbeit rund um diese Problematik. Dieser Dank gilt in gleicher Weise Nick Pearce von der University of Wales für persönliche Analysendaten, das Probenmaterial aus dem See Gölhisar Gölü und die dazugehörige bereitwillige Diskussion.

Weiters sei meinen (ehemaligen) Zimmer- bzw. Stockwerkskollegen Karin Poljanc, Andi Musilek und Hans Sterba für ihre Hilfsbereitschaft, den Spaß und die gute Laune gedankt, die es in ihrer Gegenwart jeweils zu Hauf gab! Den Professoren Jörg Keller und Claus Hammer möchte ich für die anregenden Diskussionen ebenso danken wie meinen Vorgängern Heinz Huber und Claudia Peltz für das solide Gerüst, auf dem ich aufbauen konnte.
Es ist mir auch eine freudige Pflicht, den Organisationen zu danken, die Träger des Projekts SCIEM2000 sind, in dessen Zuge diese Arbeit entstehen konnte: Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Kooperation mit dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF).

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis 1
Kurzfassung 2
1. Vulkanologischer und chemischer Hintergrund 4
1.1. Vulkanologische Einführung 4
1.2. Problemstellung 8
1.3. Gravitative Separation 12
1.4. Bariumproblematik 13
2. Experimenteller Teil 19
2.1. Methodik 19
2.1.1. Mikroskopie 19
2.1.2. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse 19
2.1.2.1. Kernphysikalische Grundlagen 20
2.1.2.2. Neutronenaktivierung 24
2.1.2.3. Zerfall und Aktivierung 28
2.1.2.4. Detektion 29
2.1.2.5. Probenvorbereitung, Bestrahlung und Auswertung 30
2.1.3. Thermogravimetrie 34
2.2. Flüchtigkeit von Strontium- und Bariumverbindungen 35
2.3. Adsorptionsuntersuchungen an vulkanischem Glas 39
2.3.1. Auswahl der Ionen und Gegenionen 41
2.3.2. Bestrahlung und Auswertung 50
2.3.3. Ergebnisse und Diskussion 50
2.3.3.1. Diskussion und Interpretation der einzelnen Elementadsorptionen 53
2.4. Ätzungsversuche 72
2.4.1. Die Gölhisar Gölü – Problematik 72
2.4.2. Versuchsdurchführung 74
2.4.3. Bestrahlung und Auswertung 81
2.4.4. Ergebnisse und Diskussion 82
2.5. Die Tilos-Problematik 85
2.5.1. Schwermineralanalyse 87
2.5.2. Untersuchung des Sediments und der Bims-Partikel 89
2.5.2.1. Mikroskopischer Befund 89
2.5.2.2. Neutronenaktivierungsanalyse 91
2.6. Homogenität von Tephra 93
2.6.1. Neutronenaktivierungsanalyse 94
2.6.1.1. Bestrahlung und Auswertung 94
2.6.1.2. Ergebnisse und Diskussion 95
2.6.2. Vergleich mit anderen Analysenmethoden 97
3. Schlußfolgerungen 100
Literatur 102
Abbildungsverzeichnis 107

Anhang 1 110
Anhang 2 114
Anhang 3 115
Anhang 4 119
Anhang 5 121

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit bietet einen analytisch-chemischen Zugang zu Problemen der Tephrochronologie (also der Verwendung von vulkanischen Aschenlagen als Zeitmarken). Viele vulkanische Eruptionsprodukte sind bezüglich ihrer Haupt- und Spurenelementkonzentrationen ausreichend homogen, daß dieses Elementverteilungsmuster einen vulkan- bzw. ausbruchsspezifischen „chemischen Fingerabdruck" liefert. Die INAA ist eine bewährte Analysenmethode für viele dafür in Frage kommende Elemente. Mit Hilfe des chemischen Fingerabdrucks kann vulkanisches Auswurfmaterial seinem Muttervulkan zugeordnet werden.

Vor kurzem durchgeführte Analysen von vulkanischen Aschepartikeln aus Grönland-Eisbohrkernen hatten das Ziel, den Vulkanausbruch von Santorini (Griechenland) im 2. Jahrtausend v. Chr. exakt zu datieren. Diese Frage ist für archäologische und historische Betrachtungen von großer Bedeutung. Die chemische Analyse der 1-5 µm großen Glaspartikel hat jedoch fragwürdige Ergebnisse geliefert (die Gehalte von Barium und Strontium waren für diese Zuordnung zu hoch) und somit die Frage aufgeworfen, ob sich die Zusammensetzung der Tephra (vulkanisches Auswurfsmaterial) auf ihrem Weg durch die Stratosphäre ändern kann.

Zu diesem Zwecke wurden Untersuchungen zur Flüchtigkeit des in erster Linie betroffenen Elements (Barium) durchgeführt. Eine umfangreiche Studie über die Adsorption von Ionen an der Oberfläche des vulkanischen Glases lieferte Ergebnisse, die Schlüsse über den Mechanismus bei der Anreicherung einzelner Elemente an der Oberfläche zulassen.

Bei der Analyse von Höhlensedimentproben der hauptsächlich aus Kalkstein aufgebauten Insel Tilos (ein barium- und strontiumarmes Ambiente) zeigte sich, daß die Schichten im Höhlensediment, in denen Vulkangesteinsanteile (von den Nachbarinseln stammend) gefunden wurden, deutlich erhöhte Barium- und Strontiumgehalte aufweisen. In Übereinstimmung mit einer Schwermineralabtrennung, die frisch gesproßtes Barium/Strontiumsulfat zu Tage brachte, läßt das den Schluß zu, daß vulkanische Asche als Carrier für Strontium und Barium dienen kann. Somit sind Oberflächenanalysen von Tephra nur bedingt aussagekräftig, wohingegen gezeigt werden konnte, daß die INAA eine geeignete Methode ist, um sogar noch Tephraproben bis ≥ 5 mg zuverlässig zuordnen zu können.

Die Abweichung der Strontium- und Bariumwerte der Eisbohrkerntephra schließt somit – im Gegensatz zur Meinung der Kritiker dieses Ergebnisses – den „Minoischen" Ausbruch Santorini im 2. vorchristlichen Jahrtausend als deren Muttervulkan nicht aus.

1. Vulkanologischer und chemischer Hintergrund

1.1. Vulkanologische Einführung

Schon dem erdwissenschaftlich ungeübten Blick erschließt sich eine morphologisch begründete Einteilung der Vulkane in mehrere Gruppen. Die unterschiedlichen Erscheinungsbilder beruhen im Wesentlichen auf den rheologischen Eigenschaften der geförderten Gesteinsschmelzen (Magmen). Die dafür verantwortlichen physikalischen Parameter (vor allem die Viskosität) hängen von der Zusammensetzung (insbesondere der Silikatanteil, aber auch gelöste Gase wie H_2O, die als Flußmittel wirken) und der Austrittstemperatur ab. Weitere Faktoren, die das Erscheinungsbild eines Vulkans beeinflussen, sind der Schlotquerschnitt und die wiederum von der Viskosität abhängige Austrittsgeschwindigkeit der Schmelze.

Der Silikatgehalt ist eine wesentliche Größe für die Viskosität des Magmas. Magmen mit hohem Gehalt an SiO_2 („Kieselsäure") sind infolge der langen Silikatketten viskoser als Magmen mit niedrigerem SiO_2-Gehalt. Nach einer historischen Definition wurde dementsprechend in „saure" und „basische" Magmen unterschieden, wobei es einen fließenden Übergang zwischen diesen beiden Gruppen und folglich beliebig viele Übergangsformen gibt [1]. Die Unterschiede im Magma tragen somit wesentlich zum Charakter der Vulkane bei: Basisches Magma ist relativ arm (etwa 50%) an SiO_2 und daher dünnflüssig und leichtbeweglich. Im flüssigen Gestein gelöste Gase können bei der Druckentlastung leicht entweichen. Typische Vertreter dieser Vulkanklasse sind die Basalt fördernden Schildvulkane auf Hawaii. Da ihre Lava aus dem Schlot verhältnismäßig ruhig ausfließt, haben die Schildvulkane ein durch flach ansteigende Bergflanken gekennzeichnetes, schildkrötenpanzerartiges Aussehen.

Steigt der Gehalt an SiO_2 im Magma auf etwa 70 %, spricht man von „sauren" Magmen. Die dazugehörigen Gesteine sind die Dazite und Rhyolite. Dieser Vulkantypus ist im Mittelmeerraum vielfach vertreten, z.B. durch die Vulkane des südlichen ägäischen Bogens (Santorini, Milos, Kos, Nisyros, Giali).

Die langen Silikatketten der sauren Vulkane verursachen ein viskoses und zähflüssiges Magma, die gelösten Gase können folglich weniger rasch

[1] H.-U. Schmincke „Vulkanismus", Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 2. Aufl., Darmstadt 2000.

entweichen als bei dünnflüssigen Magmen. Bei Eruptionen saurer Vulkane baut sich im Schlot zunächst sehr hoher Druck auf, der sich in weiterer Folge in einem explosionsartigen Ausbruch entlädt. Dabei werden mitunter gewaltige Volumina (mehrere km³) Material mit hoher Geschwindigkeit (im Schlot bis weit über 300 m/s) ausgeworfen. Das Erscheinungsbild dieser Vulkane kann je nach Vorgeschichte stark variieren: Stratovulkane mit steil ansteigenden Bergflanken sind ebenso typische Vertreter wie calderabildende Vulkane.

Die erumpierte Tephra (griech. τεφρα, „Asche", bezeichnet durch die Luft ausgeworfene vulkanische Lockerprodukte) zählt zu den pyroklastischen Gesteinen und besteht bei sauren Vulkanen hauptsächlich aus Glasmaterial, also einer unterkühlten, amorphen Silikatschmelze. Je nach Eruptionszentrum enthält die Schmelze daneben auch einen mehr oder weniger ausgeprägten Anteil an Kristalliten, also kristallinen Einschlüssen (porphyrische Einsprenglinge) in der Glasmatrix, die beim Abkühlen des aufsteigenden Magmas gebildet werden.

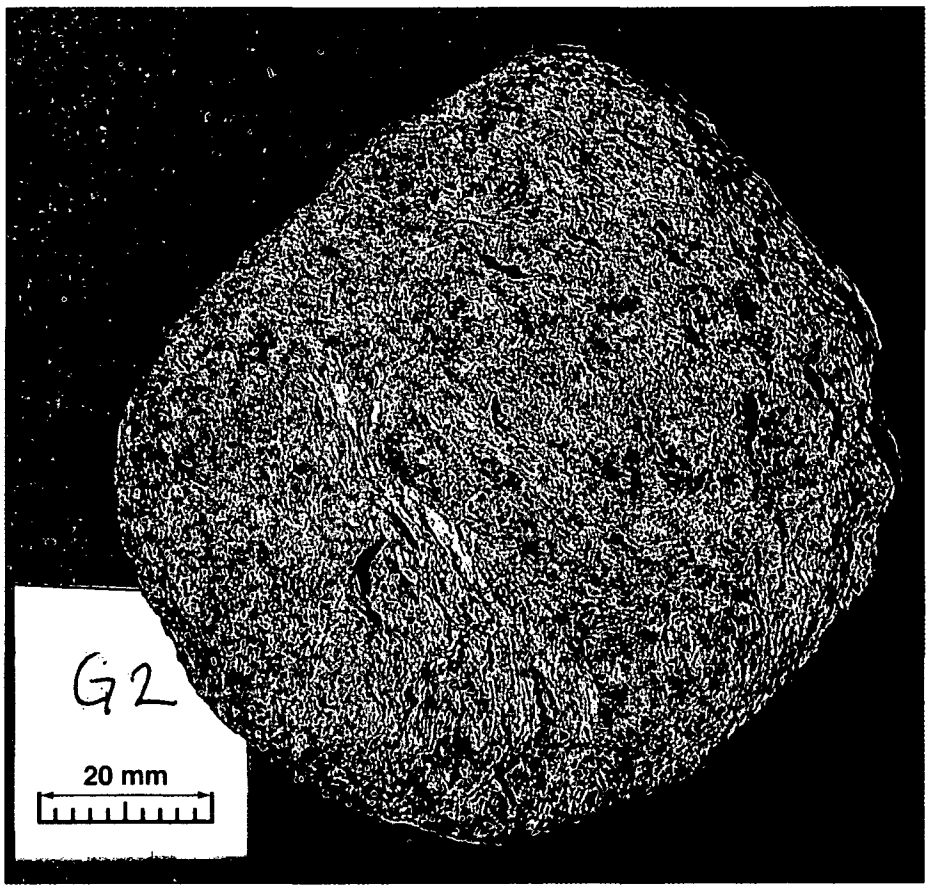


Abbildung 1: Beispiel für einen Bimsstein. Dieser wurde in der archäologischen Ausgrabung von Tel Megadim (Israel) gefunden und konnte mittels „chemischen Fingerabdrucks" dem Mt. Pelato auf Lipari (Italien) zugeordnet werden.

Der Kristall-Anteil kann beträchtlich variieren: Die rhyolitischen Eruptionsprodukte von z.B. Giali oder Lipari (Mt. Pelato) bestehen aus kristallarmen vulkanischem Glas, wobei die Größe der einzelnen Porphyroblasten in der Glasmatrix 1/10 mm kaum übersteigt. Die Pyroklastika des Kos Plateau Tuffs haben hingegen einen sehr hohen Anteil von Kristallen, deren Durchmesser häufig bis in den Zentimeter-Bereich reicht. Das äußere Erscheinungsbild wird also bereits durch den Kristallanteil stark geprägt.
Typische kristalline Einsprenglinge oder Phänokristalle in der Glasmatrix sind z.B. Quarz, Feldspat (Sanidin und Plagioklas), Pyroxen, Biotit und verschiedene Erzminerale.

Je nach ihrer Korngröße wird Tephra in drei Kategorien eingeteilt: Bomben und Blöcke (>64 mm), Lapilli (2-64 mm) und Asche (<2 mm).
Wird zähflüssiges Material mit einem hohen Anteil an gelösten Gasen ausgeworfen, entsteht infolge der Ausgasung bei der Druckentlastung Bimsstein. Es handelt sich dabei um aufgeschäumtes, erstarrtes Glas, das sich wegen des hohen Porenvolumens (> 50 %) durch besonders niedrige Dichte (ρ = ca. 0,3 g/cm^3) auszeichnet.
Vulkanische Asche ist kein Verbrennungsrückstand, es handelt sich vielmehr um glasdominierte Partikel. Sie können bei der Eruption in bis zu 40 km Höhe (in Ausnahmefällen sogar darüber hinaus), also bis weit in die Stratosphäre, geschleudert werden, wo sie sich für beachtliche Zeit halten. Die feinsten Anteile vulkanischer Aschen bestehen aus dünnen Glashäutchen, die wie Schirmchen oder „fragmentierte Seifenblasen" (siehe Abb. 2) rund um den Globus vertragen und letztlich überall am Boden verteilt werden.

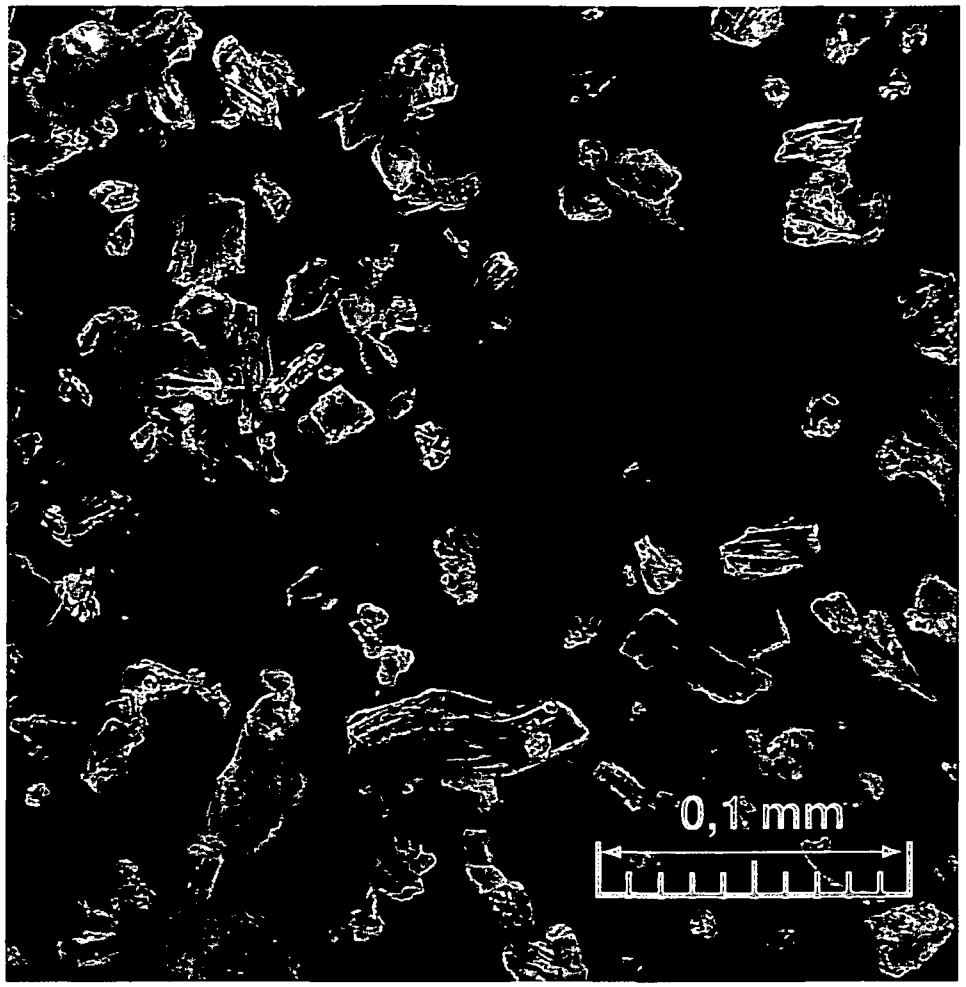


Abbildung 2: Vulkanische Glaspartikel. Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften.

Exkurs: Die Stratosphäre
Das Wort stammt von lat. „stratum" (Decke) und griech. „sphaira" (Kugel). Gemeint ist jener Teil der Atmosphäre zwischen der Tropopause und der Stratopause. Die Tropopause, die Obergrenze der Troposphäre, liegt abhängig vom Breitengrad in 8 (Polnähe) bis 17 km (Äquatornähe) Höhe. Die Stratopause liegt in 50 km Höhe.

Die Temperatur bleibt im unteren Bereich der Stratosphäre annähernd konstant und nimmt dann mit steigender Höhe mit einem Temperaturgradienten von etwa 2,5°C/km zu. Der Grund für diese Zunahme ist die Absorption von Strahlung an Molekülen, insbesondere in der Ozonschicht.

Manche Vulkane haben einen „chemischen Fingerabdruck". Das bedeutet, daß die Eruptionsprodukte ein für den Ausbruch typisches Elementverteilungsmuster haben. Die Analyse der charakteristischen Haupt-

und Spurenelemente kann in solchen Fällen helfen, die Tephra einem Muttervulkan zuzuordnen, unabhängig davon, wo sie gefunden wurde [2, 3].

1.2. Problemstellung

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des Spezialforschungsbereiches SCIEM2000 der Österreichischen Akademie der Wissenschaften mit Unterstützung des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (FWF). SCIEM2000 steht für „The Synchronization of Civilizations in the Eastern Mediterranean in the 2nd Millenium BC". Das hier bearbeitete Teilprojekt trägt den Namen „Thera Ashes".

Ziel des fächerübergreifenden Spezialforschungsbereiches, in dem archäologische und naturwissenschaftliche Forschung vereint werden, ist es, die Eruption des Vulkans Santorini (Thera) [4, 5] im spätminoischen Zeitalter (mittlere Bronzezeit) zeitlich zu fixieren [6]. Da Vulkanausbrüche kurz andauernde Ereignisse sind, die ihre Spuren durch Aschenlagen selbst in größerer Entfernung finden lassen, können sie als Zeitmarker helfen, die einzelnen Kulturen und Zivilisationen aus jener Epoche zu synchronisieren [7, 8].

Im ewigen Eis der Arktis, Antarktis, Grönlands oder mächtiger Gletscher können vulkanische Aschepartikel gefunden werden, die sich gemeinsam mit anderen kleinsten Feststoffen (z.B. Pollen oder aus Wüsten verfrachtete Tonmineralien) mit Schnee niederschlagen. Durch weiteren Schneefall werden die Partikel bedeckt und bilden über Jahre hinweg Schichten. Mit Hilfe von Eisbohrkernuntersuchungen läßt sich das Alter der Schichten über die Zahl der

---

[2] M. Bichler, H. Egger, A. Preisinger, D. Ritter, P. Stastny (1997) „NAA of the "Minoan pumice" at Thera and comparison to alluvial pumice deposits in the Eastern Mediterranean region" J. Radioanal. Nucl. Chem. 226, 7-14.

[3] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.

[4] W. L. Friedrich „Fire in the Sea" Cambridge University Press 2000.

[5] T.H. Druitt, L. Edwards, R.M. Mellors, D.M. Pyle, R.S.J. Sparks, M. Lanphere, M. Davies, B. Barriero „Santorini Volcano" The Geological Society, London 1999.

[6] S. W. Manning „A test of time" Oxbow Books, Oxford 1999.

[7] M. Bietak, D. Kleinsgütl (2000) „The Synchronization of Civilizations in the Eastern Mediterrenean in the 2nd Millenium BC" Proceedings of the First International Congress on the Archaeology of the Ancient Near East, Rome May 18th-23rd 1998.

[8] M. Bietak (2004) „Book review: Manning, W.: A Test of Time" Biblioteca Orientalis LXI N° 1-2.

Jahresringe bestimmen, die durch die typischen (Schnee-) Niederschlagsmengen der einzelnen Jahreszeiten entstanden sind. Die Schichten werden über den jahreszeitlichen Wechsel eines charakteristischen Isotopenverhältnisses, den $\delta^{18}O$ - Wert, identifiziert. Wegen der höheren Temperaturen wird im Sommer mehr ^{18}O in Form von $H_2{}^{18}O$ verdampft als im Winter. Durch massenspektrometrische Analyse kann das jahreszeitlich oszillierende Isotopenverhältnis von ^{16}O:^{17}O:^{18}O im Eis des Bohrkerns bestimmt werden [9].

Bei einem Vulkanausbruch werden neben festem Material auch große Mengen Gase freigesetzt, unter anderem auch SO_2, das in der Atmosphäre zu SO_3 oxidiert wird und sich mit dem Schnee in Form von Schwefelsäure niederschlägt. Bei Leitfähigkeitsmessung am Eisbohrkern führt die erhöhte Schwefelsäurekonzentration zu einem „Säurepeak", der für die Rückstände von vulkanischen Ereignissen typisch ist. Mit dieser Information kann jedoch nicht von Ausbruch zu Ausbruch unterschieden werden, da die Schwefelsäureanreicherung nur ein allgemeines Merkmal vulkanischer Aktivität ist. In weiterer Folge werden dem Bohrkern daher vulkanische Glaspartikel entnommen, deren chemische Analyse zur Identifizierung des Muttervulkans und somit zur Datierung des Ausbruchs führen soll. Die Entnahme der Feststoffe erfolgt durch Aufschmelzen eines Teils des Eisbohrkerns (Rest wird archiviert) und anschließende Filtration.

[9] G.A. Zielinski, P.A. Mayewski, L.D. Meeker, S. Withlow, M.S. Twickler, M. Morrison, D.A. Meese, A.J. Gow, R.B. Alley (1994) „Record of volcanism since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland ice core and implications for the volcano-climate system", Science 264, 948-952.

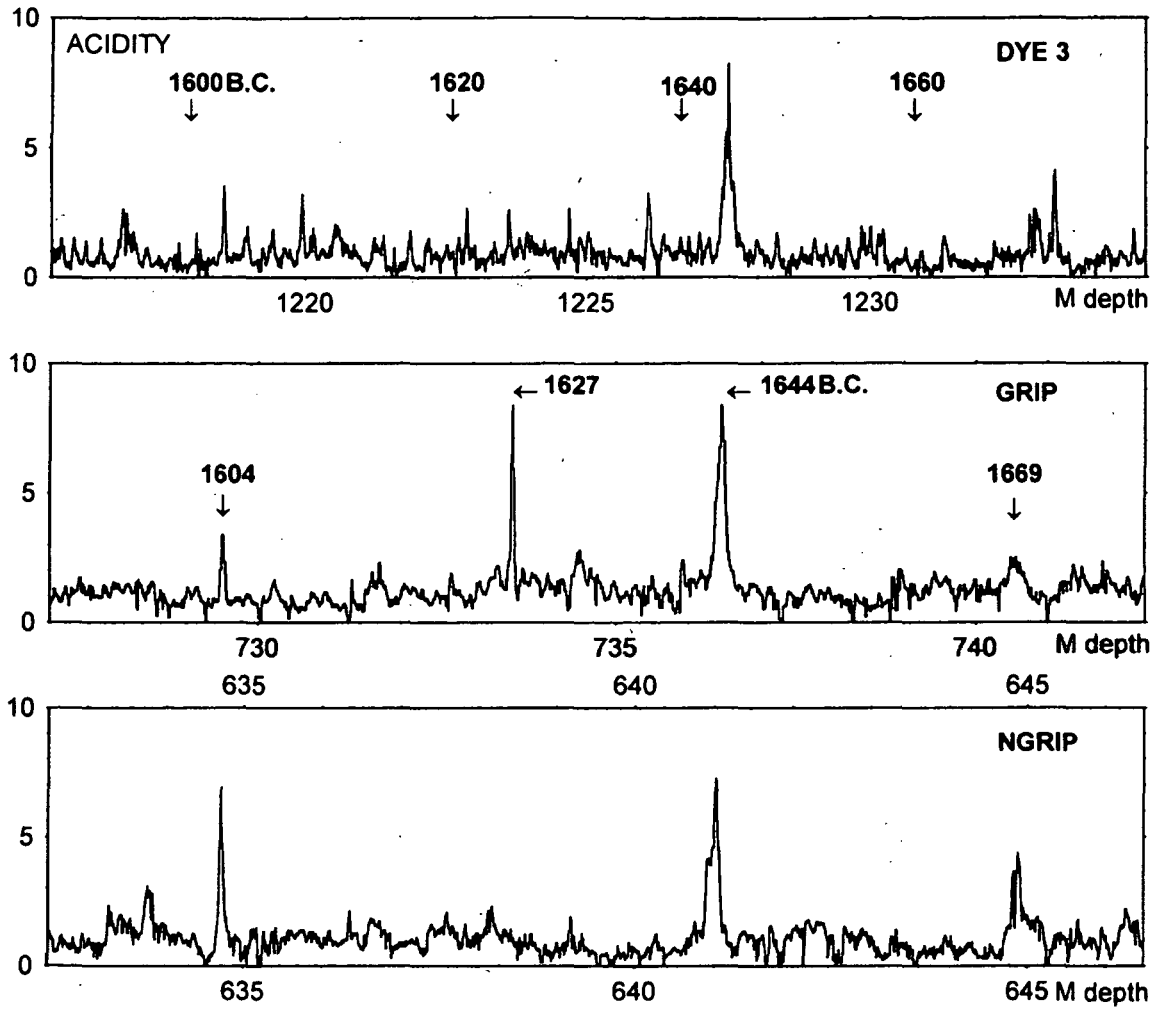


Abbildung 3: Säuresignale in den drei Eisbohrkernen DYE 3 (Südgrönland), GRIP (Zentralgrönland) und NorthGRIP (315 km Nordwestlich von GRIP). Quelle: C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001) Proceedings of the SCIEM2000 – EuroConference, Haindorf.

Die Untersuchung von Eisbohrkernen gilt als vielversprechende Methode zur Datierung von Vulkanausbrüchen, indem die Aschepartikel im Eisbohrkern chemisch analysiert und mittels Fingerabdruck mit einem Vulkan korreliert werden. Die Zahl der Partikel im Eisbohrkern hängt in erster Linie von der Menge der erumpierten Asche ab. In weiterer Folge hängt die Partikelanzahl von der Höhe der Eruptionssäule und von der geographischen Breite des Vulkans ab. Bei weit entfernt gelegenen Vulkanen ist mit einer geringeren Partikelanzahl zu rechnen. Die geographische Breite schlägt sich auch im Abstand von Säuresignal und Partikelschicht nieder: Sie bestimmt, um wieviel länger die Schwefelsäurewolke zum Niederschlag auf dem Eisfeld benötigt. Die Partikel, die jenen Schichten entnommen wurden, die von Hammer et al. dem

minoischen Santorini-Ausbruch zugeordnet wurden, wiesen den typischen Abstand für eine nördlich 30° N stattgefundene Eruption auf [10, 11, 12, 13].

Da Tephra häufig weite Strecken in der Stratosphäre zurücklegt, bevor sie auf einem Eisfeld sedimentiert, ist sie für etwaige chemische Reaktionen anfällig, z.B. für die Adsorption von in der Stratosphäre vorkommenden Verbindungen. Eine derartige Reaktion kann zu einer Veränderung in der elementaren Zusammensetzung der Asche führen. Dadurch verliert die Methode der Zuordnung der Tephra zum Muttervulkan über den Fingerabdruck an Zuverlässigkeit.

Zusätzlich kann man die im Eisbohrkern gefundenen vereinzelten Glaspartikel nicht mit einer Gesamtgesteins-Analysenmethode wie der Instrumentellen Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) untersuchen, sondern muß sich einer Single-Shard-Analysenmethode, insbesondere SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) oder LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) bedienen. Ein Nachteil der erstgenannten Methode ist, daß sie in erster Linie die Oberfläche analysiert und die Ergebnisse durch etwaige oberflächliche Verunreinigungen verfälscht werden können. Hinzu kommt, daß bislang nicht ausreichend geklärt wurde, ob einzelne Glaspartikel repräsentativ für die durchschnittliche Tephrazusammensetzung sind, um eine Identifizierung der Eruption zu ermöglichen.

Eine distanzabhängige Veränderung der (oberflächlichen) Zusammensetzung der vulkanischen Partikel würde somit eine Identifizierung der Tephra über den chemischen Fingerabdruck nicht mehr ohne kritische Betrachtung erlauben oder sie womöglich gänzlich ausschließen.

---

[10] C.U. Hammer, H.B. Clausen, W.L. Friedrich H. Tauber (1987) „The Minoan eruption of Santorini in Greece dated to 1645 BC?" Nature 328, 517-519.

[11] H.B. Clausen, C.U. Hammer, C.S. Hvidberg, D. Dahl-Jensen, J.P. Steffensen (1997) „A comparison of the volcanic records over the past 4000 years from the Greenland Ice Core Project and Dye 3 Greenland ice cores" J. Geophys. Res. 102, 26707-26723.

[12] C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, H.B. Clausen (2001) „Recent Ice core analyses strengthen the arguments for a mid 17th century BC eruption of Thera" Abstract EUROconference SCIEM 2000, Haindorf 2.-6.5.2001.

[13] C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2003) „Thera eruption date 1645 BC confirmed by new ice core data?" Proceedings EUROconference SCIEM 2000, 87-94.

Die hier bearbeitete Frage für den Spezialforschungsbereich SCIEM2000 ist daher, ob chemischen Reaktionen an Tephra in der Stratosphäre stattfinden und ob sich die damit erzeugten Veränderungen in der Zusammensetzung der vulkanischen Partikel auf die Korrelierbarkeit der Tephra zum Muttervulkan auswirken.

1.3. Gravitative Separation

Die augenscheinlichste Veränderung an vulkanischem Auswurfmaterial mit steigender Distanz zum Vulkan ist, daß große Auswurfstücke bzw. Aschepartikel weniger weit verfrachtet werden als kleine.
Hinzu kommt, daß der Kristallgehalt in den Glaspartikeln mit größer werdender Entfernung zum Vulkan geringer wird. Kristalle haben eine deutlich höhere Dichte als das umgebende Glas, es kommt somit zu einer gravitativen Separation. Feine, kristallfreie Glaspartikel können sich länger in der Stratosphäre halten und werden dementsprechend an entlegenere Orte transportiert. Die Zusammensetzung der kristallfreien Teilchen unterscheidet sich deutlich von der Zusammensetzung der kristallhaltigen Tephra. Kristalle reichern nämlich je nach Mineral einzelne Elemente (z.B. Eisen, Cobalt, Scandium, Chrom und Arsen) an, während das umliegende Glas an jenen Ionen verarmt.
Beispiele für die Anreicherung von Elementen in Kristallen sind:
Magnetit Fe_3O_4
Titanomagnetit Fe_2TiO_4
Apatit $Ca_5(OH,F)(PO_4)_3$ (reichert insbesondere die dreiwertigen Seltenen Erden an)
Feldspat und Plagioklas $(Na,K,Ca,Ba)\ (Al,Si)_4O_8$ (reichern auch Sr und Ba an)
Pyroxen $(Na,Li,Mg,Ca,Mn,Fe,Ti,Al)_2Si_2O_6$
Biotit $K\ (Mg,Fe)_{2\text{-}3}\ [(Si,\ Al)_4O_{10}]\ (OH,F)_2$

Diese Herstellung einer kristallfreien Glasfraktion analog der gravitativen Separation kann im Labor simuliert werden [14, 15, 16, 17, 18]. Dabei werden die

[14] P. Schmid, C. Peltz, V.M.F. Hammer, E. Halwax, T. Ntaflos, P. Nagl, M. Bichler (2000) „Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INAA, XRF and EPMA" Mikrochimica Acta 133, 143-149.

feinsten Fraktionen von vorsichtig zerklopften Bimssteinen von einem N_2-Gasstrom in einer sich drehenden Röhre davongetragen, während die gröberen und kristallinen Anteile zurückbleiben. Diese Methode simuliert im Wesentlichen die natürlich stattfindende gravitative Separation. Das dabei erhaltene, weitgehend kristallitfreie Glaspulver unterscheidet sich in der Zusammensetzung deutlich von der kristallhaltigen Tephra, da die in den Kristalliten enthaltenen Elemente (insbesondere Sc, Cr, Fe, Co) stark abgereichert werden.

Eine alternative Methode zur Trennung des kristallinen Anteils von der Glasfraktion ist die Verwendung von Magnetscheidern: Glas ist diamagnetisch, während Kristalle in den meisten Fällen zumindest schwach paramagnetische Eigenschaften haben. Kristallite und mit kristallinen Einsprenglingen verwachsene Glaspartikel können folglich von starken Magneten zurückgehalten und von der reinen Glasfraktion getrennt werden.

1.4. Bariumproblematik

Die Arbeiten von Claus U. Hammer et al. an Glaspartikeln aus dem GRIP Grönlandeisbohrkern [19, 20] haben für Aufsehen gesorgt, da sie den „Minoischen" Ausbruch von Santorini ziemlich genau (1645 ± 4 v. Chr.) zu datieren schienen. Allerdings wurde Kritik laut, da die Konzentrationen von Barium und Strontium im Vergleich mit bisherigen Glas- und Bimssteinanalysen des Oberen Bimsstein („Bo"), also der bei der Minoischen Eruption ausgeworfene und auf Santorini abgelagerte Bimsstein, abweichen, siehe Abb. 4 und Tabelle 1.

---

[15] S. Saminger, C. Peltz, M. Bichler (2000) „South Aegean volcanic glass - separation and analysis by INAA and EPMA" J. Radioanal. Nucl. Chem. 245, 375-383.

[16] M. Bichler, C. Peltz, S. Saminger, M. Exler (2002) „Aegean tephra - an analytical approach to a controversy about chronology" Egypt and the Levant 12, 55-70.

[17] P. Schmid „Separation und vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse kristallitfreier Glasfraktionen aus natürlichen Bimssteinvorkommen" Diplomarbeit, TU Wien 1999.

[18] S. Saminger „Charakterisierung vulkanischer Glasaschen mittels vergleichender Neutronenaktivierungsanalyse und Elektronenstrahlmikrosondenanalyse" Diplomarbeit, TU Wien 2000.

[19] C.U. Hammer, H.B. Clausen, W.L. Friedrich H. Tauber (1987) „The Minoan eruption of Santorini in Greece dated to 1645 BC?" Nature 328, 517-519.

[20] C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, H.B. Clausen (2001) „Recent Ice core analyses strengthen the arguments for a mid 17th century BC eruption of Thera" Abstract EUROconference SCIEM 2000, Haindorf 2.-6.5.2001.

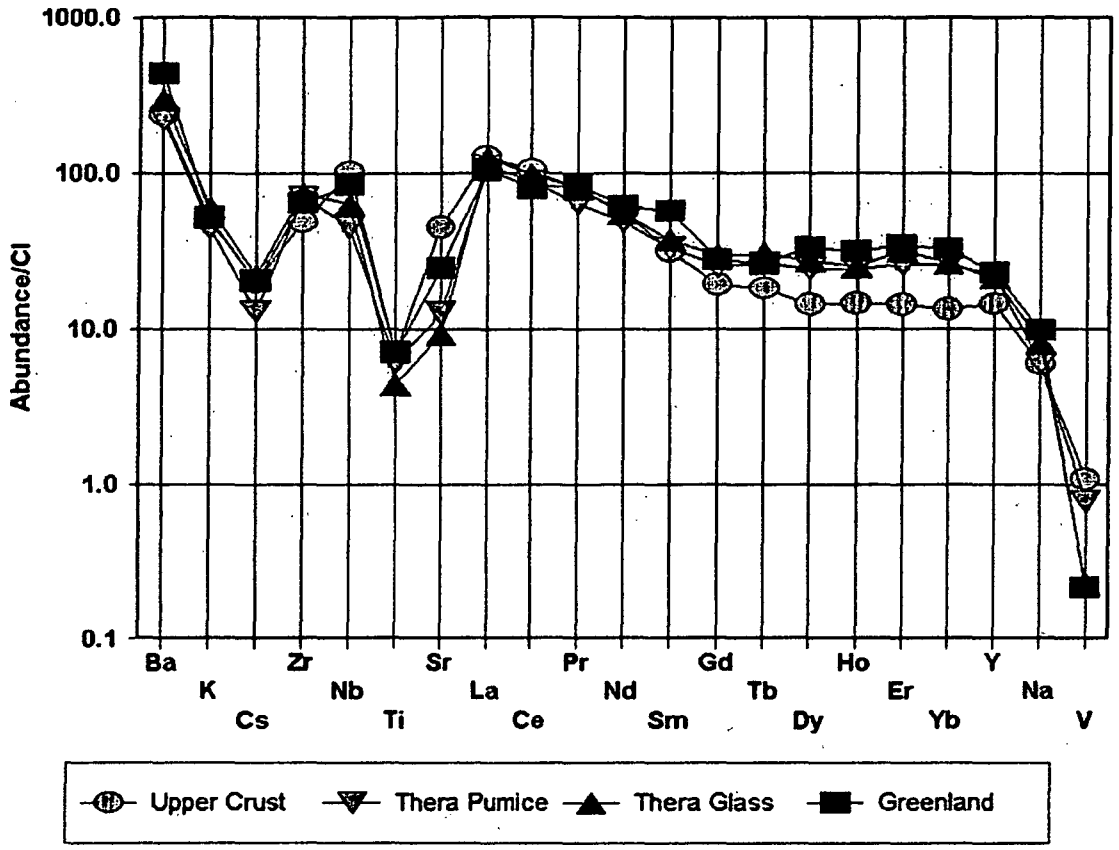


Abbildung 4: Pattern von ausgewählten Elementen von vulkanischen Partikeln des Dye 3 - Eisbohrkerns, verglichen mit der Durchschnittskonzentration der oberen Kruste, der Gesamtgesteinszusammensetzung des minoischen Bimssteins, sowie der Zusammensetzung der Glasfraktion des BO. Quelle: C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001) Proceedings of the SCIEM2000 - EuroConference, Haindorf.

Eine derartige Darstellung - normiert auf die CI-Chondritenkonzentration [21] - beschönigt die erhaltenen Ergebnisse und ist für einen Vergleich der chemischen Fingerabdrücke ungeeignet. Diese Darstellung dehnt das Diagramm auf vier Größenordnungen, was einen seriösen Vergleich der Werte nicht mehr zuläßt.

Die Angabe der Durchschnittskonzentrationen der oberen Erdkruste im Diagramm ist nicht nur inhaltlich irrelevant, sondern täuscht eine Korrelation der präsentierten Analysenergebnisse der Eisbohrkerntephra mit dem für den oberen Bimsstein von Santorini typischen chemischen Fingerabdruck vor.

[21] E. Anders, M. Grevesse (1989) „Abundances of the elements: Meteoritic and solar" Geochim. Cosmochim. Acta 53, 197-214.

Eine zweckmäßige Darstellung dieser Werte ist in Abb. 5 zu finden. Durch die Normierung auf die Konzentrationen der Elemente im oberen Bimsstein (in diesem Fall die von Hammer et al. angegebenen SIMS-Analysendaten) kann die Skalierung auf zwei Größenordnungen reduziert werden. Auf diese Art und Weise können relevante Konzentrationsunterschiede auf den ersten Blick ausgemacht werden:

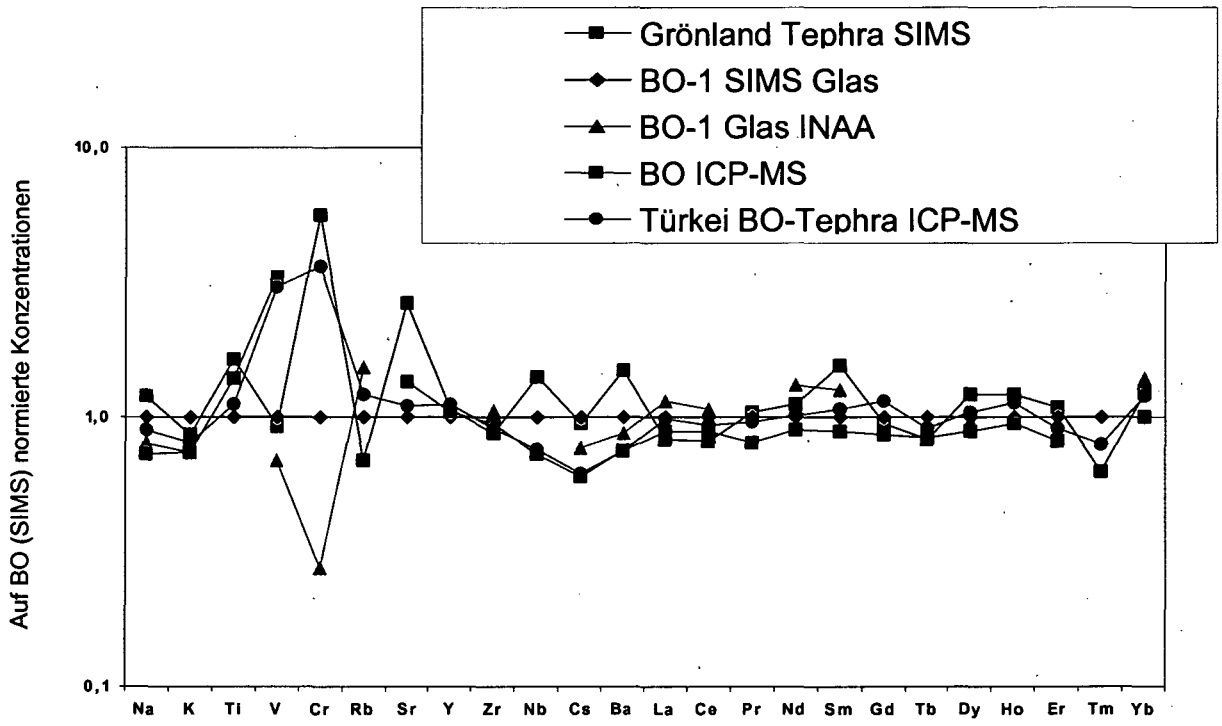


Abbildung 5: Darstellung der von Hammer et al. verwendeten Daten, normiert auf die Ergebnisse der SIMS-Analyse des BO-1 Glas. Die Strontium-Werte der INAA von BO-1 sind Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Alle anderen Werte stammen von Hammer et al. (Fußnote 20) bzw. den darin zitierten Stellen.

Insbesondere die von Hammer gefundenen Werte der Elemente Barium und Strontium sind zu hoch (siehe auch Tabelle 1). Die Identifizierung der Tephrapartikel als von Santorini stammend, wurde daher angezweifelt [22, 23].

[22] N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, S.J. Preece, W.J. Eastwood, W.T. Perkins (2004) „Identification of Aniakchak (Alaska) tephra in Greenland ice core challenges the 1645 BC date for Minoan eruption of Santorini" Geochem. Geophys. Geosyst. 5 (3), Q03005, doi: 10.1029/2003GC000672.
[23] N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins, S.J. Preece (2004) „The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems" Appl. Geochem. 19, 289-322.

Element	Grönland 1340-7 Glas (SIMS) [24]	Santorini Bo-1 Bims, Mittelwert (INAA)	Santorini Bo-1 Glas (SIMS) [25]	Santorini Bo-1 Glas (INAA) [26]	Santorini Bo-Bims ("C1") ICP-MS[27]	Santorini Bo-Asche aus türk. Seesedim., Mittelwert (ICP-MS)[28]	Meer-wasser Nord-atlantik [29]
Sr	190	61 [30]	72	-	98	79,3	6,05
Ba	1020	552 [31]	690	614	520	516	0,0133

Tabelle 1: Barium- und Strontiumwerte aus den Analysen der Eisbohrkerntephra, des oberen Bimssteins (mittels SIMS, INAA und ICP-MS), der Glasfraktion des oberen Bimssteins (mittels INAA und SIMS), von Bo-Asche aus der Türkei (ICP-MS), sowie die Konzentrationen der beiden Ionen im Meerwasser. Alle Angaben in mg/kg.

Hammer et al. führen die (für BO) zu hohen Barium- und Strontiumkonzentrationen darauf zurück, daß möglicherweise Ba^{2+} und Sr^{2+}-Ionen des Meerwassers an der Glasoberfläche adsorbiert wurden und somit die Ergebnisse verfälscht haben könnten:

> „The glasses from the ice and from the Thera pumice compare very well, except for Ba and Sr which are overabundant in the glass from the ice (contribution from sea water?). Minor discrepancies exist in the contents of Ti and Cr (not shown) which is possibly due to extremely heterogenous distribution of Ti in the glass and the high Cr content of the filter. All other data agree within the error brackets. Comparison to the abundances in the bulk pumice from Thera reveals a similar fit, except for Ba, Sr and V. The former two could be the result of sea water contamination, the latter could be due to the presence of V-

[24] C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001), „Recent Ice core analyses strengthen the arguments for a mid 17th century BC eruption of Thera" Abstract EUROconference SCIEM 2000, Haindorf 2.-6.5.2001.
[25] siehe Fußnote 24.
[26] P. Schmid, C. Peltz, V.M.F. Hammer, E. Halwax, T. Ntaflos, P. Nagl, M. Bichler (2000) „Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INAA, XRF and EPMA" Mikrochim. Acta 133, 143-149.
[27] C.J. Vitaliano, S.R. Taylor, M.D. Norman, M.T. McCulloch, I.A. Nicholls (1990) „Ash Layers of the Thera volcanic Series: Stratigraphy, Petrology, and Geochemistry" in: D.A. Hardy, J. Keller, V.P. Galanopoulos, N.C. Flemming, T.H. Druitt (eds.) „Thera and the Aegean World III", 53-78, Vol. 2, London 1990.
[28] W.J. Eastwood, N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins, H.F. Lamb, N. Roberts (1999) „Geochemistry of Santorini Tephra in Lake Sediments from Southwest Turkey" Glob. Plan. Change 21, 17-29.
[29] Mittelwerte aus: N.R. Andersen, D.N. Hume (1968) „Determination of Strontium and Barium in Sea Water" Anal. Chim. Acta 40, 207-220.
[30] Ergebnisse der vorliegenden Arbeit.
[31] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumice for the classification of archaeological findings" J. Radioanal. Nuclear Chem. 242, 361-377.

bearing phases (pyroxene and oxides) in the pumice. Comparison to the average upper continental crust reveals major differences in the abundances of the HREE, a consequence of the derivation of the Thera magma from the upper mantle wedge, rather than from subducted crust, a feature that is not very common [...]."

C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001), „Recent Ice core analyses strengthen the arguments for a mid 17th century BC eruption of Thera" Abstract EUROconference SCIEM 2000, Haindorf 2.-6.5.2001, S. 91.

Die Ionenkonzentration im Meerwasser ist stark vom Ort und v.a. der Tiefe abhängig. Das Meerwasser des Nordatlantiks hat Strontiumkonzentrationen im Bereich von 5,77 - 6,22 ppm und Bariumgehalte zwischen 0,2 und 82,9 ppb [32]. Die Eisbohrkernpartikel könnten zwar mit Meerwasseraerosolen in der Atmosphäre oder während der Eruption mit nachströmendem Meerwasser in Berührung gekommen sein, wegen der geringen Barium (und Strontium)-Konzentrationen im Meerwasser müßte Ba^{2+} jedoch überragende Adsorptionseigenschaften zeigen, um sich an den Glaspartikeln von 553 auf 1020 ppm (vgl. Tabelle 1) anzureichern. Selbiges gilt für Sr^{2+}, das sich von 61 auf 190 ppm anreichern müßte, um die Werte von Hammer et al. (2001) zu erreichen.

Die Untersuchung dieses Phänomens war ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Das Hauptaugenmerk wurde auf Barium gelegt, da das dem Barium chemisch eng verwandte Strontium aufgrund seiner problematischen kernphysikalischen Eigenschaften nur bedingt mittels Neutronenaktivierungsanalyse quantifiziert werden kann: Die Hauptgammalinie von ^{85}Sr liegt bei 513,99 keV, in unmittelbarer Nähe des Annihilationspeaks bei 511 keV. Bei geringen Strontiumkonzentrationen ist eine Trennung der beiden Peaks häufig nicht möglich.

Eine externe Verunreinigung der Glasoberfläche mit Barium scheint auf den ersten Blick ausgeschlossen: Barium gilt in der Chemie generell als schwer flüchtig. Einige Bariumverbindungen, insbesondere das $BaSO_4$ (Baryt,

[32] N.R. Andersen, D.N. Hume (1968) „Determination of Strontium and Barium in Sea Water" Anal. Chim. Acta 40, 207-220.

Schwerspat) sind Paradebeispiele für Schwerlöslichkeit, Schwerflüchtigkeit und chemische Inertheit.

Darüber hinaus, daß viele Bariumverbindungen reaktionsträge sind, gilt dasselbe auch für Glas. Glas scheint somit kein geeigneter Partner für eine Adsorptionsreaktion zu sein. Dennoch darf nicht außer Acht gelassen werden, daß die – oft nur wenige µm großen – Glaspartikel eine sehr große spezifische Oberfläche haben. Die Ionen an der Oberfläche des Glases besitzen eine gewisse Mobilität; es kann daher zu Ionenaustausch- und Adsorptionsreaktionen kommen. Das wird beispielsweise durch die bekannte Fruchtbarkeit von vulkanischen Böden belegt: Dieser Effekt beruht auf der Freisetzung von für Pflanzen essentiellen Elementen aus der Glasmatrix aus dem erumpierten Material.
Ein weiteres Beispiel für die Mobilität der Ionen in der Glasoberfläche ist die Tatsache, daß EDTA-Lösungen nicht für längere Zeit in Glasgefäßen aufbewahrt werden dürfen, da sie Calciumionen aus dem Glas lösen. Glas ist also bei weitem nicht so reaktionsträge wie häufig angenommen wird.

Im Verlauf der Arbeit soll dargestellt werden, welche Reaktionen an Glas stattfinden, die zu den beobachteten Konzentrationsabweichungen der Partikel im Eisbohrkern geführt haben könnten.

2. Experimenteller Teil

2.1. Methodik

Für die vorliegende Arbeit wurden folgende Analysenmethoden verwendet: Mikroskopie, Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse (INAA) und Thermogravimetrie (TG).

2.1.1. Mikroskopie

Für die optischen Untersuchungen des Probenmaterials wurden zwei Mikroskope verwendet:

a) ZEISS Stereomikroskop STEMI SV 8 mit bis zu 128-facher Vergrößerung für überblicksartige Untersuchungen.
b) ZEISS Axiolab Polarisationsmikroskop mit bis zu 1000-facher Vergrößerung, für detailliertere Untersuchungen. Dieses Mikroskop eignet sich hervorragend zur Untersuchung vulkanischer Asche, da der Polarisationsfilter eine Unterscheidung zwischen kristallinem Material und amorphen Glaspartikeln erlaubt. Dieses Mikroskop kann sowohl im Auflicht- als auch im Durchlichtmodus verwendet werden.

2.1.2. Instrumentelle Neutronenaktivierungsanalyse

Die Neutronenaktivierungsanalyse (NAA) gilt als wichtigste radiochemische Analysenmethode. 1936 untersuchten Georg Hevesy und Hilde Levi [33] die Auswirkungen der Neutronenbestrahlung von Lanthanoiden und erkannten die Neutronenbestrahlung als Möglichkeit zur Bestimmung von Elementkonzentrationen. Das Prinzip der NAA beruht darauf, daß die Aktivität eines Radionuklids, das durch eine Kernreaktion erzeugt wird, ein Maß für die in der Probe vorhandene Menge des Ausgangselements ist.

[33] G. Hevesy, H. Levi (1936) „Action of slow neutrons on rare earth elements", Nature 137, 185.

2.1.2.1. Kernphysikalische Grundlagen

Zerfallsarten und Strahlung

Ionisierende Strahlung ist ein Begleiteffekt des radioaktiven Zerfalls, einer Elementumwandlung, bei der sich ein instabiler Kern in einen stabilen umwandelt oder sich zumindest einem stabilen Kern annähert.

Alphastrahlung

Alphastrahlung tritt insbesondere bei schweren Kernen (Transbleinuklide) auf. Es handelt sich um eine Teilchenstrahlung, wobei der Kern einen Heliumkern (α-Teilchen) emittiert. Die Massenzahl des Nuklids verringert sich um 4, die Ordnungszahl um 2.

$${}^{A}_{Z}X_{N} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y_{N-2} + {}^{4}_{2}\alpha$$

α-Teilchen haben eine geringe Reichweite (höchstens einige cm) und hohe Energie (MeV-Bereich). Das Spektrum eines α-Strahlers ist durch diskrete, elementspezifische Energien gekennzeichnet.

Natürliche Alphastrahler tragen mit zur Wärmebilanz des Erdinneren bei.

Betastrahlung

Betastrahlung ist wie die Alphastrahlung eine Korpuskularstrahlung, bei der Elektronen oder Positronen emittiert werden. In beiden Fällen zeigt das Energiespektrum keine Linien wie ein α- oder γ-Spektrum, sondern eine kontinuierliche Energieverteilung, wobei die charakteristische Energie die Maximalenergie ist. Das Entstehen eines kontinuierlichen Spektrums beruht darauf, daß die freiwerdende Energie zwischen Elektron (bzw. Positron) und Antineutrino (bzw. Neutrino) aufgeteilt wird.

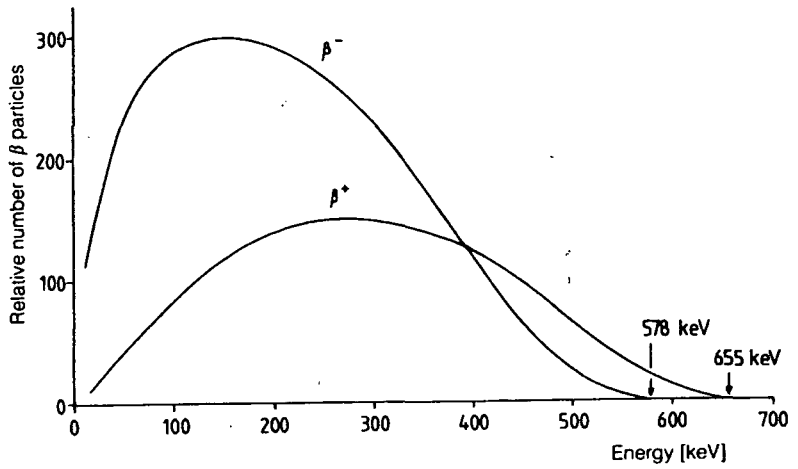


Abbildung 6: Energiespektrum der β^- - und β^+ - Teilchen von ^{64}Cu. Quelle: K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley VCH, Berlin 2001.

Man unterscheidet in β^- - und β^+ - Strahlung:

a) Beta – Minus – Strahlung

Beim β^--Zerfall wandelt sich ein Neutron in ein Proton um, dabei werden ein Elektron (e^-) und ein Antineutrino ($\bar{\upsilon}$) emittiert. Elektron, Proton und Neutron besitzen jeweils die Spinquantenzahl I = ½. Damit bei der Umwandlung von einem Neutron in ein Proton das Gesetz der Erhaltung der Spinquantenzahlen nicht verletzt wird, tritt ein Teilchen mit der Spinquantenzahl I = -½ auf, nämlich das genannte Antineutrino.

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\upsilon}$$

Beim β^--Zerfall (Negatronenzerfall) bleibt die Massenzahl des Tochternuklids konstant, die Ordnungszahl nimmt um 1 zu.

$$^{A}_{Z}X_N \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y_N + e^- + \bar{\upsilon}$$

Bei der Aktivierung von Kernen in einer (n,γ)-Reaktion (Einfang eines Neutrons unter Emission von spontaner γ-Strahlung), wie sie bei der NAA im Zuge dieser Arbeit angewendet wurde, werden in der Regel β^- - Strahler erzeugt, nur in Ausnahmefällen entstehen β^+ - Strahler.

b) Beta – Plus – Strahlung

Beim β^+ - Zerfall wird ein Proton in ein Neutron umgewandelt und ein Positron (e^+) sowie ein Neutrino (ν) emittiert.

$$p \rightarrow n + e^{+} + \upsilon$$

Die Massenzahl bleibt konstant, die Ordnungszahl nimmt um 1 ab.

$$^{A}_{Z}X_{N} \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y_{N+1} + e^{+} + \upsilon$$

Unabhängig davon, ob der jeweilige β^{+} - Zerfall von Gammastrahlung begleitet wird oder nicht, kommt es beim β^{+} - Zerfall immer zu Annihilations-Gammastrahlung (zwei Gammaquanten mit je 511 keV) wegen der Massevernichtung beim Auftreffen des Positrons auf ein Elektron.

Elektroneneinfang

Beim Elektroneneinfang („electron capture", ϵ) wird ein Elektron aus der k-Schale eingefangen, wodurch ein Proton in ein Neutron und ein Neutrino umgewandelt wird.

$$p + e^{-} \rightarrow n + \upsilon$$

Die freiwerdende Energie wird in der Regel als Gammastrahlung abgegeben.
Die Massenzahl bleibt beim Elektroneneinfang konstant, die Ordnungszahl nimmt um 1 ab; der Elektroneneinfang ähnelt in dieser Hinsicht formal dem β^{+}-Zerfall.

$$^{A}_{Z}X_{N} \rightarrow {}_{Z-1}^{A}Y_{N+1}$$

Isomere Gammaübergänge

Beim Übergang eines angeregten Kerns in den Grundzustand oder einen anderen angeregten Zustand werden γ-Strahlen mit charakteristischer Energie ausgesandt, ohne daß es zu einer Elementumwandlung kommt. Solche Übergänge haben ebenfalls eine Halbwertszeit. Ein typisches Beispiel für einen isomeren Gammaübergang ist das beim Zerfall des ^{137}Cs entstehende ^{137m}Ba, das sich unter Aussendung eines γ-Photons mit der Energie von 661,6 keV und einer Halbwertszeit von 2,55 min in das stabile ^{137}Ba-Isotop umwandelt.

Gammastrahlung

γ-Strahlen sind hochenergetische elektromagnetische Wellen (Photonen). Gammastrahlung ist immer nur ein begleitender Effekt einer anderen Kernreaktion, bei der γ-Strahlung für sich betrachtet ändert sich weder die

Massen- noch die Ordnungszahl, sondern nur die innere Energie des Tochterkerns.

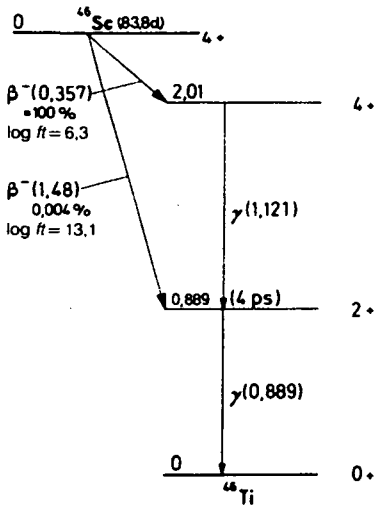


Abbildung 7: Zerfallsschema von ^{46}Sc, inkl. Beta und Gammaenergien in MeV. Quelle: K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley VCH, Berlin 2001.

Gammastrahlen sind sehr durchdringungsfähig, geeignete Abschirmungsmaterialien zeichnen sich durch hohe Dichte aus, z.B. Blei oder Schwerbeton (enthält $BaSO_4$).

γ-Photonen zeigen bei der Wechselwirkung mit Materie drei voneinander unabhängige Effekte: den Photoeffekt, den Comptoneffekt und die Paarbildung.

a) Photoeffekt

Beim Photoeffekt überträgt das Photon seine gesamte Energie auf ein Elektron und schlägt es aus der Elektronenhülle. Es kommt somit zur Ionisation. Dieser Effekt sorgt im Gammaspektrum für diskrete, nuklidspezifische Linien, die bei der Neutronenaktivierungsanalyse die qualitative und quantitative Bestimmung der Aktivität eines bestimmten Radionuklids ermöglichen.

b) Comptoneffekt (Compton-Streuung)

Beim Comptoneffekt wird nur ein Teil der Energie des Gammaphotons auf ein Elektron übertragen.

Der Comptoneffekt liefert im Gammaspektrum den kontinuierlichen Comptonhintergrund und wirkt somit für die Neutronenaktivierungsanalyse

störend. Schwach ausgeprägte Photopeaks können in einem starken Comptonrauschen verschwinden und werden in diesem Fall nicht mehr detektiert. Im Gammaspektrum wird die Compton-Kante beobachtet, die dadurch erklärt werden kann, daß die Streuung der γ-Photonen nur bis zu einem Winkel von maximal 180° erfolgen kann.

c) Paarbildung

Dieser Effekt tritt bei hochenergetischer Gammastrahlung bei Energien ab 1022 keV auf. Das γ-Quant bildet dabei in Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld in unmittelbarer Kernnähe ein e^- - e^+ - Paar, bei der das Positron nach kurzer Zeit (wenige Picosekunden) unter Emission zweier 511 keV-Photonen annihiliert.

Die Paarbildung kann im Gammaspektrum beobachtet werden, wenn Gammastrahler mit entsprechend hoher Energie gemessen werden. Beim Auftreten des Effekts im Detektorvolumen verbleibt ein 511 keV - Gammaphoton der Annihilation im Detektor, es wird folglich neben dem Photopeak auch der „single escape peak" (γ-Energie des Photons minus 511 keV) im γ-Spektrum gemessen. Wird keines der beiden Annihilationsphotonen im Detektor absorbiert, wird der „double escape peak" gemessen (γ-Energie des Photons minus 1022 keV).

2.1.2.2. Neutronenaktivierung

Die überwiegende Anzahl der bekannten stabilen Nuklide hat die Eigenschaft, in mehr oder weniger großem Ausmaß Neutronen einzufangen und sich dadurch in den meisten Fällen zu aktivieren. Das Maß dafür, wie leicht ein Kern Neutronen einfängt, ist der Wirkungsquerschnitt: Er stellt die effektive Fläche dar, die der Kern dem Neutronenstrom entgegenstellt. Die Einheit des Wirkungsquerschnitts ist das „barn" (10^{-24} cm²). Einige Nuklide, wie z.B. das ^{157}Gd haben einen größeren Wirkungsquerschnitt als der reale Querschnitt des Kerns beträgt. Der totale Wirkungsquerschnitt ist insbesondere von der Neutronenenergie abhängig.

Beim Einfang eines Neutrons in einen Kern erhält der Compoundkern neben der kinetischen Energie auch die Bindungsenergie des Neutrons (etwa 8 MeV)

und befindet sich somit im angeregten Zustand. Der aktivierte Compoundkern kehrt unter sofortiger γ-Emission in den Grundzustand zurück. Man spricht daher von (n,γ) - Reaktionen.
Für die vorliegende Arbeit wurde ausschließlich mit der Aktivierung thermischer Neutronen in einer (n,γ) - Reaktion gearbeitet. Als Neutronenquelle diente der TRIGA Mk II Reaktor des Atominstituts der Österreichischen Universitäten in Wien.

Der TRIGA Mark II Reaktor des Atominstituts

Der TRIGA Mark II Reaktor (umgangssprachlich auch oft „Praterreaktor" genannt) wurde 1962 in Betrieb genommen und läuft seit der Inbetriebnahme ca. 220 Tage im Jahr, bislang ohne längere Stillstandszeiten.
Es handelt sich um einen reinen Forschungsreaktor des Swimmingpool-Typs. Die Hauptanwendungen des Reaktors sind im Akronym TRIGA zusammengefaßt: **T**raining, **R**esearch, **I**sotope Production, **G**eneral **A**tomic. Die Typenbezeichnung „Mark" steht für „Modell". Die Erzeugerfirma *General Atomic* wählte aus verschiedenen firmenpolitischen Gründen die vom Militär benutzte Bezeichnung „Mark", die bis heute beibehalten wurde.
Der erste Reaktor der TRIGA-Reihe ist der Mark I, der unterirdisch gebaut wird und Erde als primäre Abschirmung verwendet. Er ist für Leistungen bis 1 MW konzipiert und dient der Isotopenproduktion, radiochemischen Zwecken und dem Training.
Der Mark II – Typ wird oberirdisch gebaut und ist von der Kerngeometrie dem Mark I – Typ nachempfunden. Bei Konvektionskühlung sind im Dauerbetrieb Leistungen bis 2 MW möglich, bei zusätzlicher Kühlung bis 3 MW. Der Praterreaktor wird bis 100 kW mit Konvektionskühlung betrieben, bei Leistungen darüber wird die Kühlpumpe zugeschaltet. Den TRIGA Mark II Reaktor zeichnen aus wissenschaftlicher Sicht die Strahlrohre aus, die ihn für kernphysikalische Forschung interessant machen.
Der TRIGA Mark III hat den selben Kernaufbau wie der Mark II, jedoch einen größeren Tank und ist an einer beweglichen Brücke montiert, die die Möglichkeit bietet, verschiedene Positionen einzustellen: Eine für die Strahlrohre, eine für Isotopenproduktion und Bestrahlungszwecke sowie eine,

bei der größere Objekte der Strahlung ausgesetzt und Tierversuche durchgeführt werden können.

Die ersten Reaktoren des TRIGA Typs (TRIGA Mark I) wurden 1958 in Tucson, Arizona (noch immer in Betrieb) und San Diego, California (nicht mehr in Betrieb) errichtet. Der TRIGA Mark II des Atominstituts ist einer der ältesten Reaktoren des Mark II-Typs. Wenngleich der TRIGA Mark II bereits in den 1950er Jahren entwickelt wurde, hat sich die Technologie bis heute bewährt. Das zeigt der Umstand, daß im Jahr 2005 ein baugleicher Typ (mit höherer Leistung) in Marokko in Betrieb gehen wird.

Der Reaktor des Atominstituts hat eine maximale Dauerleistung von 250 kW. Bei dieser Leistung beträgt die Brennstoff-Maximaltemperatur etwa 200°C. Die entstehende Wärme wird von entionisiertem Leichtwasser abgeführt und über einen Wärmetauscher dem mit Brunnenwasser betriebenen Sekundärkühlkreis zugeführt.

Im Reaktorkern ist für 80 zylindrische Brennelemente Platz, die neben 8 % Uran (Anreicherungsgrad 20% ^{235}U) 91 % Zr und 1 % H enthalten. Um den Abbrand auszugleichen, wird alle zwei Jahre ein frisches Brennelement eingesetzt. Ein Brennelement hat einen Durchmesser von 3,75 cm und eine Länge von 72,24 cm.

In der Mitte des Reaktorkerns befindet sich das Zentrale Bestrahlungsrohr (ZBR), in dem die höchsten Neutronenflußwerte erzielt werden (bei Maximalleistung $1 \cdot 10^{13}\ cm^{-2} \cdot s^{-1}$).

Die Regelung des Neutronenflusses erfolgt über drei Absorberelemente (Regelstab, Trimmstab, Impulsstab), die Borcarbid (nichtstöchiometrisches „B_4C", Phasenbreite von $B_{13}C_2$ bis $B_{12}C_3$) enthalten. Bor eignet sich aufgrund des hohen (n,α)-Wirkungsquerschnitts des Isotops ^{10}B besonders als Neutronen-Absorbermaterial.

Die bei der Kernspaltung erzeugten Neutronen sind sog. schnelle Neutronen, also Neutronen mit hoher Energie. Sie müssen durch Stoßreaktionen mit dem

Moderator abgebremst werden. Erst abgebremste, sog. thermische Neutronen – sie stehen im thermischen Gleichgewicht mit ihrem Moderator – sind für typische Einfangsreaktionen zum Zwecke der Neutronenaktivierungsanalyse ebenso wie zur Kernspaltung des ^{235}U geeignet.

Die Einteilung von Neutronen nach Ihrer Energie erfolgt willkürlich, man unterscheidet „schnelle", „epithermische" und „thermische" Neutronen:

Schnelle Neutronen:	> 0,1 MeV
Epithermische Neutronen:	0,4 eV – 0,1 MeV
Thermische Neutronen:	< 0,4 eV

Die typische Energie für thermische Neutronen im Reaktor ist 0,025 eV. Die in der „Karlsruher Nuklidkarte" angegebenen Neutroneneinfang-Wirkungsquerschnitte der Isotope beziehen sich auf diese Energie.

Die Moderation der Neutronen erfolgt zu etwa 99% über den in den Brennstäben enthaltenen Wasserstoff, dem Uranzirconiumhydrid (nichtstöchiometrische Verbindung, eher „Legierung" von H in Zr und U mit metallischen Eigenschaften), zu etwa 1% über Wasser, das die Brennelemente umgibt. Uranzirconiumhydrid hat die besondere Eigenschaft, bei hoher Temperatur infolge der verstärkten Teilchenbewegung schlechter zu moderieren. Diese Eigenschaft macht den Reaktor „inhärent sicher" – ein unkontrolliertes Durchgehen des Reaktors kann ausgeschlossen werden: Werden die drei Absorberstäbe aus dem Reaktorkern ausgefahren (der Impulsstab pneumatisch zum Schluß), nimmt die Zahl der Kernspaltungen und damit die Leistung schlagartig zu. Durch die gleichzeitige Temperaturerhöhung verliert das Uranzirconiumhydrid seine moderierende Eigenschaft und lässt weitere Kernspaltungen nicht mehr zu. Die Wasserstoffatome passen ihre Energie der Umgebungstemperatur an, die Neutronen bleiben im thermischen Gleichgewicht mit den H-Atomen. Da der Spaltungs-Wirkungsquerschnitt von ^{235}U mit steigender Neutronenenergie stark abnimmt, wird der Reaktor dabei unterkritisch, er schaltet sich de facto von selbst und ohne Mitwirkung von außen ab. Das beschriebene Szenario wird „Impulsbetrieb" genannt und

dauert etwa 40 ms. In dieser Zeitspanne kommt es zu einer Steigerung der Leistung und des Neutronenflusses um drei Größenordnungen.

Der Reaktor wird mit einer Sb-Be-Photoneutronenquelle gestartet. Die Funktionsweise der Quelle beruht auf dem Kernphotoeffekt: ^{124}Sb zerfällt unter Aussendung hochenergetischer Gammaphotonen (1691 keV), die in einer (γ,n)-Reaktion Neutronen aus dem ^{9}Be-Kern schlagen. Die Sb-Be-Quelle „lädt" sich bei Reaktorbetrieb wie eine Batterie auf, indem Antimon in der Reaktion $^{123}Sb(n,\gamma)^{124}Sb$ aktiviert wird.

2.1.2.3. Zerfall und Aktivierung

Die Zahl der Atomkerne eines instabilen Nuklids, die sich im Zeitintervall dt umwandeln, ist proportional der Anzahl der radioaktiven Kerne N, die zum Zeitpunkt t vorhandenen sind.

$$dN(t) = -\lambda \cdot N(t) \cdot dt$$

λ ... Proportionalitätsfaktor oder Zerfallskonstante

Durch Integration dieser Beziehung erhält man das Zerfallsgesetz:

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

N_0 ... Anzahl der zum Zeitpunkt t=0 vorhandenen Kerne

Aus dem Zerfallsgesetz kann die Halbwertszeit ($\tau_{1/2}$) berechnet werden: Das ist die Zeitspanne, in der sich die Hälfte der aktiven Kerne umsetzt.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Die Aktivität (A) ist gleich der Anzahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Kerne.

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N$$

Daraus ergibt sich analog zum Zerfallsgesetz die folgende Beziehung:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} = \lambda \cdot N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Die Einheit der Aktivität ist das Bequerel Bq [s^{-1}], die alte Einheit Curie (Ci) soll zwar nicht mehr verwendet werden, kann in der Literatur dennoch gefunden werden:

1Ci = 3,700 · 10^{10} Bq

Ein Ci entspricht etwa der Aktivität von 1 g ^{226}Ra.

Bei der Herstellung künstlicher Radionuklide im Reaktor (oder im Teilchenbeschleuniger) muß das Zerfallsgesetz berücksichtigt werden, da während der Aktivierung ein Teil der aktivierten Kerne (abhängig von der Halbwertszeit) wieder zerfällt. Weiters müssen die Zahl der in der Probe vorhandenen Targetkerne N, der Neutronenfluß Φ, die Bestrahlungsdauer *t*, sowie der Wirkungsquerschnitt σ des zu aktivierenden Nuklids berücksichtigt werden.

Die Aktivierungsgleichung lautet somit:

$$A(t) = N \cdot \sigma \cdot \Phi \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

2.1.2.4. Detektion

Die qualitative und quantitative Detektion der nuklidspezifischen Gammalinien erfolgte für diese Arbeit mit Hilfe eines 151 cm³ HPGe (High Purity Germanium) - Halbleiterdetektors der Firma Canberra (1.8 keV Auflösung beim 1332 keV ^{60}Co - Peak; 50.1% relative Ausbeute).

Sowohl der Detektor als auch die Elektronik benötigen eine gewisse Zeit, um ein Signal zu verarbeiten. In dieser Zeit können weitere Ereignisse nicht verarbeitet oder registriert werden, der Detektor hat also eine von der Zählrate abhängige „Totzeit". Um diese Totzeit zu kompensieren, hat sich eine elektronische Korrektur, das Loss Free Counting System (LFC) von Georg Westphal [34, 35] bewährt und wurde für die durchgeführten γ-Messungen in dieser Arbeit verwendet.

---

[34] G.P. Westphal (1982) „Real-time correction of counting losses in nuclear pulse spectroscopy" J. Radioanal. Nucl. Chem. 70, 387-410.

[35] G.P. Westphal, G.R. Cadek, N. Kero, T. Sauter, P.C. Thorwartl (1995) „Digital implementation of the preloaded filter pulse processor" J. Radioanal. Nucl. Chem. 193, 81-88.

2.1.2.5. Probenvorbereitung, Bestrahlung und Auswertung

Wenngleich die Neutronenaktivierungsanalyse als absolute Analysenmethode zur Anwendung kommen kann, hat es sich zur Vereinfachung der Analysendurchführung bewährt, die Elementkonzentrationen bei der NAA durch den Vergleich mit international zertifizierten Referenzmaterialen (Standards) zu quantifizieren. Auf diese Art und Weise können variable Größen wie der exakte Neutronenfluß oder die Bestrahlungsdauer ebenso vernachlässigt werden wie das Abklingen der Radionuklide während der Bestrahlung, der Bestrahlungspausen sowie nach der Entnahme aus dem Reaktor. All diese genannten Größen werden von den Standards in gleicher Weise durchlaufen und können daher ignoriert werden.

Folgende Standards wurden verwendet: CANMET reference soil SO1 („SO1"), NIST SRM 1633b Coal fly ash („CFA"), light sandy soil BCR No. 142 („LSS") und MC rhyolite GBW 07113 („GBW").

Tabelle 2 ist zu entnehmen, welche Standards zur Auswertung der einzelnen Elemente herangezogen wurden:

Element	Aktivierungs-produkt	Halb-wertszeit	γ-Energie [keV]	SO1	LSS	GBW	CFA
As	^{76}As	25,87 h	559		✓		✓
Ba	^{131}Ba	11,5 d	496		✓	✓	✓
Ce	^{141}Ce	32,5 d	145	✓	✓	✓	✓
Co	^{60}Co	5,27 a	1173	✓	✓		✓
Cr	^{51}Cr	27,7 d	320	✓	✓		✓
Cs	^{134}Cs	2,07 a	796	✓	✓	✓	✓
Eu	^{152}Eu	13,5 a	1408	✓	✓	✓	✓
Fe	^{59}Fe	44,5 d	1099	✓	✓	✓	✓
Hf	^{181}Hf	42,4 d	482	✓	✓	✓	✓
K	^{42}K	12,4 h	1525	✓	✓	✓	✓
La	^{140}La	40,3 h	1596	✓	✓	✓	✓
Lu	^{177}Lu	6,7 d	208		✓	✓	✓
Na	^{24}Na	15,0 h	2754	✓	✓	✓	✓
Nd	^{147}Nd	11,0 d	531	✓	✓	✓	✓
Rb	^{86}Rb	18,6 d	1077	✓	✓		✓
Sb	^{124}Sb	60,2 d	1691		✓		✓
Sc	^{46}Sc	83,8 d	1121	✓	✓	✓	✓
Sm	^{153}Sm	46,3 h	103	✓	✓	✓	✓
Sr	^{85}Sr	64,9 d	514	✓			✓
Ta	^{182}Ta	114,4 d	1221		✓	✓	✓
Tb	^{160}Tb	72,3 d	879		✓	✓	
Th	^{233}Pa #	27,0 d	312	✓	✓	✓	
U	^{239}Np #	56,6 h	278		✓	✓	✓
Yb	^{169}Yb	32,0 d	177	✓	✓	✓	✓
Zn	^{65}Zn	244,3 d	1116	✓	✓	✓	
Zr	^{95}Zr	64,0 d	757		✓	✓	

✓... Standards, die für die quantitative Bestimmung der entsprechenden Elemente herangezogen wurden.

... ^{233}Pa und ^{239}Np sind die β^--Zerfallsprodukte von ^{233}Th ($\tau_{1/2}$ = 22.3 min) und ^{239}U ($\tau_{1/2}$ = 23.5 min), die durch Neutroneneinfang von ^{232}Th und ^{238}U gebildet werden.

Tabelle 2: Halbwertszeiten und Gammaenergien der analysierten Elemente, sowie die Zuordnung, welche Standards für die Auswertung welcher Elemente herangezogen wurden.

Bei Proben mit einem Durchmesser > 4 mm (= innerer Quarzglas-Phiolendurchmesser), die nicht als Ganzes bestrahlt und analysiert werden

können, ist es unerläßlich, die Probe durch Mahlen in einem praktisch abriebsfreien Achatmörser zu homogenisieren. Sobald eine Körnung von 3 µm erreicht ist, kann ein Aliquot dieses Pulvers stellvertretend für die Gesamtprobe verwendet werden.

Die Proben werden nach dem Reiben für 24 Stunden bei 110°C getrocknet, um Einwägefehler durch das an der Silikatoberfläche haftende Wasser zu vermeiden.

Standards und Proben werden auf 0,01 mg genau in hochreine Suprasil® - Quarzphiolen eingewogen (Waage: Sartorius Research 160). In der Regel wird ein Probengewicht zwischen 100 und 150 mg anvisiert. Bei diesen Probenmassen ist der Fehler durch Neutronen- wie auch Gamma-Selbstabschirmung der Probe noch vernachlässigbar klein.
Die Phiolen werden anschließend im CH_4/O_2 - Brenner verschweißt und mit einem Diamantbohrer graviert. Abschließend folgt eine gründliche, ultraschallunterstützte Reinigung in folgenden Schritten:

1.) Wäßrige Lösung von „Extran® sauer mit Citronensäure"
2.) Destilliertes Wasser (zwei mal)
3.) Aceton p.a.

Die trockenen Phiolen werden ab Beginn der Reinigung nicht mehr mit den Händen berührt, um eine Kontamination mit Na^+ zu vermeiden. Die Phiolen werden in Aluminium- oder Graphit-Bestrahlungskapseln eingeschlichtet. Die Bestrahlungskapsel wird mit Wasser gefüllt und mit Aluminiumfolie ausgestopft, um ein Aufschwimmen der Phiolen zu vermeiden.

Die Proben und Standards werden typischerweise fünf Betriebstage (etwa 32 Stunden) lang im Zentralen Bestrahlungsrohr des TRIGA Mark II – Reaktors bestrahlt (Neutronenfluß: $1 \cdot 10^{13}\ cm^{-2} \cdot s^{-1}$), klingen etwa fünf Tage ab und werden danach zum ersten Mal am Gammadetektor gemessen („Mittelzeitmessung"). Die Meßdauer für die Mittelzeitmessung beträgt in der Regel 1800 s. Diese Messung liefert die Analysendaten für die Elemente Na, K, As, La, Sm und U, deren Radionuklide relativ kurzlebig sind. Die Proben

werden zur Messung mit Hilfe des pneumatischen Probenwechslers am Atominstitut gewechselt.
Bedingt durch den störenden Comptonhintergrund der kurzlebigen Nuklide, insbesondere ^{82}Br, ^{140}La, und ^{24}Na, können bei der „Mittelzeitmessung" viele langlebige Nuklide nicht oder nur ungenügend quantifiziert werden. Daher folgt nach weiteren drei Wochen Abklingzeit eine weitere Meßserie, die „Langzeitmessung". Die Meßzeit beträgt in diesem Fall typischerweise 10 000 s, im Bedarfsfall wird länger gemessen. In diesem Meßdurchgang werden die Konzentrationen der Elemente Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta und Th bestimmt.
Die Halbwertszeiten und Gammaenergien der aktivierungsanalytisch bestimmten Nuklide sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Bei allen Auswertungen wird ein Peak erst ab 5σ (5-fache Standardabweichung) vom Peaksearchprogramm als Peak identifiziert.

2.1.3. Thermogravimetrie

Für die vorliegende Arbeit wurde die Thermogravimetrie (TG) als Analysenmethode angewendet. Das verwendete Gerät (TG 850 METTLER von der Firma *Mettler Toledo,* Baujahr 1995) ist im Besitz des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Wien. Die Untersuchungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Mag. Florian Biba durchgeführt.

Das Prinzip der TG beruht darauf, daß eine Probe langsam erhitzt wird (hier bis zu 1100°C) und die Gewichtsabnahme (in Ausnahmefällen auch -zunahme) mit steigender Temperatur mittels einer hochempfindlichen Waage beobachtet wird. Zusätzlich wird zeitgleich eine (im Diagramm rot eingezeichnete) DTA-Kurve (Differentialthermoanalyse) aufgenommen. Durch Beobachtung des Temperaturverlaufs wird festgestellt, ob die stufenweise Gewichtsabnahme endotherm oder exotherm erfolgt.

Das Gerät hat folgende technische Besonderheiten: einen Autosampler und eine horizontale Waagen-Ofen-Anordnung ohne bewegliche Waagenteile. Als Behältnis für das Probenmaterial werden Tiegel aus Al_2O_3 („Alox", 70 µl) verwendet. Als Spülgas dient N_2 (oder auch Luft), als Schutzgas der Waageneinheit ausschließlich N_2 (Flußrate jeweils 50 ml/min). Für die thermogravimetrischen Untersuchungen im Rahmen der Dissertation wurde als Spülgas ausschließlich Stickstoff verwendet, um störende Reaktionen des Probenmaterials mit der Luftfeuchtigkeit der Luft oder dem CO_2-Gehalt auszuschließen.
Die Berechnungen erfolgen mit der Software TSW870 V3.0 SCSI-DAT (Mettler-Toledo). Die DTA-Kurven werden indirekt, nach dem Prinzip der simultanen DTA (sDTA), ermittelt: Dabei wird der berechnete „Sollwert" des Temperaturprogramms mit der realen Temperatur der Probe verglichen.

Heizprogramm: Zu Beginn (bis 800°C) werden die Proben mit 5°C/min erhitzt, danach wird das Temperaturprogramm auf eine Heizrate von 2°C/min eingestellt, um die Endtemperatur von 1100°C langsam zu erzielen. Diese Temperatur wird 600 Minuten lang konstant gehalten.

2.2. Flüchtigkeit von Strontium- und Bariumverbindungen

Bei großen Vulkanausbrüchen werden kleine Ascheteilchen bis in die Stratosphäre geschleudert. Flüchtige, also gasförmige Verbindungen könnten in der Stratosphäre an der hohen spezifischen Oberfläche der Glaspartikel auskristallisieren. Das würde zu einer Anreicherung dieser Verbindungen an den kleinsten Tephrapartikeln führen. Hammer et al. [36] fanden bei der Analyse der Eisbohrkern-Ascheteilchen, die sie der minoischen Eruption von Santorini zuordneten, erhöhte Barium- und Strontiumkonzentrationen verglichen mit typischen Konzentrationen, die diese Eruptionsprodukte typischerweise auszeichnen. Die SIMS-Analyse von Hammer et al. ergab 1020 ± 150 ppm Ba und 190 ± 29 ppm Sr, was in beiden Fällen etwa einen Faktor 2 über den für Santorini typischen Konzentrationen liegt.

Es stellt sich daher die Frage nach möglichen Quellen für eine etwaige Kontamination dieser Aschepartikel. Ein wesentlicher Punkt bei der Betrachtung dieses Problems ist die Flüchtigkeit und Ionenmobilität von Barium- und Strontiumverbindungen während und nach der Eruption.

Über die Flüchtigkeit von Strontium- und Bariumverbindungen ist in der Literatur relativ wenig bekannt; sie gelten nach Erfahrungen im Labor als kaum flüchtig.

Eine typischerweise in der Natur vorkommende Bariumverbindung ist Bariumsulfat (Baryt). Es ist sehr schwer löslich und bei Temperaturen von mehreren hundert Grad nicht flüchtig. G.A. Hulett und L.H. Duschek berichten über die beginnende Zersetzung des Baryts in Bariumoxid und Schwefeltrioxid bei einer Temperatur von 1100°C [37]. Nach anderen Angaben [38] wurde der Dissoziationspunkt von $BaSO_4$ mit einer Temperatur von mehr als 1200°C bestimmt.

Die Temperatur der für Sulfate typischen Zersetzung in SO_3 und das entsprechende Metalloxid ist vom Kation abhängig.

Zur Flüchtigkeit des Bariumoxids finden sich in der Literatur ebenfalls nur vage Angaben. E. Tiede und E. Birnbräuer stellten 1914 fest, daß die Flüchtigkeit

---

[36] C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2003) „Thera eruption date 1645 BC confirmed by new ice core data?" Proceedings EUROconference SCIEM 2000, 87-94.

[37] G.A. Hulett, L.H. Duschek (1904) „Chlor in dem mittelst Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat" Z. Anorg. Ch. 40, 196-217.

[38] J.A. Hedvall, J. Heuberger (1923) „Säureplatzwechsel in festen Phasen. II." Z. Anorg. Ch. 128, 1-14.

von Erdalkalimetalloxiden mit steigender Ordnungszahl sinkt [39]. Bariumoxid hat demnach von allen Oxiden dieser Gruppe den niedrigsten Sublimationspunkt. Es ist aus diesem Grund das geeignetste Element für die Betrachtung der stratosphärischen Adsorption an Tephra.

Die Temperatur des (sauren) Magmas eines explosiven Vulkanausbruchs beträgt etwa 1000°C (mit beträchtlichen Schwankungen) [40, 41]. Das kann ausreichen, um eine teilweise Dissoziation des Bariumsulfats herbeizuführen, sobald es zur Druckentlastung kommt und SO_3 entweichen kann.
Es galt herauszufinden, ob in diesem Temperaturbereich (rund 1000°C) BaO flüchtig ist. Zu diesem Zweck wurde eine thermogravimetrische Untersuchung dieser Verbindung durchgeführt:

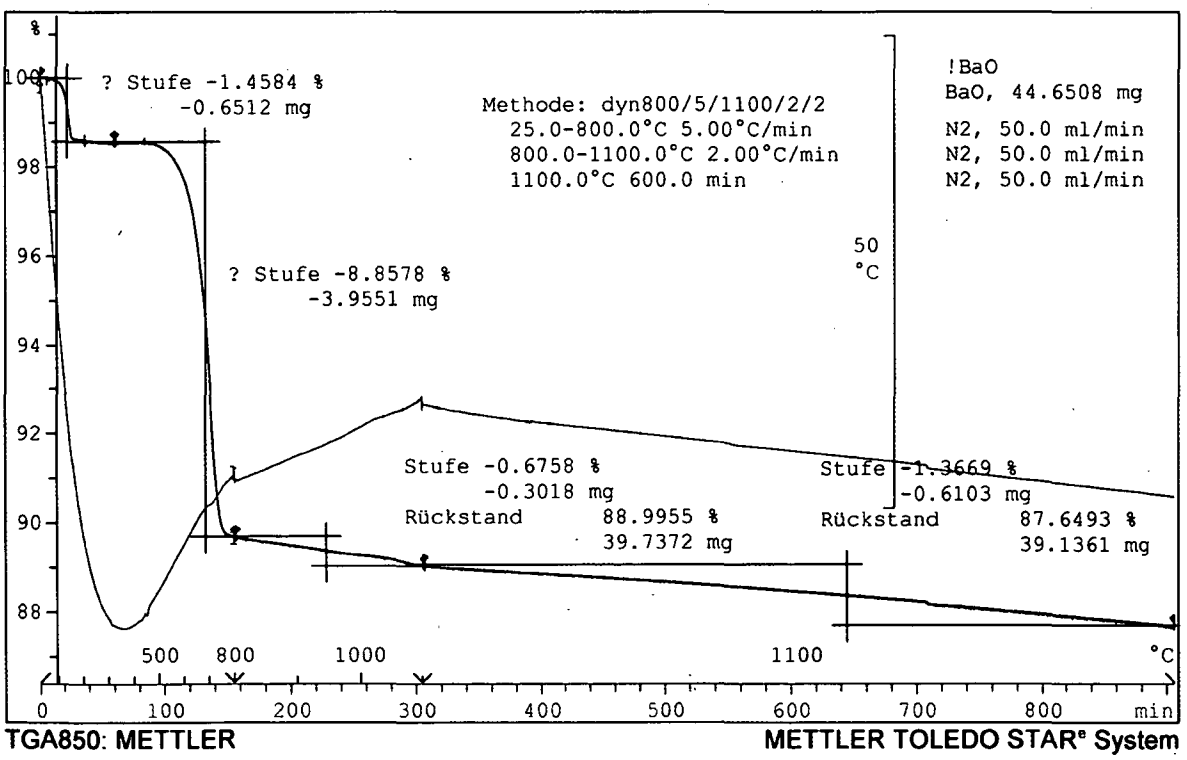


Abbildung 8: Thermogravimetrie-Diagramm von BaO. Die Erläuterungen finden sich im nachfolgenden Text.

[39] E. Tiede, E. Birnbräuer (1914) „Spezielle Arbeitsmethoden zur Erzeugung hoher Temperaturen im Vakuum und das Verhalten einiger Metalle, Oxyde und Carbide bei denselben" Z. Anorg. Ch. 87, 129-168.
[40] B. Gunnarsson, B.D. Marsh, H.P. Taylor (1998) „Generation of Icelandic rhyolites: silicic lavas from the Torfajökull central volcano" J. Volc. Geotherm. Res. 83, 1-45.
[41] H. Williams, A.R. McBirney „Volcanology" Freeman, Cooper and Company, San Francisco 1979.

Wie aus dem Diagramm ersichtlich wird, kann ein stufenweiser Gewichtsverlust des BaO mit steigender Temperatur beobachtet werden. Die ersten Stufen sind auf die Zersetzung der lagerungsbedingten Verunreinigungen (Bildung von Bariumhydroxid und Bariumcarbonat durch Feuchtigkeit und CO_2) des verwendeten Bariumoxids zurückzuführen:

Ab ca. 100°C	Verdampfen von anhaftendem Wasser ohne chemische Bindung
Ab ca. 500°C	Zersetzung von $Ba(OH)_2$
Ab ca. 800°C	Zersetzung von $BaCO_3$
Ab ca. 1100°C	Sublimation von BaO

Die Gewichtsabnahme infolge der Sublimation des Bariumoxids bei konstanten 1100°C ist evident. Aufgrund dieses Ergebnisses kann geschlossen werden, daß ein Vulkan beim Ausbruch vermutlich beträchtliche Mengen an Barium in die Troposphäre und Stratosphäre einträgt.

Zur Abschätzung der Menge des freigesetzten Bariums während der minoischen Eruption von Santorini sei folgendes Szenario angenommen: Die Santorini-Eruption hätte rund 40 km^3 Material [42] mit einer Dichte von durchschnittlich etwa 1 g/cm^3 gefördert, in Summe also $4 \cdot 10^{13}$ kg. Der Ausbruch hätte rund 10 Stunden gedauert und eine Magmentemperatur von 1100°C gehabt. Es wird ein durchschnittlicher Bariumgehalt des erumpierten Materials von rund 550 ppm [43] angenommen. Der Gesamtbariumgehalt des Materials würde damit bei rund $2 \cdot 10^{10}$ kg liegen. Bei gleichem Bariumverlust wie in der TG (rund 1,37 % BaO, das entspricht etwa 1,23% Ba), das setzt also Bariumoxid als alleinige Bariumspezies voraus, würde dieser Gewichtsverlust einen Eintrag von rund 10^8 kg in die Atmosphäre bedeuten. Selbst wenn diese Abschätzung allein aufgrund der Annahme, daß Barium ausschließlich in Form von Bariumoxid vorläge, deutlich zu hoch gegriffen sein mag, kann mit dieser Abschätzung dennoch gezeigt werden, daß die Emission von flüchtigen Bariumverbindungen keinesfalls zu vernachlässigen ist. Das Bariumoxid-Gas würde diesem Szenario zufolge in der Eruptionssäule mit aufsteigen. Der größte Teil würde in die Luft geblasen, ein sehr viel geringerer

[42] H.-U. Schmincke „Vulkanismus" Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 2. Aufl., Darmstadt 2000, S. 40.
[43] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.

Anteil würde vermutlich in den Blasen des Bimssteins gebunden werden. Bei niedrigeren Temperaturen würde vermutlich ein beträchtlicher Teil des Bariumoxids mit den Schwefeloxiden zu (letztendlich) Bariumsulfat reagieren.
In der hohen Atmosphäre könnte sich das noch zur Verfügung stehende und mittlerweile abgekühlte Bariumoxid an kleinste Glaspartikel anlagern und gerade bei den leichtesten Ascheteilchen zu einer Erhöhung des Bariumgehalts führen.
Da diese Partikel am weitesten verfrachtet werden, müßte dies folglich zu einer Erhöhung der Bariumkonzentration mit steigender Distanz zum Vulkan führen. Das geschilderte Szenario wäre eine mögliche Erklärung für die von Hammer et al. gefundenen erhöhten Barium- (und Strontium-) Werte der Glasanalysen aus den Grönland-Eisbohrkernen.

2.3. Adsorptionsuntersuchungen an vulkanischem Glas

Ein wesentlicher Punkt dieser Arbeit war zu untersuchen, in welchem Ausmaß vulkanisches Glas dazu tendiert, Ionen an der Oberfläche zu adsorbieren. Erst mit diesen Erkenntnissen lassen sich Schlüsse über Verunreinigungen mit externen Barium (bzw. Strontium)-Quellen ziehen.

Für diese umfangreiche Studie wurde Bimssteinpulver des oberen Bimssteins (Bo) von Santorini herangezogen und mit wäßrigen (in einem Fall nichtwäßrigen) Lösungen verschiedener aktivierungsanalytisch bestimmbarer Ionen behandelt. Die Quantifizierung des Ausmaßes der Adsorption wurde mittels INAA durchgeführt. Der Bo wurde als Versuchsmaterial gewählt, da die Verteilung seiner Haupt- und Spurenelemente in zahlreichen Analysen in der Arbeitsgruppe Radiochemie des Atominstituts untersucht wurde und das eingesetzte Bimssteinpulver als ausreichend homogen betrachtet werden kann.

Das Bimssteinpulver (etwa 400 mg) wurde in einer relativ hoch konzentrierten Lösung des entsprechenden Ions suspendiert (5 min im Ultraschallbad) und anschließend gründlich gewaschen. Abhängig von der durchschnittlichen Elementkonzentration im oberen Bimsstein [44, 45] wurde die Ionenkonzentration der eingesetzten Lösung gewählt. Die in Bo höher konzentrierten Elemente wurden in Konzentrationen von etwa 0,05 mol/l eingesetzt, die niedriger konzentrierten Elemente in 0,01 mol/l. Nur die Hauptelemente Natrium und Kalium im Bimsstein wurden in 0,1-molaren Lösungen eingesetzt (vgl. Tabelle 3).

[44] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.
[45] C.Peltz (1999) „Vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse zur geochemischen Charakterisierung quartärer Bimssteine aus dem Ägäischen Raum" Dissertation, TU Wien.

Ion	Konzentration des Elements im BO-Bimsstein (mg/kg, sofern nicht anders angegeben) [46]	Konzentration des Ions in der eingesetzten Lösung (mol/l)	Volumen der eingesetzten Lösung (ml)	Lösungsmittel
Ba^{2+}	563	0,05	8	H_2O
Ce^{3+}	63	0,01	8	H_2O
Ce^{4+}	63	0,01	8	H_2O
Co^{2+}	3,93	0,05	8	H_2O
Cr^{3+}	2,0	0,01	8	H_2O
$Cr_2O_7^{2-}$	2,0 („Cr")	0,01	8	H_2O
Cs^{+}	2,89	0,01	8	H_2O
Eu^{2+}	1,003	0,01	8	0,1 M Ascorbinsäure
Fe^{2+}	2,18 %	0,05	8	0,1 M Ascorbinsäure
Fe^{3+}	2,18 %	0,05	8	H_2O
Fe^{3+}	2,18 %	0,05	8	0,3 M HNO_3
$HAsO_4^{2-}$	2,8 („As")	0,01	8	H_2O
K^{+}	2,43 %	0,1	8	H_2O
La^{3+}	31,7	0,01	8	H_2O
Lu^{3+}	0,83	0,01	4	verd. HCl
Na^{+}	3,33 %	0,1	8	H_2O
Nd^{3+}	26	0,01	8	H_2O
Rb^{+}	108	0,05	8	H_2O
Sb^{3+}	0,30	0,05	8	2-Propanol
Sm^{3+}	6,2	0,01	8	H_2O
(Tb^{3+})	1,0	0,01	4	verd. HCl
Th^{4+}	20,0	0,01	8	H_2O
UO_2^{2+}	5,9 („U")	0,01	8	H_2O
Yb^{3+}	5,1	0,01	4	verd. HCl
Zn^{2+}	69	0,05	8	H_2O
Zr^{4+} (Hf^{4+})	290 (7,75)	0,05	8	verd. Essigsäure

Tabelle 3: Übersicht der zu den Adsorptionsversuchen eingesetzten Ionen und Konzentrationen.

Detaillierte Beschreibungen der einzelnen Adsorptionsversuchen folgen im Anschluß an diese Einführung.

[46] C. Peltz (1999) „Vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse zur geochemischen Charakterisierung quartärer Bimssteine aus dem Ägäischen Raum" Dissertation, TU Wien.

Alle verwendeten Konzentrationen waren so hoch angesetzt, daß alle potentiell ionenaustauschenden Plätze an der Oberfläche des Bimssteins die Möglichkeit hatten, das eingesetzte Ion zu adsorbieren. Nicht adsorbierte Ionen wurden weitestgehend im anschließenden Waschvorgang entfernt.

Folgender Waschvorgang hat sich bewährt: Die Salzlösung wurde mit dem verwendeten Lösungsmittel auf ca. 50 ml verdünnt und das Bimssteinpulver im Ultraschallbad einige Minuten lang aufgewirbelt, um einen möglichst effizienten Reinigungseffekt zu erzielen. Danach wurde die Suspension abzentrifugiert und die überstehende Lösung (mindestens 46 ml) abdekantiert und verworfen. Danach wurde das Bimssteinpulver erneut in ca. 50 ml Lösungsmittel suspendiert, wieder abzentrifugiert usw. Insgesamt wurde dieser Vorgang drei Mal durchgeführt (das entspricht vier Zentrifugationen). Nichtadsorbierte Ionen in der Restlösung lieferten schlechtestenfalls einen Beitrag von 2,5 ppm (bei eingesetzten Konzentrationen von 0,05 M) bzw. maximal 0,5 ppm (bei eingesetzten Konzentrationen von 0,01 M). Dieser Beitrag wurde für den Zweck dieser Studie als ausreichend gering betrachtet, da der Bimsstein natürliche Konzentrationsschwankungen aufweist, die höher sind als dieser Beitrag. Der Beitrag zur Gesamtkonzentration, den die restlichen Ionen in der Waschlösung lieferten, war nämlich geringer als natürliche Schwankungen in den Konzentrationen der Elemente im Bimsstein. Zentrifugiert wurde ca. 7 min. lang bei einer Drehzahl von 3200 U/min. Als Gerät wurde eine Hettich Roto Silenta Zentrifuge (Baujahr 1966) verwendet.

Nach der Waschung wurde das Bimssteinpulver über Nacht bei 110°C getrocknet.

2.3.1. Auswahl der Ionen und Gegenionen

Folgende Ionen wurden für die Adsorptionsversuche herangezogen:
Ba^{2+}, Ce^{3+}, Ce^{4+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, $Cr_2O_7^{2-}$, Cs^+, Eu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, $HAsO_4^{2-}$, K^+, La^{3+}, Lu^{3+}, Na^+, Nd^{3+}, Rb^+, Sb^{3+}, Sm^{3+}, (Tb^{3+}), Th^{4+}, UO_2^{2+}, Yb^{3+}, Zn^{2+} sowie Zr^{4+}.

Im Hinblick auf die anschließende INAA wurde versucht, möglichst nichtaktivierbare oder kurzlebige Gegenionen zu verwenden, um sowohl die

Zählrate am Gammadetektor als auch die Strahlenbelastung für den Experimentator gering zu halten. Als Anionen wurden daher Nitrat, Chlorid, Acetat und Sulfat (oder andere Schwefelverbindungen) bevorzugt.

Als Gegenkation zu Oxianionen wurden Ammonium, Natrium oder Kalium verwendet. Auf diese Art und Weise konnten neben der Adsorption des Oxianions auch Erkenntnisse über die Adsorption von Na^+ und K^+ an der Glasoberfläche gewonnen werden.

Im Folgenden werden die einzelne Versuche detailliert beschrieben:

Antimon

Einwaage: 397,79 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 98,65 mg $SbCl_3$ + 8 ml 2-Propanol (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 377,43 mg SAT 5 (94,9 % d.h. ca. 5,1 % des Bimssteinpulvers wurden beim Reinigungsvorgang verloren.)

Um das $SbCl_3$ nicht zu $Sb(OH)_3$ zu hydrolisieren – das würde eine Adsorption vortäuschen – wurde auch bei den Waschvorgängen ausschließlich nichtwäßrig in Isopropanol gearbeitet.

Arsen (Natrium)

Einwaage: 474,08 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 24,54 mg $Na_2HAsO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M Hydrogenarsenat bzw. 0,02 M Na^+)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 447,74 mg SAT 5 (94,4 %)

Barium

Einwaage: 431,23 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 104,3 mg $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 417,13 mg SAT 5 (96,7 %)

Die Adsorption von Barium steht im Zentrum der Betrachtungen der Adsorptionsreaktionen.

Wegen der relativ schlechten Wasserlöslichkeit des $Ba(NO_3)_2$ (Löslichkeitsprodukt $L_{Ba(NO_3)_2} = 4{,}6 \cdot 10^{-3}$ mol³/l³) wurde $BaCl_2$ zur Adsorption verwendet. Das verwendete Bariumchlorid simuliert die Adsorption von „Bariumoxid" an der Glasoberfläche sehr gut, da BaO umgehend mit Feuchtigkeit zu $Ba(OH)_2$ reagiert, welches im Gegensatz zu $Mg(OH)_2$ und $Ca(OH)_2$ sehr leicht dissoziiert (also gut wasserlöslich ist).

$BaO + H_2O \rightarrow Ba(OH)_2$
$Ba(OH)_{2\,aq.} \rightarrow Ba^{2+} + 2\,OH^-$

Sowohl Bariumchlorid als auch Bariumhydroxid stellen frei dissoziierte Bariumionen zur Verfügung, deren Adsorption an einer dafür geeigneten Oberfläche unabhängig vom Gegenion ist.

Cäsium

Einwaage: 420,98 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 12,30 mg CsCl + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 395,44 mg SAT 5 (93,9 %)

Cer

a) Cer III

Einwaage: 430,79 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 33,53 mg $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 405,49 mg SAT 5 (94,1 %)

b) Cer IV

Einwaage: 457,81 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 44,41 mg $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 437,70 mg SAT 5 (95,6 %)

Cobalt

Einwaage: 412,81 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 100,63 mg $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 401,78 mg SAT 5 (97,3 %)

Chrom

a) Chrom III

Einwaage: 484,13 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 33,41 mg $Cr(NO_3)_3 \cdot 9\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 465,06 mg SAT 5 (96,1 %)

b) Dichromat (Kalium)

Einwaage: 396,46 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 27,60 mg $K_2Cr_2O_7$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M Dichromat bzw. 0,02 M K^+)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 367,75 mg SAT 5 (92,8 %)

Eisen

a) Eisen II

Einwaage: 419,22 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 108,46 mg $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$ + 145 mg Ascorbinsäure + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M in 0,1 M Ascorbinsäure)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 387,21 mg SAT 5 (92,4 %)

Um das insbesondere im wäßrigen Milieu oxidationsempfindliche Fe^{2+}-Ion vor Oxidation zu schützen, wurde hier 0,1 M Ascorbinsäure verwendet.

b) Eisen III

Einwaage: 354,68 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 184,02 mg $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 489,45 mg SAT 5 (138,0 %)

Die Adsorption von Fe^{3+}-Ionen war nicht nur wegen des Gewichtsanstiegs augenscheinlich, auch verfärbte sich das Bimssteinpulver während der Versuchsdurchführung rostfarben. Um eine Fällung von schwerlöslichem $Fe(OH)_3$ auszuschließen, welche selbst bei einem marginalen pH-Anstieg vorstellbar wäre, wurde der Versuch wiederholt und diesmal der Ammoniumeisenalaun in verdünnter HNO_3 gelöst und zwei der drei Waschungen ebenfalls mit HNO_3 durchgeführt.

c) Eisen III in HNO_3

Einwaage: 471,01 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 195,15 mg $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ + 8 ml 0,3 M HNO_3 (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 595,36 mg SAT 5 (126,4 %)

Auch in diesem Falle war die Adsorption an der Oberfläche des vulkanischen Glases offensichtlich und eine Fällung von $Fe(OH)_3$ konnte ausgeschlossen werden. Auffällig war, daß die Gelbfärbung des Bimssteinpulvers erst nach dem zweiten Waschvorgang beobachtet wurde.

Europium

Einwaage: 427,11 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 39,79 mg $Eu(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ + 145 mg Ascorbinsäure + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M in 0,1 M Ascorbinsäure)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 402,85 mg SAT 5 (94,3 %)

Europium hat wegen der Europiumanomalie (siehe Exkurs: Europiumanomalie) eine Sonderstellung unter den Seltenen Erden. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen, wurde das Europium(III)nitrat mit der stark reduzierenden Ascorbinsäure versetzt, um das Eu^{3+}-Ion (zumindest teilweise) zum Eu^{2+}-Ion zu reduzieren.

Exkurs: **Die Europiumanomalie**
Europium hat (ebenso wie Ytterbium) eine besondere Bedeutung für geochemische Betrachtungen. Bedingt durch seine Stellung im Periodensystem kann es auch Eu^{2+}-Ionen bilden, im Gegensatz zu den meisten anderen Seltenen Erden, deren Ionen typischerweise ausschließlich dreiwertig sind. Grund dafür ist die besondere Stabilität eines halbgefüllten f-Orbitals: Eu^0 hat die Elektronenkonfiguration [Xe] $4f^7 6s^2$. Wenn das Europiumatom nur seine beiden s-Valenzelektronen abgibt, bleibt das (14 Elektronen fassende) f-Orbital halb gefüllt, wodurch ein besonders niedriger Energiezustand erreicht wird, ebenso wie sich vollständig gefüllte und ganz leere Orbitale durch besondere Stabilität auszeichnen.
Der Umstand, daß Eu^{2+}-Ionen existieren, fällt bei der Schmelzdifferentiation ins Gewicht: Das zweiwertige Europiumion wird im aufsteigenden Magma in besonderem Maße gemeinsam mit den ebenfalls zweiwertigen Calcium- oder Strontiumionen in Plagioklase (Na-Ca-Feldspäte) eingebaut, weshalb die weiter aufsteigende Schmelze an Europium verarmt. Diese sogenannte Europium-Anomalie kann typisch für einzelne Eruptionen sein. Daher erhält dieser Effekt bei der Interpretation der Analysenergebnisse vulkanischer Gesteine einen besonderen Stellenwert.

Die lithophilen dreiwertigen Lanthanoiden-Ionen werden wegen ihrer geringen kristallchemischen Verwandtschaft zu anderen dreiwertigen Ionen (bedingt durch ihre verhältnismäßig großen Ionenradien) übrigens nicht in das Gitter der gesteinsbildenden Mineralien (Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 von B^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+} und Fe^{3+}) eingebaut und reichern sich in den Restschmelzen der lithophilen Gruppe an.

Kalium

Einwaage: 402,52 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 0,08862 mg K_2S + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,1 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 383,91 mg SAT 5 (95,4 %)

Als Gegenion wurde hier ein Sulfid gewählt, um den großen Schwefelausstoß während einer Eruption zu simulieren.

Lanthan

Einwaage: 413,70 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 46,71 mg $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 382,77 mg SAT 5 (92,5 %)

Lutetium

Einwaage: 381,85 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 3,83 mg Lu_2O_3 + 4 ml verd. HCl (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 359,93 mg SAT 5 (94,3 %)

Die Lu^{3+}-Lösung wurde (ebenso wie die Lösungen von Tb^{3+} und Yb^{3+}) aus dem entsprechenden Seltenerd-Oxid hergestellt, indem die berechnete Menge in einen PE-Behälter eingewogen wurde, mit 1 ml H_2O tridest. versetzt wurde und 3 ml HCl 37% p.a. zugesetzt wurden. Der Behälter wurde verschraubt und 4 Tage stehengelassen. Für die Versuchsdurchführung wurde die entstandene Lösung eingesetzt.

Natrium

Einwaage: 375,76 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 152,94 mg $Na_2S_2O_5$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,1 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 357,83 mg SAT 5 (95,2 %)

Das Natriumpyrosulfit ($Na_2S_2O_5$) ist eine stark reduzierende Verbindung. In Wasser reagiert sie zu Natriumhydrogensulfit:

$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2\ NaHSO_3$

Durch die Auswahl dieser Verbindung konnte sowohl die Adsorption von Na^+-Ionen untersucht werden, als auch die Auswirkung reduzierender Verbindungen auf etwaige Veränderung in der Zusammensetzung des Bimssteinpulvers.

Neodym

Einwaage: 455,13 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 33,11 mg $Nd(NO_3)_3 \cdot 2\ NH_4NO_3 \cdot 4\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 430,97 mg SAT 5 (94,7 %)

Da das „einfache" Neodymnitrat ($Nd(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$) auf längere Sicht betrachtet nicht stabil und lagerfähig ist und demnach Zersetzungserscheinungen nicht ausgeschlossen werden können, wurde das stabile Ammonium-Doppelnitrat verwendet, um eine nachvollziehbare Stöchiometrie bei diesem Experiment zu gewährleisten.

Rubidium

Einwaage: 382,49 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 113,57 mg Rb_2SO_4 + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 360,58 mg SAT 5 (94,3 %)

Samarium

Einwaage: 395,99 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 35,01 mg $Sm(NO_3)_3 \cdot 6\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 360,70 mg SAT 5 (91,1 %)

Strontium

Einwaage: 374,47 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 100,26 mg $SrCl_2 \cdot 6\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 359,98 mg SAT 5 (96,1 %)

Strontium wurde wegen der Bedeutung etwaiger stratosphärischer Strontium-Adsorptionen gewählt, obwohl es bei bisherigen Arbeiten der Arbeitsgruppe Radiochemie am Atominstitut keine Beachtung fand und daher Erfahrungswerte fehlten. Das ist beim Vergleich der Analysenergebnisse mit dem unbehandelten Bo-Bimsstein zu beachten.

Terbium

Einwaage: 455,13 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 6,01 mg Tb_4O_7 + 4 ml verd. HCl (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 430,97 mg SAT 5 (94,7 %)

Das Tb_4O_7 war die einzige zur Verfügung stehende Terbium-Verbindung. Bedingt durch seine chemische Inertheit löst sich dieses Oxid jedoch nur sehr unvollständig in verdünnter Salzsäure auf. Es wurde daher die überstehende Lösung verwendet, es kann jedoch nicht genau quantifiziert werden, wieviel Tb^{3+} in Lösung gegangen ist. Daher ist dieser Versuch hier nur der

Vollständigkeit halber angeführt, die Ergebnisse dieses Experiments müssen unter dieser Prämisse verstanden werden.

Thorium

Einwaage: 423,14 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 46,01 mg $Th(NO_3)_4 \cdot 5\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 398,57 mg SAT 5 (94,2 %)

Uran

Einwaage: 338,54 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 51,34 mg $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ + 8 ml H_2O (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 322,43 mg SAT 5 (95,2 %)

Ytterbium

Einwaage: 381,85 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 3,83 mg Yb_2O_3 + 4 ml verd. HCl (Ionenkonzentration ca. 0,01 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 340,04 mg SAT 5 (94,7 %)

Die Herstellung der Yb^{3+}-Lösung aus dem Oxid erfolgte nach derselben, unter Lutetium beschriebenen Methode.

Zink

Einwaage: 443,70 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 88,12 mg $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2\ H_2O$ + 8 ml ca. 20 % Essigsäure (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 421,06 mg SAT 5 (94,9 %)

Zirconium, (Hafnium)

Einwaage: 392,22 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 168,55 mg $Zr(NO_3)_4$ + 8 ml H_2O + 2 Tropfen 20 % Essigsäure (Ionenkonzentration ca. 0,05 M)

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 249,11 mg SAT 5 (63,5 %)

Es wurde $Zr(NO_3)_4$ technischer Reinheit verwendet. Es ist demnach zu erwarten, daß darin noch beträchtliche Spuren des eng verwandten Hafniumnitrats enthalten sind. Dieses Experiment kann daher auch eine gewisse Aussage über die Adsorption von Hf^{4+} - Ionen liefern.

2.3.2. Bestrahlung und Auswertung

Bestrahlungsdauer: 30 h 39 min im Zentralen Bestrahlungsrohr
Nach 5 Tagen erfolgte die Mittelzeitmessung (Meßdauer 1800 s), nach weiteren drei Wochen die Langzeitmessung (Meßdauer 10 000 s).

2.3.3. Ergebnisse und Diskussion

Die tabellarisch aufgelisteten NAA - Analysenergebnisse sind Anhang 1 zu entnehmen.
Im Folgenden werden die Auffälligkeiten bei der Adsorption diskutiert. Zu diesem Zwecke werden die bei der NAA erhaltenen Analysenwerte des betreffenden Elements im Rahmen der „Bo-Norm", sowie mit den Bo-Maximalwerten des jeweiligen Elements verglichen [47, 48]. Die Bo-Norm gibt die Durchschnittskonzentrationen der einzelnen Elemente in xenolithfreiem Bimsstein dieser Eruptionssequenz an.
Der multiplikative Konzentrationserhöhungs-Faktor sowie die additive Konzentrationserhöhung beziehen sich jeweils auf den Bo-Norm Wert.
Tabelle 4 zeigt die Zusammenfassung der Adsorption der einzelnen Ionen und vergleicht den Gesamtgehalt des Bo-Bimssteinpulvers des jeweiligen Elements nach Durchführung des Adsorptionsversuchs mit dem Bo-Mittelwert und dem Bo-Maximalwert. Bei einer signifikanten Erhöhung wird ein relativer Konzentrationserhöhungsfaktor und die absolute Erhöhung in ppm bzw. m% angegeben.
Abbildung 9 stellt die Konzentrationserhöhungsfaktoren dar, die in der Versuchsreihe ermittelt wurden.

---

[47] C. Peltz (1999) „Vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse zur geochemischen Charakterisierung quartärer Bimssteine aus dem Ägäischen Raum" Dissertation, TU Wien.
[48] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.

Angaben in ppm bzw. für Na, K und Fe in m%

Ion	Ergebnis des Adsorptions-versuchs	Bo-Norm	Bo-Maximum	Multiplikative Konzentrations-erhöhung (Faktor)	Additive Konzentrationser-höhung (ppm oder m%)
AsO_4^{3-}	4,57	2,77	4,35	1,6	1,79
Ba^{2+}	998	564	596	1,8	434
Ce^{3+}	267	63	70	4,2	204
Ce^{4+}	1006	63	70	16	943
Co^{2+}	147	3,93	5,94	37	143
$Cr_2O_7^{2-}$	4,0	2,0	5,9	2,0	2,0
Cr^{3+}	105	2,0	5,9	53	103
Cs^{+}	472,2	2,89	3,12	163	469,3
Eu^{2+}	115,39	1,00	1,09	115	114,4
Fe^{2+}	2,17	2,18	2,63		
Fe^{3+}	8,03	2,18	2,63	3,7	5,85
Fe^{3+} in HNO_3	6,53	2,18	2,63	3,0	4,35
Hf^{4+}	17,64	7,75	8,71	2,3	9,9
K^{+}	2,19	2,43	2,70		
La^{3+}	215,9	31,71	34,64	6,8	184,2
Lu^{3+}	435,4	0,83	0,92	525	434
Na^{+}	3,50	3,33	3,44	1,1	0,17
Nd^{3+}	20,9	25,7	31,2		
Rb^{+}	695	108,2	120,0	6,4	586
Sb^{3+}	131,9	0,30	0,40	442	131,6
Sm^{3+}	220	6,2	6,6	36	214
Sr^{2+}	292	61	87	4,7	230
Tb^{3+}	90,3	1,01	1,13	89	89,3
Th^{4+}	671	19,97	21,93	34	651
UO_2^{2+}	136	5,9	6,5	23	129,9
Yb^{3+}	49,0	5,06	5,68	9,7	44,0
Zn^{2+}	55,1	69,4	81,6		
Zr^{4+}	573	290	318	2,0	284

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Adsorptionsversuche.

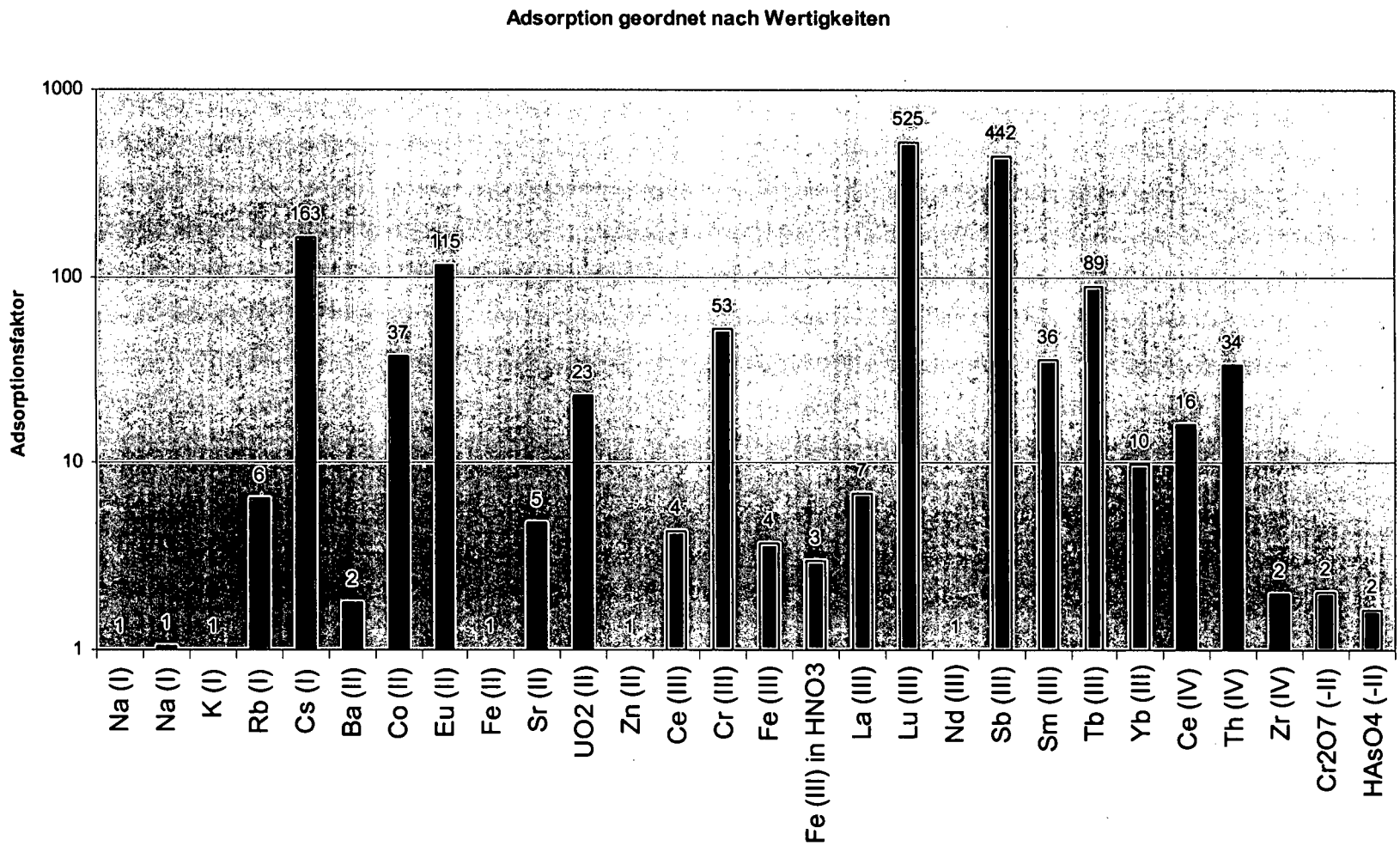


Abbildung 9: Relative Adsorption der einzelnen Ionen geordnet nach Wertigkeiten.

2.3.3.1. Diskussion und Interpretation der einzelnen Elementadsorptionen

Antimon

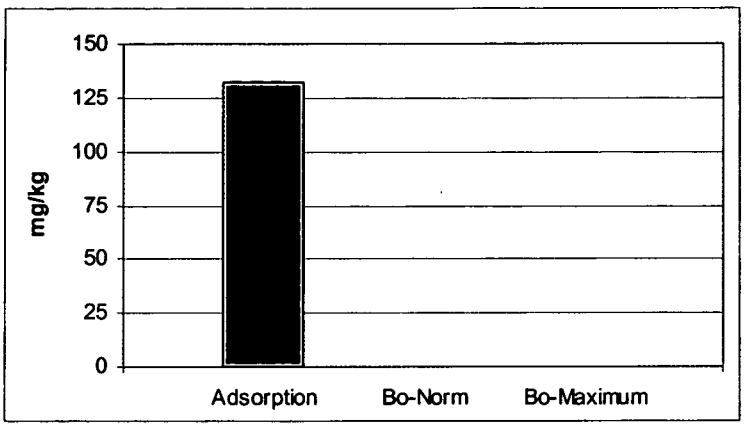


Abbildung 10: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Antimon, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswertes und des Bo-Maximalwertes.

Antimon wird vom Bimssteinpulver sehr stark adsorbiert. Antimon zählt in dieser Versuchsreihe zu den am stärksten adsorbierten Elementen (nur Lutetium wurde stärker im Bimssteinpulver zurückgehalten). Eine wichtige Erkenntnis der Adsorption von Sb^{3+} ist, daß die Adsorption an der Glasoberfläche auch im nichtwäßrigen Medium (i-Propanol) abläuft und somit nicht wasserabhängig ist.

Arsen (Natrium)

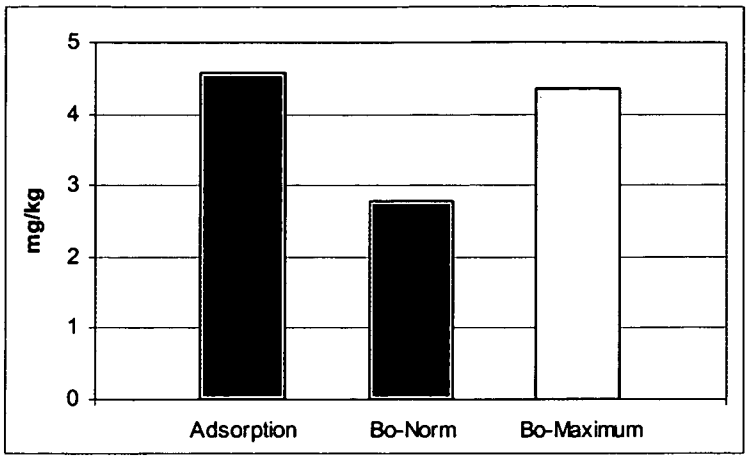


Abbildung 11: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Arsenat, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswertes und des Bo-Maximalwertes.

Das AsO_4^{3-}-Ion wird – verglichen mit Kationen – nur in geringem Ausmaß adsorbiert. Das ist ein deutlicher Hinweis dafür, daß die Adsorption an der Silikatoberfläche auf dem Austausch von Kationen basiert.
Eine Adsorption von Na^+ (welches in Form von Natriumarsenat ebenfalls eingesetzt wurde) kann nicht beobachtet werden, die entsprechenden Werte liegen sogar ein wenig (wenngleich unauffällig) unterhalb der Bo-Norm.

Barium

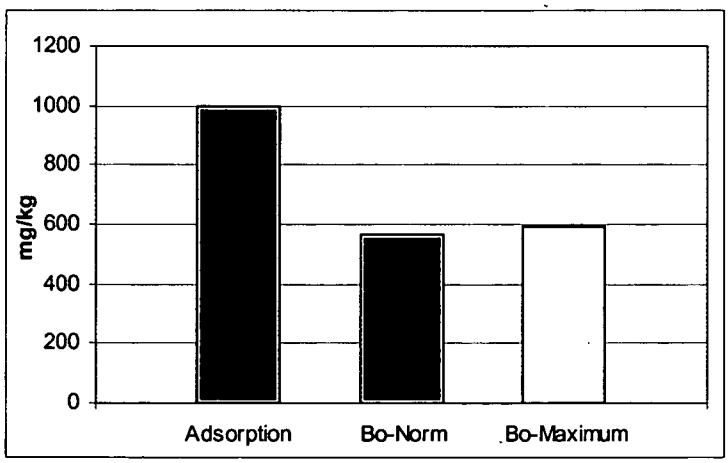


Abbildung 12: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Barium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Wie aus Abb. 12 ersichtlich, wird Barium deutlich adsorbiert, jedoch weniger stark als andere Ionen dieser Versuchsreihe. Barium hat an der

Tephraoberfläche eine gewisse Mobilität, was für die nachfolgenden Betrachtungen wichtig ist. Das Ergebnis schließt die These von Hammer et al., daß die erhöhten Barium-Werte auf Adsorption von Ba^{2+} aus dem Meerwasser zurückzuführen sind, aus. Die Neigung der Glasoberfläche, Ba^{2+} zu adsorbieren, ist viel zu gering, als daß das Seewasser-Barium (in seinen niedrigen Konzentrationen) an der Tephra angereichert werden konnte, als Seewasser in den Eruptionskrater nachströmte. Viel wahrscheinlicher erscheint es aufgrund dieses Resultats, daß stratosphärische Bariumadsorptionen an den Tephrapartikeln aufgrund der Ionenimmobilität im Eis „konserviert" werden.

Wie das Ergebnis zeigt, werden Bariumionen nämlich offenbar solange an der Oberfläche gebunden, bis sie eine stärkere Bindung eingehen können. Ein Beispiel für eine solche Konkurrenzreaktion ist die Bildung von schwerlöslichem Bariumsulfat im wäßrigen Ambiente. Im Eis Grönlands fehlt es jedoch an externen Reaktionspartnern, die die Glaspartikel vom adsorbierten Barium befreien könnten. Dieser Grund ist eine mögliche Erklärung für die erhöhten Bariumwerte bei den SIMS-Untersuchungen der Eisbohrkerntephra von Hammer et al..

Cäsium

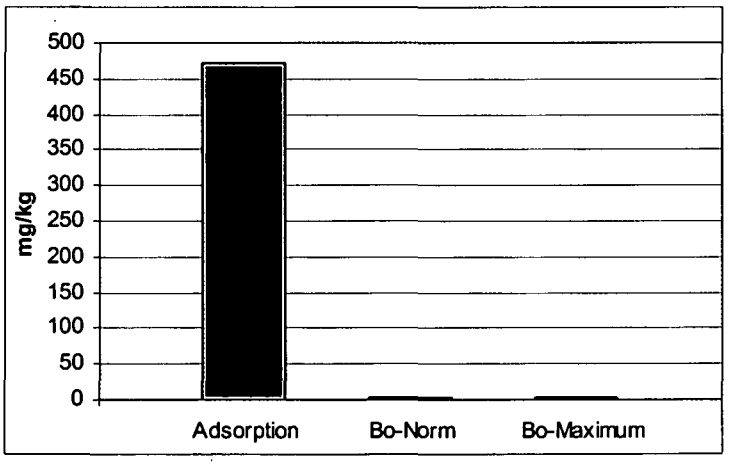


Abbildung 13: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cäsium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Cäsium wird in besonders starkem Ausmaß adsorbiert. Das ist insofern ein herausragender Beweis für eine chemische Wechselwirkung von Ionen mit der Oberfläche, als alle Cäsiumverbindungen extrem gut wasserlöslich und im

wäßrigen Ambiente sehr mobil sind. Ohne entsprechende Wechselwirkung mit der Glasoberfläche wäre das CsCl beim Waschen wieder vollständig entfernt worden.

Vergleicht man dieses Resultat mit der Adsorption von Rubidium-Ionen, stellt man fest, daß das Ausmaß der Wechselwirkung mit steigender Ordnungszahl in der Gruppe ansteigt. Das ist eine typische Eigenschaft, die Kationenaustauscher zeigen. Die Adsorption von Ionen an der Tephraoberfläche dürfte somit auf diesem Prinzip beruhen.

Cer

a) Cer III

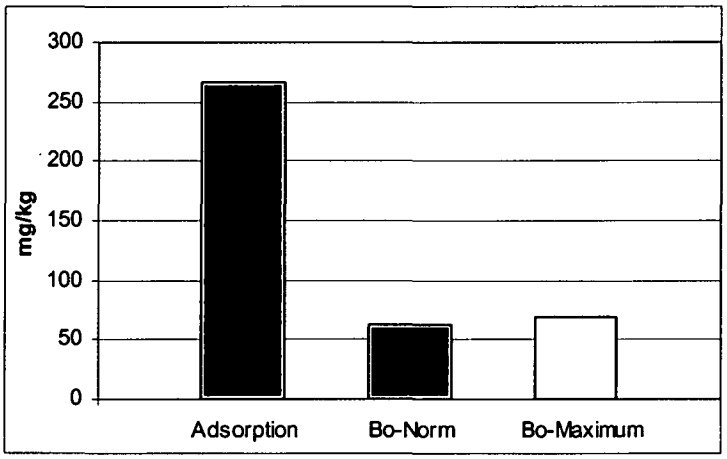


Abbildung 14: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

b) Cer IV

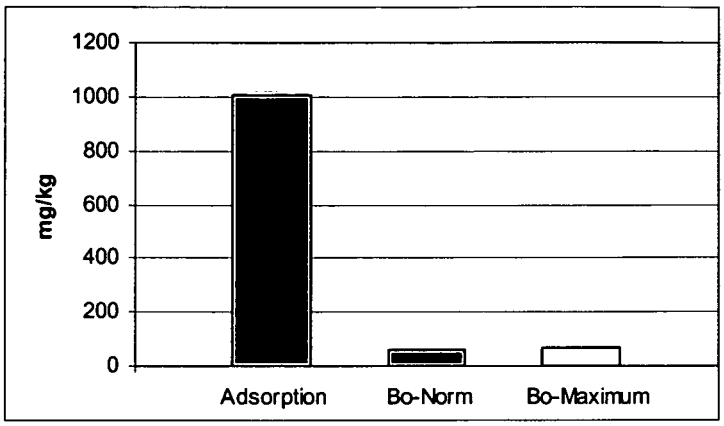


Abbildung 15: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer IV, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Die Adsorption von Ce^{3+}- und Ce^{4+}-Ionen läßt Schlüsse über den Mechanismus der Adsorption zu: Die beiden Ionen wurden in identischen Konzentrationen eingesetzt und beide Proben gleich behandelt. Das höhergeladene Cer(IV)-Ion wurde wesentlich stärker adsorbiert als das dreiwertige Cer-Ion. Dieses Verhalten ist ebenfalls typisch für Ionenaustauscher, die bevorzugt höher geladene Ionen an ihrer Oberfläche binden.
Das Ergebnis ist demnach ein starkes Indiz für die Annahme, daß die Glasoberfläche ionenaustauschende Eigenschaften besitzt.

Chrom

a) Chrom III

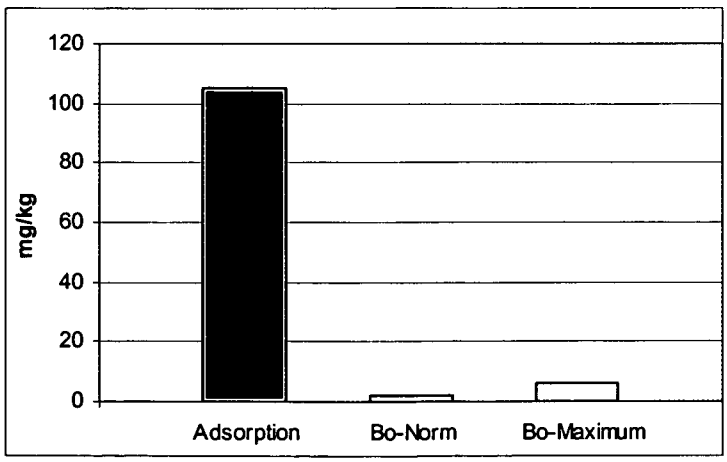


Abbildung 16: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Chrom III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

b) Dichromat (Kalium)

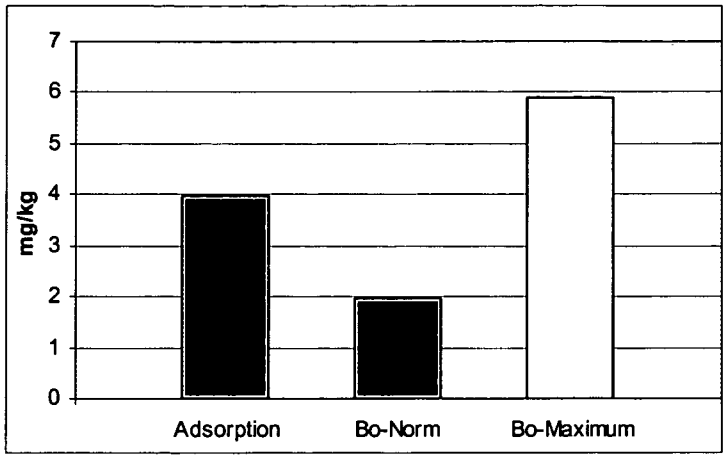


Abbildung 17: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Dichromat, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Die Ergebnisse der Untersuchung über die Adsorption von Cr^{3+} und $Cr_2O_7^{2-}$ deuten ebenfalls auf kationenaustauschende Eigenschaften der Glasmatrix hin. Während das Cr^{3+}-Ion sehr stark an der Oberfläche adsorbiert wird, ist die Adsorption des Dichromat-Anions nicht signifikant.
Das eingesetzt Kalium-Ion ($K_2Cr_2O_7$) führte ebenfalls zu keiner signifikanten Erhöhung der Kaliumkonzentration im Bimssteinpulver. Das ist mit großer Wahrscheinlichkeit darauf zurückzuführen, daß der Ionenaustausch an der Glasoberfläche auf der Basis des Austauschs von den Alkalimetallionen Na^+ und K^+ erfolgt.

Cobalt

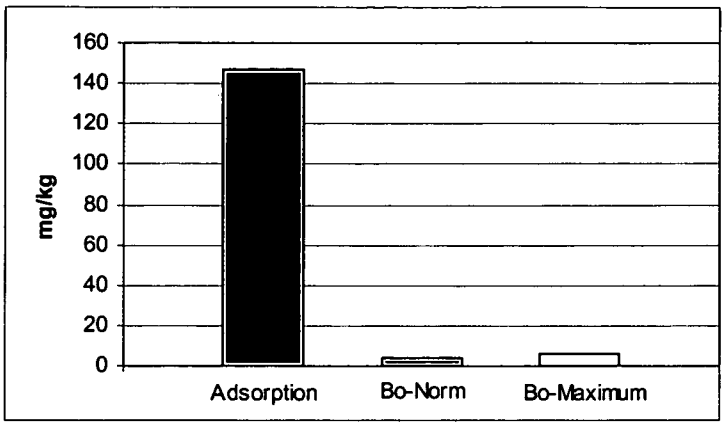


Abbildung 18: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer IV, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Co^{2+} zeigt eine sehr starke Adsorption. Der experimentell bestimmte Adsorptionsfaktor ist sogar der höchste aller eingesetzten zweiwertigen Ionen.

Eisen

a) Eisen II

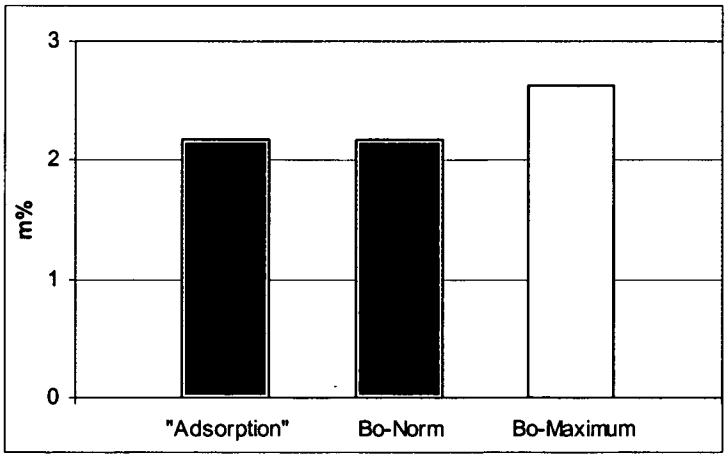


Abbildung 19: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen II, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

b) Eisen III

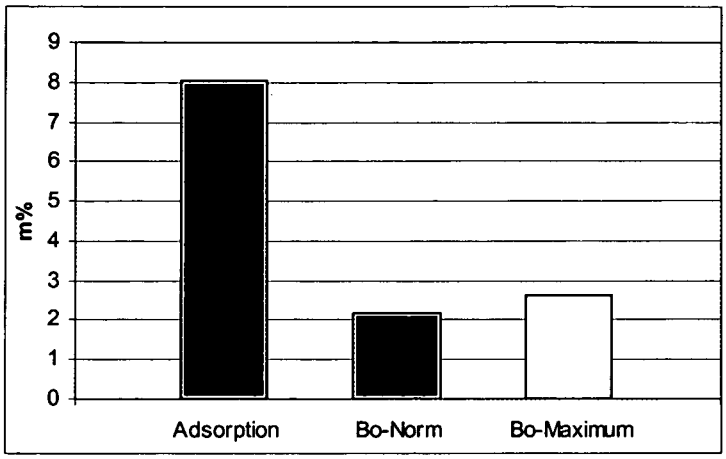


Abbildung 20: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

c) Eisen III in HNO_3

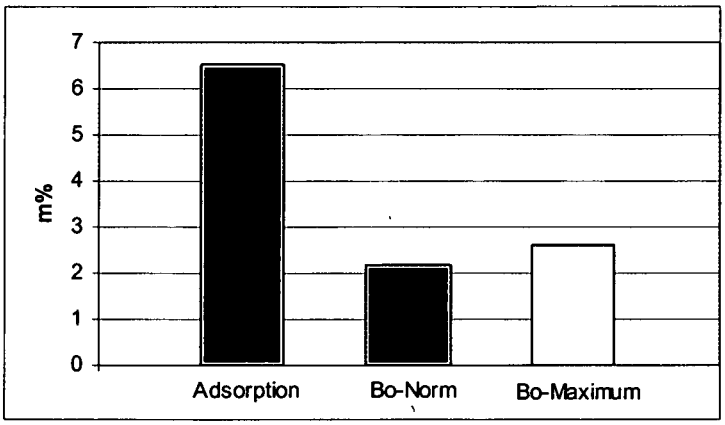


Abbildung 21: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen III in Salpetersäure, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Die Adsorption von Fe^{2+} und Fe^{3+}- Ionen an der Glasoberfläche zeigt sehr auffällige Unterschiede: Während bei Fe^{2+} keine Zunahme der Konzentration beobachtet werden kann, ist das Ausmaß der Fe^{3+} Adsorption (zusätzlich zur makroskopisch beobachtbaren Massezunahme während der Versuchsdurchführung) in der NAA überwältigend.

Die Adsorption ist nicht auf die Bildung von $Fe(OH)_3$ zurückzuführen, wie durch die Ergebnisse der identischen Versuchsdurchführung im salpetersauren Ambiente gezeigt werden konnte. Die Salpetersäure hat auf die Adsorption keinen allzu großen Einfluß.

Europium

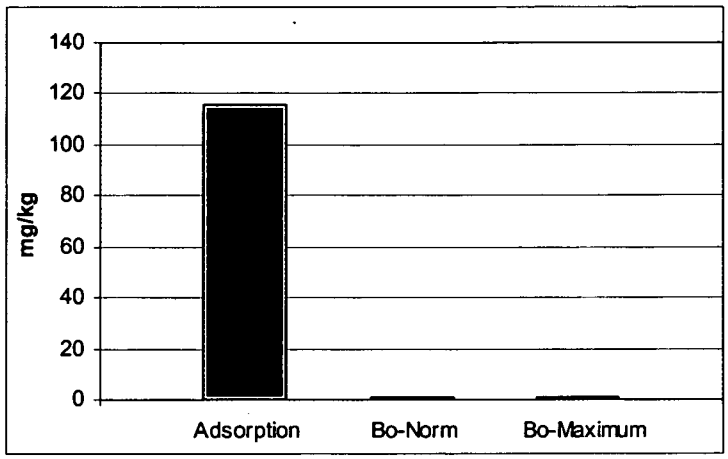


Abbildung 22: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Europium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Europium-Ionen werden wie meisten anderen Lanthaniden sehr stark adsorbiert. Es ist offenbar unerheblich, daß beim Versuch Eu^{2+} - Ionen verwendet wurden, sie werden in ähnlichem oder sogar noch stärkerem Ausmaß adsorbiert als die übrigen dreiwertigen Seltenerd-Ionen.

Kalium

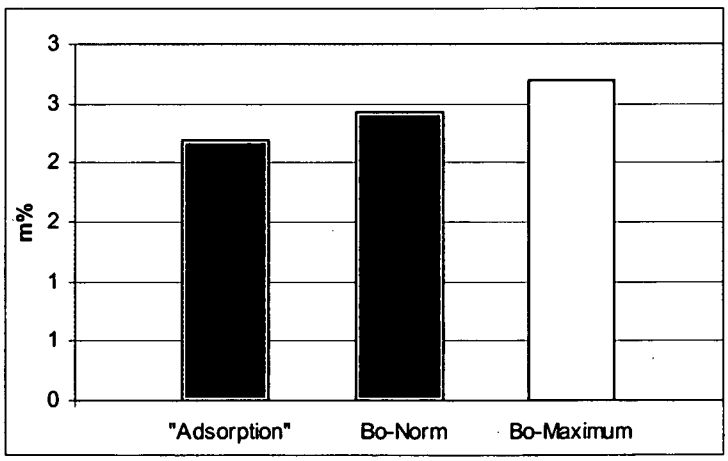


Abbildung 23: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Kalium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Kalium zeigt auch beim Einsatz von Kaliumsulfid keine spezifische Wechselwirkung mit dem Bo-Pulver, wie schon beim Versuch mit $K_2Cr_2O_7$ zu beobachten war.

Die in Abbildung 23 gezeigte „Abnahme" von K^+ im Vergleich zur Bo-Norm ist auf natürliche Schwankungen des Kaliumgehalts im Bimsstein zurückzuführen.

Lanthan

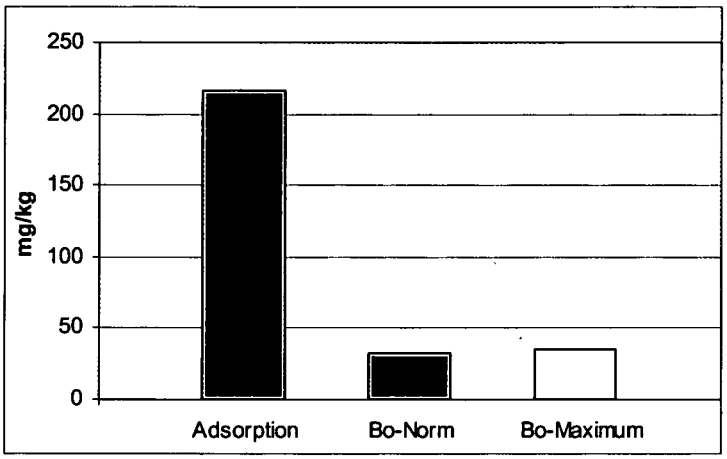


Abbildung 24: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Lanthan, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Lanthan zeigt zwar eine stark ausgeprägte Adsorption am Bimssteinpulver, diese ist jedoch deutlich geringer als bei anderen Lathaniden (etwa Europium oder Lutetium). Generell scheinen die leichten Seltenen Erden etwas weniger stark zu adsorbieren als die schweren. Vergleicht man die Konzentrationen der hier eingesetzten Vertreter der Ceriterden und Yttererden (siehe Exkurs: „Die Lanthanoid-Kontraktion"), ist eine Tendenz in diese Richtung zu beobachten.

Exkurs: **Die Lanthanoid-Kontraktion**
Die Lanthanoiden haben einige aperiodische Eigenschaften, also solche, bei denen sich bestimmte Charakteristika stetig von Element zu Element ändern.
Die Lanthanoid-Kontraktion ist die wichtigste dieser Eigenschaften. Man versteht darunter die kontinuierliche Abnahme der Ionenradien der dreiwertigen Seltenerd-Ionen; die Ionenradien „kontrahieren" also mit steigender Atommasse von 1,172 (La^{3+}) bis 1,001 Å (Lu^{3+}). Diese außergewöhnliche Eigenschaft – man würde nach logischen Gesichtspunkten das Gegenteil erwarten – zeigen im Periodensystem nur noch die Actinoiden. Man spricht in diesem Falle von der Actinoid-Kontraktion.
Grund für die Lanthanoid-Kontraktion ist das Auffüllen der innen gelegenen 4 f – Schale, wodurch bei steigender Kernladungszahl die (mehr und mehr aufgefüllten) Elektronenunterschalen fester an den Kern gebunden werden.
Das kleine Ionenradien-Intervall von nur rund 0,15 Å bedingt die chemische Ähnlichkeit der Lanthaniden und ihr ständiges gemeinsames Vorkommen. Dazu gesellen sich in der Natur die leichteren Ionen der ersten Nebengruppe, das Sc^{3+} (Ionenradius 0,89 Å) und Y^{3+} (1,04 Å) man spricht genau genommen erst dann von „Lanthanoiden". Scandium und Yttrium fügen sich gut in den Ionenradienbereich ein und sind daher mit den Lanthaniden eng verwandt und in ihren Vorkommen stets vergesellschaftet.
Die Seltenen Erden lassen sich in die Gruppe der leichten Lanthanoiden (Ce-Gd) und die der schweren Lanthanoiden (Gd-Lu) einteilen, wobei die chemische Ähnlichkeit der Elemente innerhalb dieser Gruppen noch viel größer ist als ohnehin schon innerhalb der Lanthanoiden. Wegen der innerhalb einer Gruppe dominierend vorkommenden Elemente werden diese Untergruppen auch Ceriterden und Yttererden bezeichnet. Das Y^{3+}-Ion fällt mit seinem Ionenradius (1,04 Å) mitten in den Bereich der schweren Lanthanoide neben das Holmium, dessen Ho^{3+}-Ion ebenfalls einen Ionenradius von 1,04 Å hat. Das trifft sich mit der praktischen Beobachtung, daß Holmium und Yttrium besonders schwer zu trennen sind.
Einzig das Sc^{3+} nimmt mit seinem geringeren Ionenradius von 0,89 Å eine gewisse Sonderstellung ein.

Lutetium

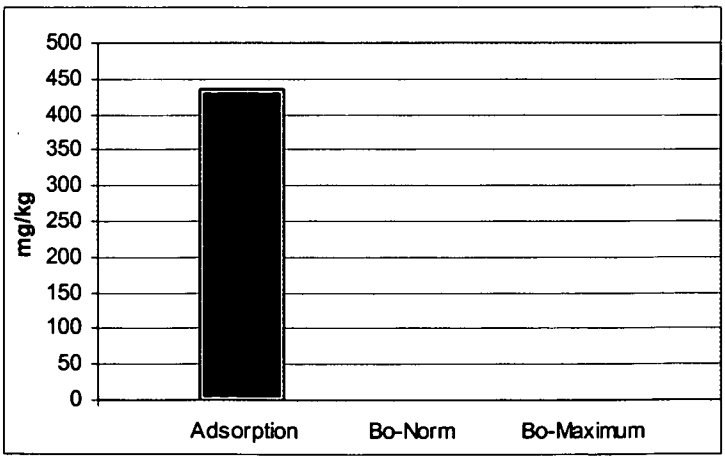


Abbildung 25: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Lutetium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Lutetium ist jenes Element, das in dieser Versuchsreihe am stärksten adsorbiert wurde. Das Lutetiumion hat folglich von allen eingesetzten Ionen die stärkste Wechselwirkung mit dem Bimssteinpulver.

Natrium

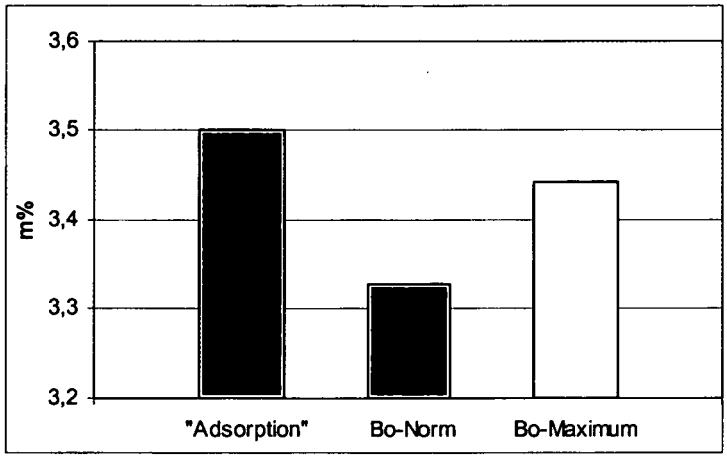


Abbildung 26: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Natrium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Natrium zeigt formal Adsorptionserscheinungen an vulkanischem Glas, die jedoch nicht signifikant zu sein scheinen, da Na^+ auch in Form von Natriumarsenat und Natronlauge eingesetzt und in beiden Fällen keine auffällige Erhöhung festgestellt werden konnte. Zu bemerken ist, daß auch die Na-Werte anderer Adsorptionsversuche nach oben hin abweichen. Es dürfte sich dabei also eher um eine natürliche Schwankung der Natriumkonzentration ein wenig über den von Claudia Peltz gefundenen Bereich hinaus handeln.

Neodym

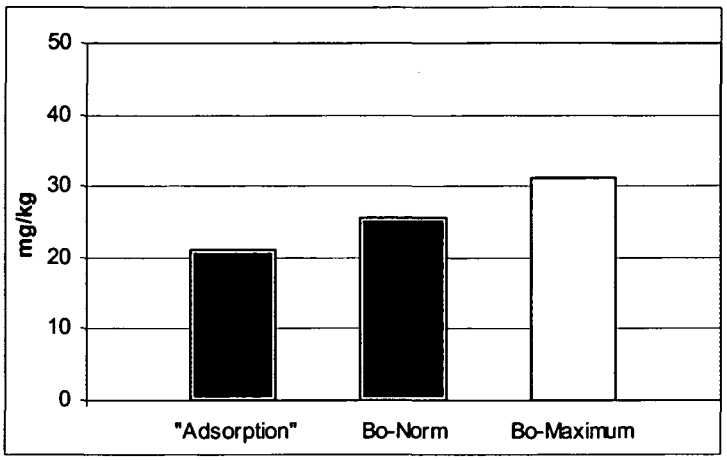


Abbildung 27: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Neodym, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Die nicht stattfindende Adsorption von Neodym ist mit Sicherheit eine der größten Überraschungen dieser Studie. Das Nd^{3+}-Ion ist das einzige dreiwertige Ion, das überhaupt nicht von der Glasoberfläche des Bo-Pulvers zurückgehalten wird. Diese Tatsache läßt Neodym aus den anderen chemisch eng verwandten Seltenen Erden, die durchwegs starke Wechselwirkung mit dem Bimsstein-Pulver zeigen, herausstechen. Eine Erklärung für dieses ungewöhnliche Phänomen muß der Verfasser schuldig bleiben.

Rubidium

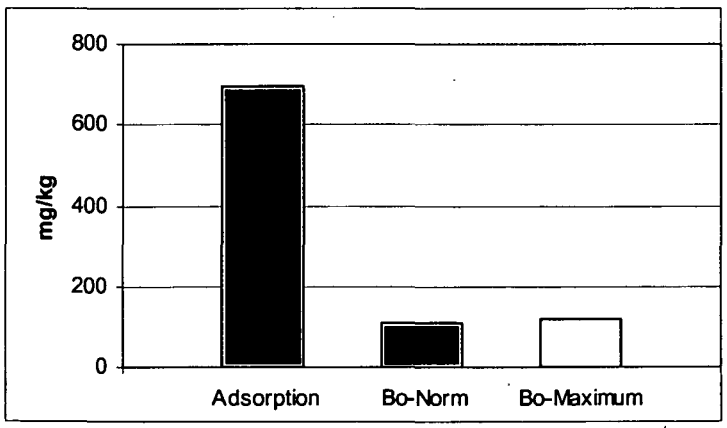


Abbildung 28: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Rubidium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Rubidium zeigt im Gegensatz zu Natrium und Kalium deutliche Wechselwirkung mit der Bimssteinoberfläche. Diese wird in der Gruppe der Alkalimetalle nur noch von Cäsium übertroffen.

Samarium

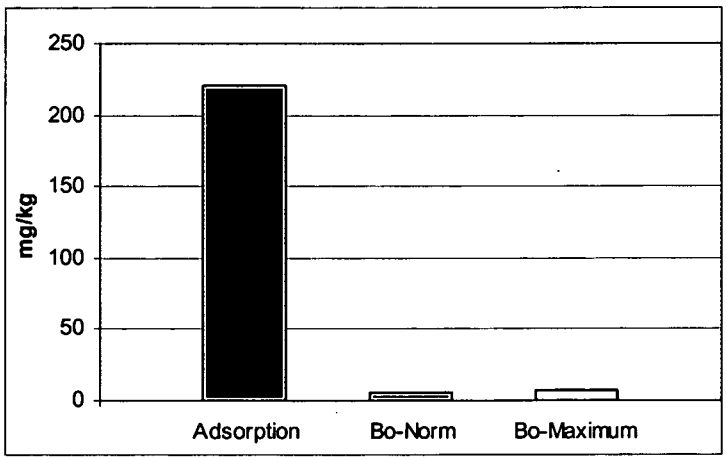


Abbildung 29: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Samarium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Das Sm^{3+}-Ion zeigt deutliche Adsorption an der Oberfläche des Glaspulvers, ebenso wie die meisten anderen Lathaniden (mit Ausnahme von Neodym).

Strontium

Wie bereits in der Versuchsvorschrift beschrieben, existieren in der Arbeitsgruppe Radiochemie bislang keine Erfahrungswerte für den Sr-Gehalt des SAT 5 Bimssteins. Bei den angegebenen Werten für die Sr-Bo-Norm und für das Bo-Maximum handelt es sich um den Mittelwert der Sr-Werte der übrigen Adsorptionsversuche. Es dürften repräsentative Werte sein.

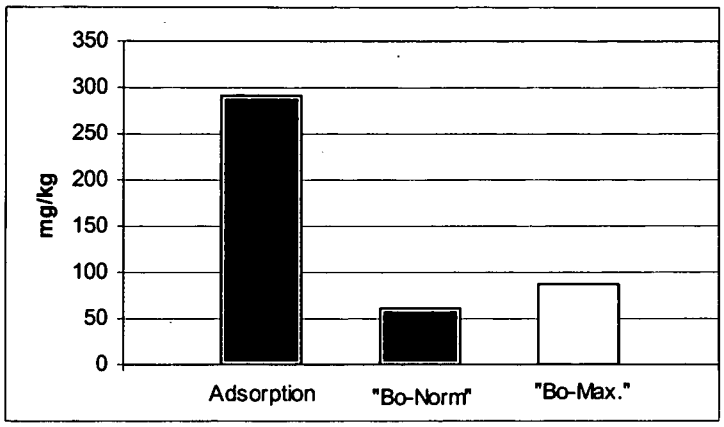


Abbildung 30: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Strontium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Strontium wird in starkem Ausmaß adsorbiert. Es ist besonders auffällig, daß das Sr^{2+}-Ion stärkere Wechselwirkung mit dem vulkanischen Glas zeigt als das Ba^{2+}-Ion. Da Kationenaustauscher zu den Ionen mit höherer Ordnungszahl in einer Gruppe generell stärkere Affinität haben, ist dieses Verhalten ungewöhnlich. Für die beschriebene Anomalie kann keine chemische Erklärung gefunden werden. Trotzdem ist die Erkenntnis, daß adsorbierte Sr^{2+}-Ionen an der Glasoberfläche deutlich geringere Mobilität haben als Ba^{2+}-Ionen, für die folgenden Betrachtungen in der Arbeit essentiell. Es ist mit ein Grund, warum Barium das Paradeelement für die Betrachtungen der stratosphärischen Adsorptionen und die anschließende Remobilisierung von der Oberfläche wurde.

Terbium

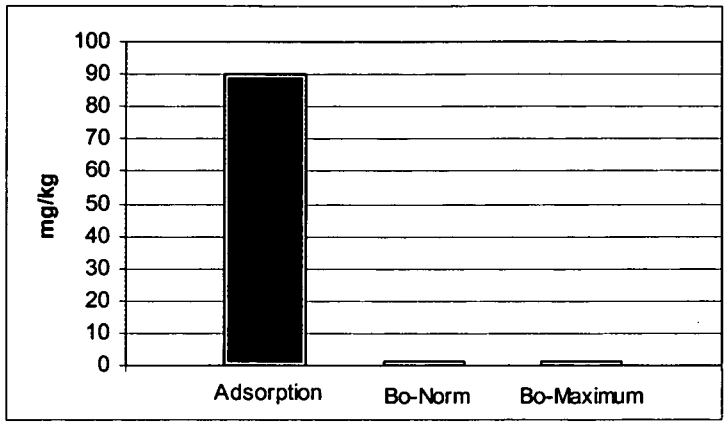


Abbildung 31: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Terbium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Wenngleich nur ein geringer Teil des Tb_4O_7 in Lösung gebracht werden konnte, zeigte dieser geringe Anteil deutliche Adsorption.

Thorium

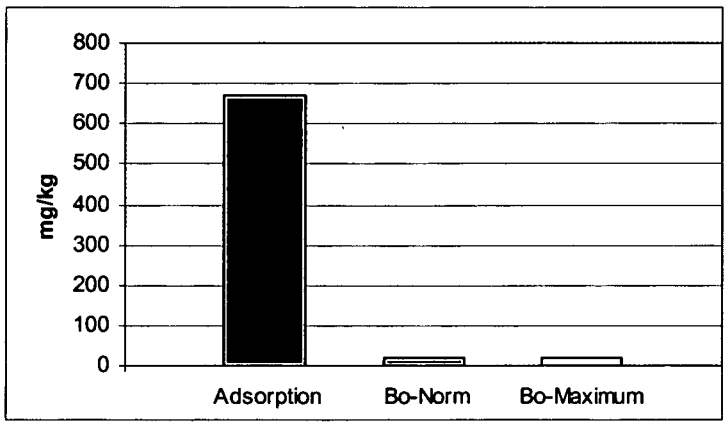


Abbildung 32: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Thorium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Das Th^{4+}-Ion wird zwar stark an der Oberfläche zurückgehalten, jedoch in geringerem Ausmaß als man für ein vierwertiges Ion (verglichen mit dem dreiwertigen Lu^{3+}) erwarten würde.

Uran

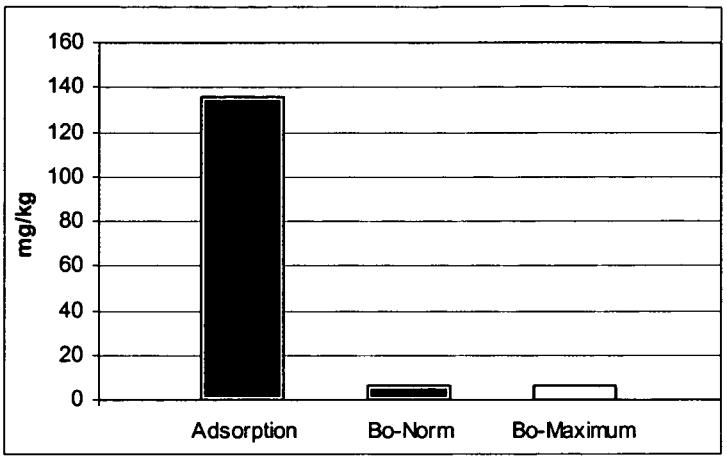


Abbildung 33: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Uran, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Das Uranyl-Ion zeigt deutliche Wechselwirkung mit der Glasoberfläche. Es muß an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen werden, daß zwar sechswertiges Uran, jedoch in Form des zweiwertigen UO_2^{2+}-Ions eingesetzt wurde. Somit zeigt das Uranyl-Ion die (nach Co^{2+}) zweitstärkste Adsorption aller zweiwertigen Kationen.

Ytterbium

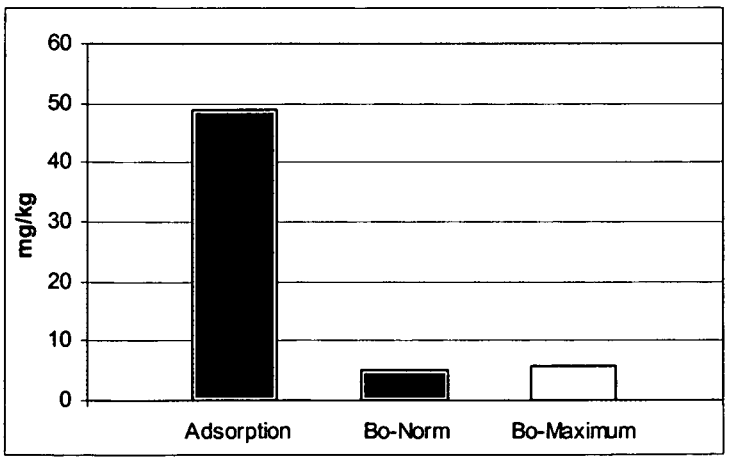


Abbildung 34: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Ytterbium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Das Yb^{3+}-Ion wird zwar adsorbiert, jedoch nicht in dem Ausmaß, wie es nach Betrachtung des chemisch eng verwandten Lutetiums (Nachbar des Ytterbiums im Periodensystem) zu erwarten wäre.

Zink

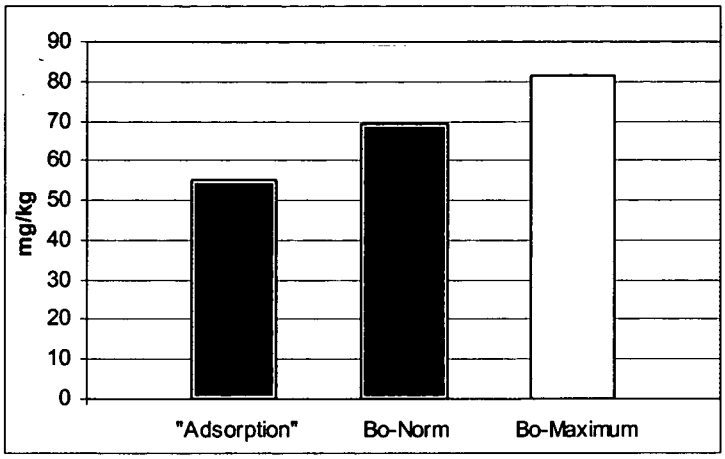


Abbildung 35: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Zink, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Es ist eine überraschende Tatsache, daß Zn^{2+} vom Glas überhaupt nicht adsorbiert wird. Zink ist somit neben Fe^{2+} das einzige zweiwertige Ion, das diese erstaunliche Eigenschaft zeigt, wobei angemerkt werden muß, daß eine geringe Fe^{2+}-Adsorption wegen vergleichsweise aus hohen Eisengehalts des Bimssteins nicht auszumachen gewesen wäre. Der geringe Gehalt an Zink hätte hingegen eine Adsorption im ppm-Bereich zugelassen.

Zirconium, (Hafnium)

Zirconium:

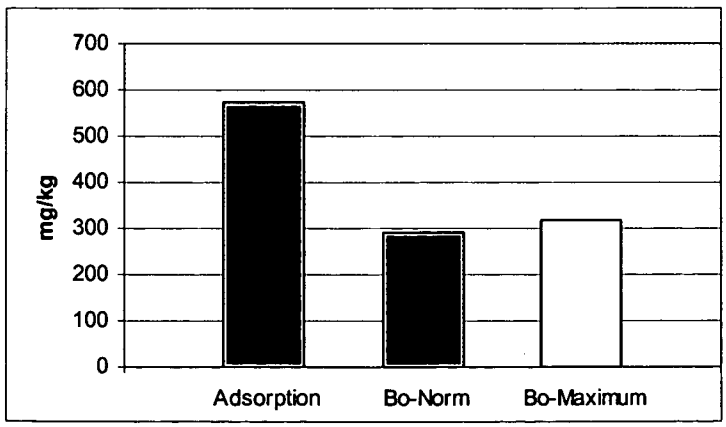


Abbildung 36: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Zirconium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Zirconium zeigt – für ein vierwertiges Kation – erstaunlich geringe Wechselwirkung mit der Bimssteinoberfläche. Auch dieses Teilergebnis der Studie ist zu den außergewöhnlichen zu zählen.

(Hafnium:)

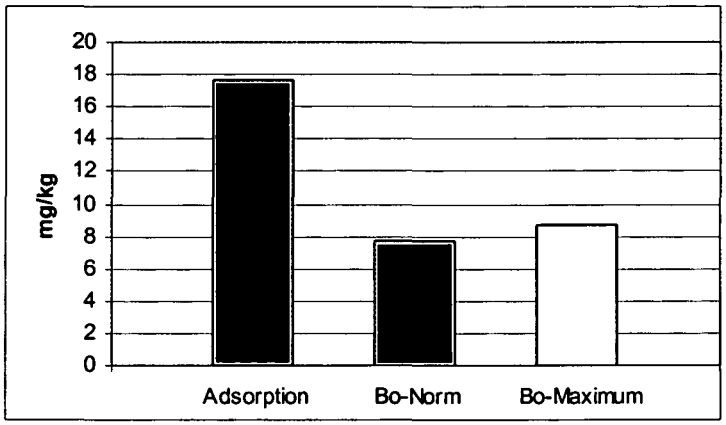


Abbildung 37: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Hafnium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert.

Der Gehalt an Hafniumnitrat im Zirconiumnitrat (techn. Reinheit) beträgt vermutlich einige Prozent. Dennoch reicht dieser geringe Anteil aus, um eine deutliche Hf^{4+}-Adsorption an der Oberfläche zu beobachten. In dieser Gruppe des Periodensystems nimmt das Ausmaß der Adsorption mit der Ordnungszahl zu, wie es für einen Kationenaustauscher typisch ist.

2.4. Ätzungsversuche

In analoger Weise zu den Adsorptionsversuchen wurde untersucht, ob einzelne Ionen auf chemischem Wege spezifisch aus der Tephra eluiert werden können. Anlass für diese Untersuchung war Tephra aus dem Sedimentbohrkern des Sees Gölhisar Gölü (Türkei).

2.4.1. Die Gölhisar Gölü – Problematik

Im Zuge der Arbeiten an Tephra, die weit vom Vulkan entfernt gefunden wurde, sind zwei Proben aus einem Bohrkern des Sediments des türkischen Bergsees Gölhisar Gölü (930 m über dem Meer, 37°08´N, 29°36´E, Südwestanatolisches Hochland) untersucht worden, die Nicholas Pearce von der University of Wales dankenswerter Weise zur Analyse überlassen hat. Vor der INAA wurden die Proben mikroskopiert:

„GHB-3#2": 85-150 µm Durchmesser. Mikroskopischer Befund: Sehr saubere Glasfraktion, 6 Nicht-Tephra-Partikel (Kristallite) pro ca. 240 Partikel. Der Grad der Verunreinigung der Probe beträgt somit ≤ 3 %. Die Verunreinigungen waren Quarz und Feldspäte.

„GHB-3#1": < 85 µm Durchmesser. Mikroskopischer Befund: Etwa identische Verunreinigung wie GHB-3#2.

Beide Proben konnten auch mittels NAA einwandfrei der minoischen Eruption von Santorini zugeordnet werden (siehe Abb. 38 und Anhang 2) [49]. Zu sehen sind die auf Bo normierten Konzentrationen der beiden Bohrkernproben. Die von den grauen Linien eingegrenzten Bereiche zeigen den von Claudia Peltz et al. [50] gefundenen Schwankungsbereich der minoischen Tephra. Die marginalen Abweichungen einzelner Elemente können dadurch erklärt werden, daß die verwendete Probe weitestgehend kristallfrei war, wie aus der Mikroskopie

[49] W.J. Eastwood, N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins (1998) „Recognition of Santorini (Minoan) Tephra in Lake Sediments from Gölhisar Gölü, Southwest Turkey by Laser Ablytion ICP-MS" J. Arch. Sci. 25, 677-687.

[50] C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.

hervorging. Die von Peltz et al. angegebenen Schwankungsbereiche stammen aus den Gesamtgesteinsanalysen. Daher wurde der typische Plot einer reinen Glasprobe (orange) zur Kontrolle hinzugefügt.

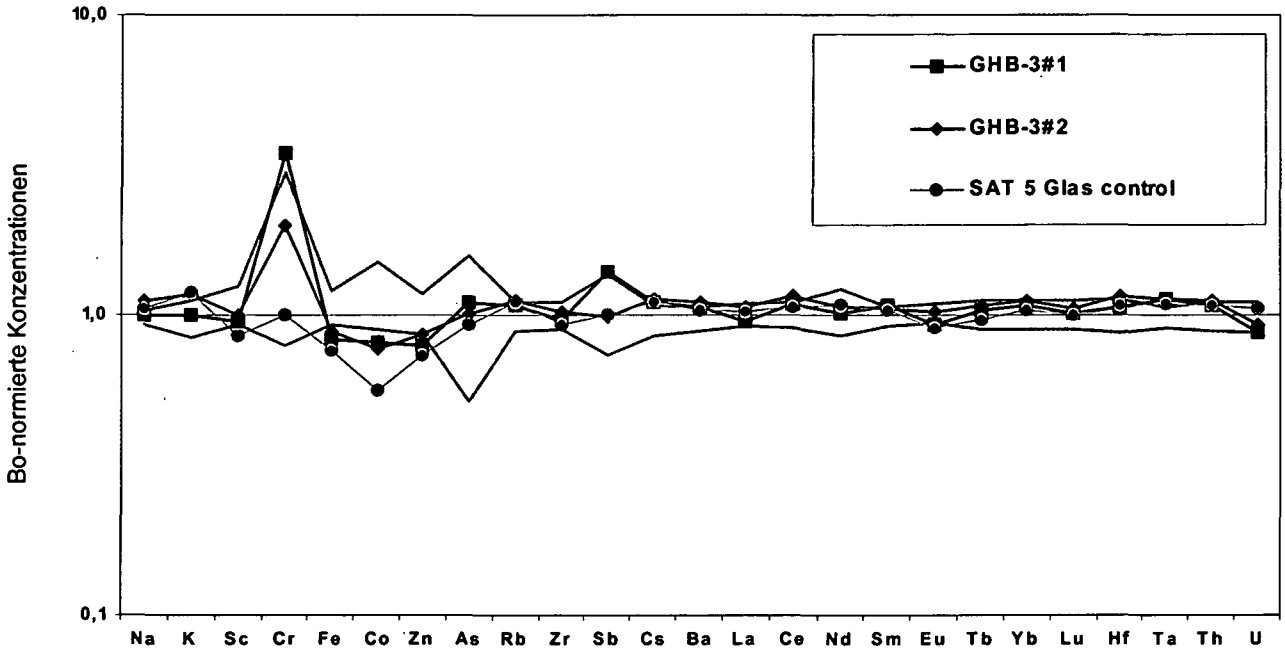


Abbildung 38: Pattern der beiden Tephraproben aus dem Gölhisar Gölü (logarithmische Skalierung), einer Glasprobe von Santorini sowie die typischen natürlichen Schwankungsbereiche der Elementkonzentrationen des oberen Bimssteins von Santorini.

Diese Ergebnisse zeigen keinerlei Anomalie bezüglich der Bariumgehalte, obwohl der Fundort weit vom Vulkan entfernt ist, was der Theorie widerspricht, daß flüchtige Bariumverbindungen insbesondere an die feinsten Partikel in der Stratosphäre adsorbieren. Es ist aber zu beachten, daß die Proben unglücklicherweise im Zuge der Probenvorbereitung mit verdünnter Flußsäure gereinigt wurden. Es ist somit anzunehmen, daß die Oberfläche der Glaspartikel mitsamt allen Adsorptionen entfernt wurde.

Da bei der Untersuchung dieser Proben keine auffällige Abweichung von unbehandelter Tephra festzustellen war, wurde die Theorie aufgestellt, daß beim Ätzen mit Flußsäure keine selektive Elution einzelner Elemente stattfindet, sondern alle Elemente mit der weggeätzten Glasschicht in gleichem Maße in Lösung gehen. Um diese Theorie zu untermauern, wurde das Szenario

im Labormaßstab simuliert und Bimssteinpulver mit verschiedensten Säuren, Basen, oxidierenden und reduzierenden Verbindungen behandelt, um eine etwaige signifikante Änderungen im chemischen Fingerabdruck festzustellen.

2.4.2. Versuchsdurchführung

Wie die aktuelle Literatur zeigt [51], ist Glas keineswegs inert gegenüber sauren oder basischen Angriffen. Es soll daher in der folgenden Versuchsserie gezeigt werden, ob es bei einem derartigen Angriff zu Veränderungen in der Gesamtzusammensetzung des vulkanischen Materials kommt.

Die Ätzversuche wurden analog den Adsorptionsversuchen durchgeführt: 5-minütiges (nur bei der Verwendung von HF 1-minütiges), ultraschallunterstütztes Einwirken der Chemikalie auf das Bimssteinpulver, gleiches Reinigungsprocedere mit Abzentrifugieren wie bei den Adsorptionsexperimenten.
Folgende Chemikalien wurden verwendet:
Ascorbinsäure, CH_3COOH, HCl, HF, HNO_3, H_2O, H_2O_2, H_3PO_4, H_2SO_4, NaOH sowie NH_3.

<u>Ammoniak</u>
Ammoniak ist eine schwache anorganische Lewisbase, die Reaktion mit Wasser,
$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH$,
spielt eine untergeordnete Rolle. Da sich das Ammoniakmolekül als Ligand in zahlreichen Metallkomplexen anbietet, wurde in diesem Experiment untersucht, ob Ammoniak in der Lage ist, Metallionen aus der Glasoberfläche zu komplexieren und die Gesamtzusammensetzung des Bimssteinpulvers auf diese Weise zu verändern.
Ansatz: Einwaage: 375,82 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 4 ml NH_3-Lösung p.a. 25% + 4 ml H_2O tridest. (ergibt eine 12,5 %ige Ammoniaklösung).
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 353,54 mg SAT 5 (94,1 %)

[51] D. Wolff-Boenisch, S.R. Gislason, E.H. Oelkers, C.V. Putnis (2004) „The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C" Geochim. Cosmochim. Acta 68, 4843-4858.

Ascorbinsäure

[(R)-5-[(S)-1,2-Dihydroxyethyl]-3,4-dihydroxy- 5H- furan- 2- on]

Ascorbinsäure ist eine stark reduzierende organische Verbindung. Die entsprechende Redoxreaktion kann zur Verdeutlichung des reduzierenden Charakters Abb. 39 entnommen werden.

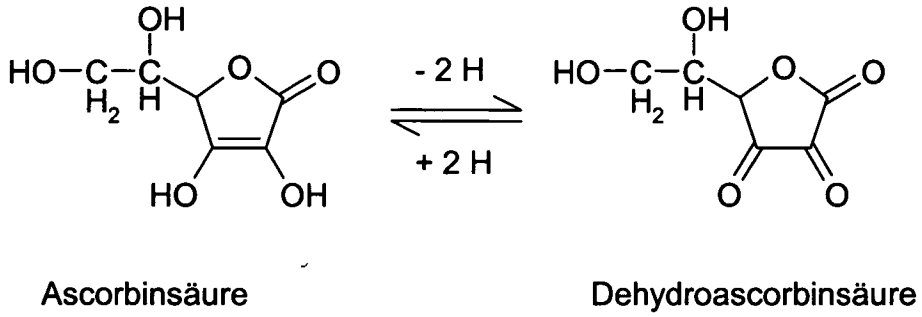


Abbildung 39: Redoxreaktion von Ascorbinsäure.

Bei einigen polyvalenten Kationen sind die reduzierten Spezies infolge der niedrigeren Gitterenergie leichter löslich als die analogen Verbindungen des höherwertigen Kations; ein typischer Vertreter für dieses Phänomen ist das Ionenpaar Fe^{2+} und Fe^{3+}.

Ansatz: Einwaage: 406,80 mg SAT 5 (Bo-Pulver), 1,4 g Ascorbinsäure + 8 ml H_2O tridest. (das entspricht einer 1 M Lösung)
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 385,59 mg SAT 5 (94,8 %)

Essigsäure

Essigsäure wurde als typische schwache organische Säure gewählt, um etwaige Ätzungen und/oder Komplexierungsreaktionen unter diesen Bedingungen zu beobachten.
Es wurden zwei relativ hohe Konzentrationen verwendet, nämlich 20 % und 40% CH_3COOH.

a) Essigsäure 40 %

Ansatz: Einwaage: 450,8 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml CH_3COOH 40 %

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 428,68 mg SAT 5 (95,1 %)

b) Essigsäure 20 %

Ansatz: Einwaage: 433,32 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml CH_3COOH 20 %
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 416,64 mg SAT 5 (96,2 %)

Flußsäure

Das Experiment mit Flußsäure ist als das zentrale der Ätzungsversuche zu betrachten, da auch das Probenmaterial des Gölhisar Gölü mit HF behandelt wurde, ohne Beobachtung von Auffälligkeiten in der Zusammensetzung der Tephra. HF ist die einzige Säure, die in der Lage ist, Silikate stark anzugreifen, und zwar entsprechend folgender Reaktion:

$SiO_2 + 4\ HF \rightarrow SiF_4 \uparrow + 2\ H_2O$

In den Experimenten mit HF wurde nicht nur SAT 5 - Bimssteinpulver verwendet, sondern auch die reine, also kristallitfreie Glasfraktion (SAT 5 Glas). Nicholas Pearce verwendete 1 % Flußsäure (0,58 M), daher wurde auch bei diesem Experiment dieselbe Konzentration sowie zusätzlich 1 molare Flußsäure eingesetzt.
Um die Flußsäure nicht allzu lange auf das Versuchsmaterial einwirken zu lassen, was infolge der Auflösung des Silikats einen deutlichen Verlust an Probenmaterial bedeutet hätte, wurde die Versuchsdauer mit 1 min im Ultraschallbad deutlich kürzer gehalten als bei den übrigen Versuchen.
Die Flußsäure wurde durch Verdünnung von 40 % HF suprapur mit H_2O tridest. hergestellt.
Unmittelbar nach Versuchsbeendigung wurde der sauren Suspension 1 ml NH_3 25% zugesetzt, um die Flußsäure zu neutralisieren.

a) Flußsäure 1 %, Bo-Pulver

Ansatz: Einwaage: 524,10 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml HF 1 %
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 488,04 mg SAT 5 (93,1 %)

b) Flußsäure 1 M, Bo-Pulver

Ansatz: Einwaage: 600,98 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml HF 1 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 566,40 mg SAT 5 (94,3 %)

c) Flußsäure 1 %, SAT 5 Glas

Ansatz: Einwaage: 311,54 mg SAT 5 Glas, + 8 ml HF 1 %

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 276,74 mg SAT 5 Glas (88,8 %)

d) Flußsäure 1 M, SAT 5 Glas

Ansatz: Einwaage: 302,63 mg SAT 5 Glas, + 8 ml HF 1 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 270,01 mg SAT 5 Glas (89,2 %)

Insbesondere bei diesen Versuchen wurde versucht, bei der Dekantation nach der Zentrifugation kein Pulver zu verlieren, dennoch war ein ungewohnt hoher Gewichtsverlust nach der Versuchsdurchführung und Trocknung zu bemerken. Das kann nur durch die Wegätzung der Oberfläche des Probenmaterials erklärt werden.

Natriumhydroxid

Ähnlich wie Flußsäure sind auch starke Basen wie etwa Natronlauge in der Lage, Glas anzugreifen, wenngleich in geringerem Ausmaß bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit. Es kommt auch eher zum Quellen der Glasoberfläche als zu deren Wegätzen wie bei der Verwendung von Flußsäure.

Ansatz: Einwaage: 492,64 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml NaOH 1 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 381,62 mg SAT 5 (94,8 %)

Phosphorsäure

Die Orthophosphorsäure H_3PO_4 bildet mit einer Vielzahl von mehrwertigen Kationen schwerlösliche bis schwerstlösliche Phosphate. Aus diesem Grund galt es zu beobachten, ob sich das Verhalten von mit Phosphorsäure bzw. von

mit Salpetersäure geätztem Bimssteinpulver wesentlich voneinander unterscheidet, da die Salze der Salpetersäure durchwegs gut wasserlöslich sind.

Diese Überlegung spielte insbesondere bei der Zersetzung von Kristalliten eine Rolle. Im Bimsstein kommen einige Elemente bevorzugt in Kristallen vor, die in der Glasmatrix verteilt sind. Beispielsweise tritt Arsen in Form von Sulfiden, etwa As_2S_3, auf.

Diese Sulfide zersetzen sich bei Kontakt mit Säure unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Ziel war es, herauszufinden, ob es dabei einen Unterschied macht, ob das freiwerdende Kation als Phosphat gefällt wird oder als Nitrat in Lösung bleibt.

a) Phosphorsäure 3 M

Ansatz: Einwaage: 445,3 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_3PO_4 3 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 421,34 mg SAT 5 (94,6 %)

b) Phosphorsäure 1 M

Ansatz: Einwaage: 419,3 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_3PO_4 1 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 400,2 mg SAT 5 (95,6 %)

Salpetersäure

Die Salpetersäure bildet im Gegensatz zur Phosphorsäure leicht lösliche Nitrate. Kationen werden von Nitraten gemäß der spektrochemischen Reihe jedoch nur sehr schwach komplexiert.

Es wurden auch in diesem Fall zwei unterschiedliche Konzentrationen gewählt und zwar 2 M und 0,5 M HNO_3.

a) Salpetersäure 2 M

Ansatz: Einwaage: 333,55 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml HNO_3 2 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 314,85 mg SAT 5 (94,4 %)

b) Salpetersäure 0,5 M

Ansatz: Einwaage: 339,41 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + + 8 ml HNO_3 0,5 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 322,78 mg SAT 5 (95,1 %)

Salzsäure

Chlorwasserstoff ist ein prominenter Bestandteil der bei einer vulkanischen Eruption freigesetzten Gase, ebenso wie alle anderen Halogenwasserstoffe. Aus diesem Gesichtspunkt ergab sich die Motivation, auch HCl in der Serie der Ätzungsversuche einzusetzen, um etwaige Konzentrationsänderung festzustellen.

a) Salzsäure 2 M

Ansatz: Einwaage: 358,04 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml HCl 2 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 339,67 mg SAT 5 (94,9 %)

b) Salzsäure 0,5 M

Ansatz: Einwaage: 394,22 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml HCl 0,5 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 371,87 mg SAT 5 (94,3 %)

Schwefelsäure

Ebenso wie Chlorwasserstoff sind auch Schwefeloxide, insbesondere SO_2, das aber in der Atmosphäre zu SO_3 oxidiert wird, bei Vulkanausbrüchen in hohen Konzentrationen vertreten. In Eisbohrkernen dienen Leitfähigkeitsmessungen zum Zwecke des Auffindens von Schwefelsäuresignalen sogar der Identifizierung von Schichten, die während Vulkanausbrüchen entstanden sind.

a) Schwefelsäure 2 M

Ansatz: Einwaage: 432, 37 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_2SO_4 2 M

Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 404,26 mg SAT 5 (93,5 %)

b) Schwefelsäure 0,5 M

Ansatz: Einwaage: 498,40 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_2SO_4 0,5 M
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 466,47 mg SAT 5 (93,6 %)

Wasser

a) Wasser 100°C

Ansatz: Einwaage: 320,02 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_2O tridest, 1 min lang gekocht (100°C)
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 303,74 mg SAT 5 (94,9 %)

b) Wasser 30°C

Ansatz: Einwaage: 393,17 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_2O tridest, 10 min lang bei konstant 30°C im Ultraschallbad
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 376,86 mg SAT 5 (95,8 %)

Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid wurde verwendet, um oxidierende Effekte zu simulieren. Es ist bekannt, daß Uran(VI)-Verbindungen (Uranylverbindungen UO_2^{2+}) sehr viel besser wasserlöslich sind als Uran(IV)-Verbindungen, wie z.B. UO_2.
Auch einige Chromate sind besser löslich als Chromverbindungen mit niedrigerer Wertigkeit.
Mittels Wasserstoffperoxid sollte untersucht werden, ob sich die genannten Elemente im oxidierenden Ambiente bevorzugt aus der Glasoberfläche lösen und somit zu einer Veränderung der Gesamtgesteins-Zusammensetzung führen können.

Ansatz: Einwaage: 372,10 mg SAT 5 (Bo-Pulver), + 8 ml H_2O_2 30%
Einwaage nach der Versuchsdurchführung und Trocknung: 348,92 mg SAT 5 (93,8 %)

2.4.3. Bestrahlung und Auswertung

Die Proben der Versuche mit H_2O (100°C und 30°C), HNO_3 (2 M und 0,5 M), HCl (2 M und 0,5 M), H_2SO_4 (2 M und 0,5 M), H_3PO_4 (3 M und 1 M), HF (1 % und 1 M, jeweils an SAT 5 Bimssteinpulver sowie an der reinen Glasfraktion), sowie CH_3COOH (40 % und 20 %) wurden in einer Serie analysiert:
Bestrahlungsdauer: 38 h 38 min im Zentralen Bestrahlungsrohr
Nach 5 Tagen erfolgte die Mittelzeitmessung (Meßdauer 1800 s), nach weiteren drei Wochen die Langzeitmessung (Meßdauer 10 000 s).

Die Proben der Versuche mit H_2O_2, NaOH, NH_3 und Ascorbinsäure wurden in einer weiteren Serie (gemeinsam mit den Proben aus den Adsorptionsversuchen) analysiert:

Bestrahlungsdauer: 30 h 39 min im Zentralen Bestrahlungsrohr
Nach 5 Tagen erfolgte die Mittelzeitmessung (Meßdauer 1800 s), nach weiteren drei Wochen die Langzeitmessung (Meßdauer 10 000 s).

2.4.4. Ergebnisse und Diskussion

Die tabellarisch aufgelisteten NAA - Analysenergebnisse sind in Anhang 3 zu finden. Da zwei unterschiedliche Versuchs-„Rohstoffe" verwendet wurden, nämlich SAT 5 – Bimssteinpulver und die reine Glasfraktion des SAT 5, wurde von beiden Spezies jeweils eine unbehandelte Kontrollprobe („SAT 5 Control" und „SAT 5 Glas Control") mitanalysiert.
Das zusammenfassende Elementpattern ist in Abb. 40 dargestellt. Wie bereits zuvor beschrieben, wurden die Elementkonzentrationen auf den Durchschnittswert von Bo normiert.

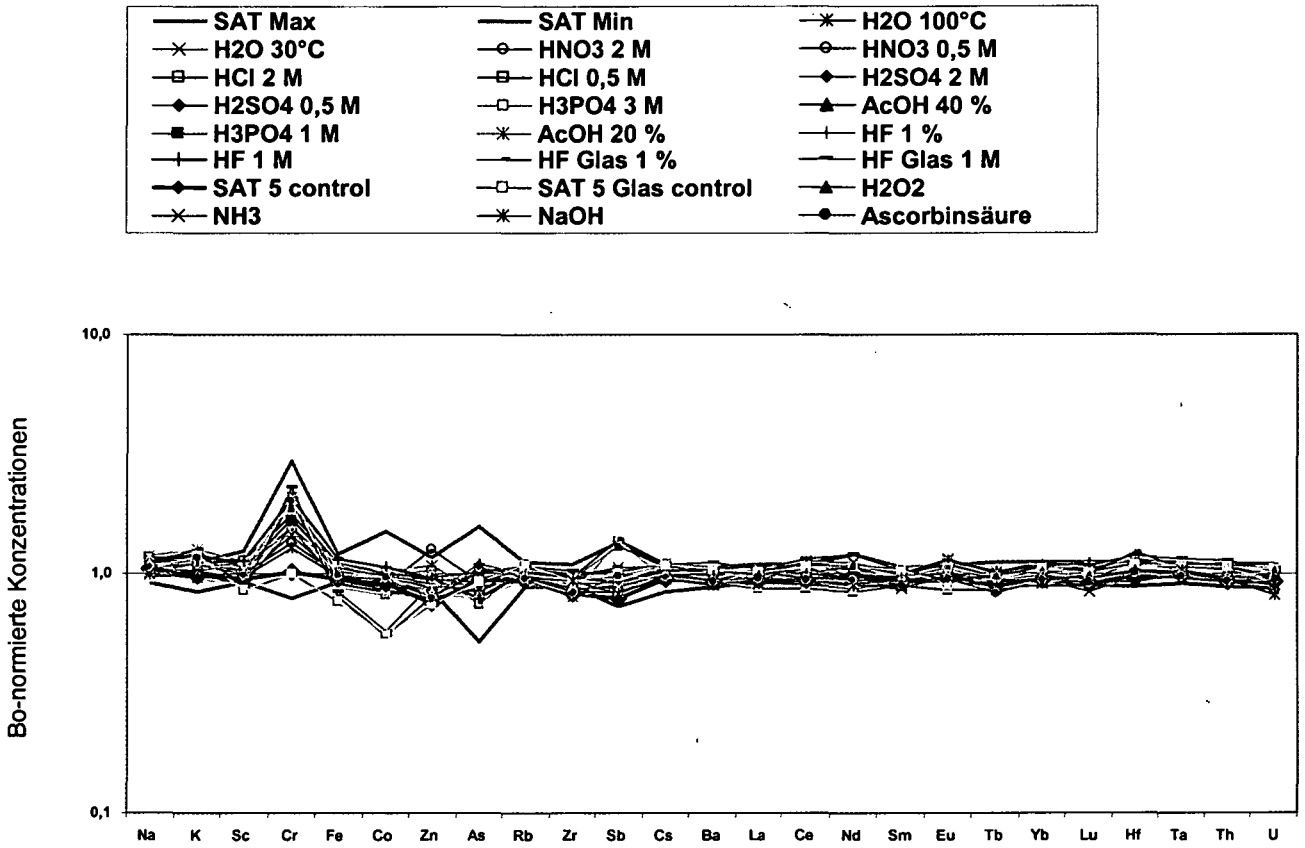


Abbildung 40: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Ätzversuche, normiert auf die Bo-Durchschnittskonzentration.

Die dicken grauen Linien stehen für die Minimal- und Maximalwerte des Konzentrationsbereichs des oberen Bimssteins.

Wie zu erkennen ist, verursacht keine der durchgeführten chemischen Behandlungen eine signifikante Abnahme einzelner Elementkonzentrationen im vulkanischen Probenmaterial. Es ist zu beachten, daß einzelne Abweichungen der SAT 5 – Glas – Proben typisch für die separierte Glasfraktion sind (z.B. Sc, Fe, Co), wie die SAT 5 – Glas – control sample durch ihr identisches Verhalten bestätigt.

Wie die Adsorptions- und Ätzversuche zeigen, kann zusammenfassend geschlossen werden, daß es nicht möglich ist, einzelne Elemente spezifisch aus der Glasmatrix zu lösen, wohl aber Ionen in Ionenaustauschreaktionen an der Oberfläche zu adsorbieren.
Selbst bei der Behandlung mit HF kommt es zu keiner selektiven Elution einzelner Elemente. Dabei wird die Oberfläche signifikant abgeätzt, wie durch den Gewichtsverlust des eingesetzten Materials zu erkennen ist. Dennoch werden alle Elemente im selben Ausmaß entfernt. Man konnte es folglich den Proben von Nicholas Pearce aus dem Gölhisar Gölü in der Analyse auch nicht ansehen, daß sie mit HF gereinigt wurden. Durch den Umstand, daß bei diesen Proben die Oberfläche entfernt wurde, läßt sich aus den Analysenergebnissen kein Schluß auf etwaige Adsorptionen von stratosphärischem Barium oder Strontium ziehen.
Darüber hinaus muß die (Wasser-) Löslichkeit der adsorbierten Verbindungen bei diesen Betrachtungen berücksichtigt werden: Wenn angenommen werden kann, daß die Glaspartikel aus dem Gölhisar Gölü - Bohrkern während des Transportes durch die Stratosphäre Barium und Strontium adsorbiert haben, wäre es vorstellbar, daß sich die Adsorptionen beim Sinken durch das Seewasser und während der lange andauernden, feuchten Lagerung im Sediment wieder aufgelöst haben, bzw. von den Huminsäuren des Torfs komplexiert wurden. Wenn feinste Partikel der typisch flüchtigen Erdalkaliverbindungen, wie Oxide (in weiterer Folge Hydroxide) oder Chloride, an den Partikeln anlagern, hätte nur ein vergleichsweise geringer Anteil dieser Ionen die Möglichkeit, sich durch Ionenaustausch an die Oberfläche zu binden. Es ist denkbar, daß ein Großteil des anhaftenden gut löslichen Partikels beim Eintrag in den See wieder in Lösung geht, wodurch der Adorptionseffekt deutlich geringer ausfallen würde als die Eisbohrkernuntersuchungen von Hammer et al. gezeigt haben.

Es scheint durchaus vorstellbar, daß bedingt durch die Lagerung der Tephra im Eis der Eisbohrkerne diese Adsorptionen besser erhalten geblieben sind. Die Mobilität von Partikeln wäre in diesem Fall deutlich eingeschränkt, wodurch im Laufe der Zeit der Kontakt zwischen adsorbiertem Partikel und Ascheteilchen intensiver würde und der Ionenaustausch in höherem Maße zur Geltung käme.

2.5. Die Tilos-Problematik

Da die Proben aus dem Gölhisar Gölü keinen Hinweis auf chemische Reaktionen während des Transportes durch die hohe Atmosphäre liefern konnten, wurde ein anderer Schauplatz für ähnliche Betrachtungen gewählt, nämlich die Insel Tilos.

Tilos (36,25 N, 27,25 E) ist eine nichtvulkanische Kalkinsel der Ägäis (Dodekanes, Griechenland), etwa 13 km südöstlich von Nisyros, 38 km südlich von Kos und 37 km nordwestlich von Rhodos gelegen, siehe Abb. 41.

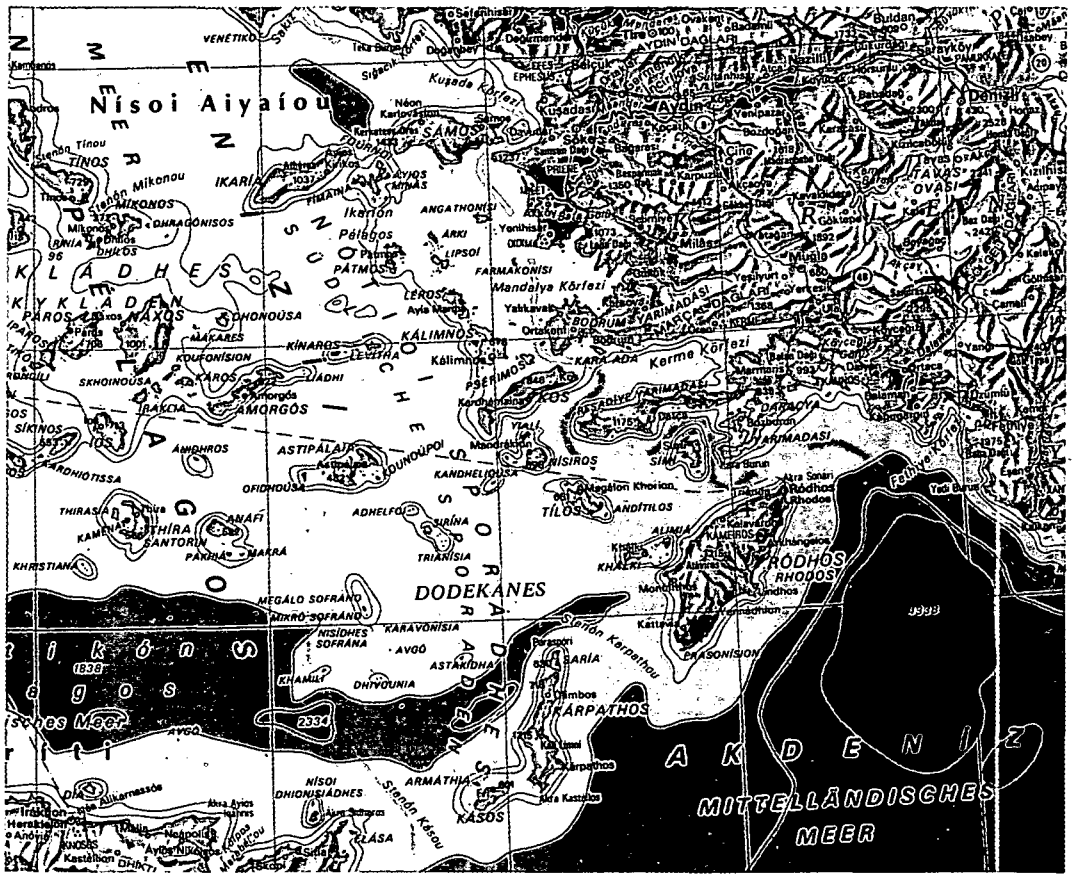


Abbildung 41: Die Inselgruppe der Dodekanes mit Tilos. Quelle: Der Große ÖAMTC Welt Atlas, IGDA Officine Grafiche Novara, Novara 1984.

Die Insel hat in der archäologischen Fachwelt in den 1970er Jahren für Aufsehen gesorgt, da in der Höhle „Charkadio" Überreste von Zwergelefanten

gefunden wurden [52]. Die Höhle liegt 2,4 km südlich des Dorfes Megalo Chorion, ca. 120 m über dem Meeresspiegel und ist mit dem Portal nach Westen geöffnet. Der bis zu 4,5 m hohe, hallenförmige Höhlenraum, ist flach gegen Nordosten geneigt und hat eine Ausdehnung von etwa 180 m^2.

In Kooperation mit Robert Seemann vom Naturhistorischen Museum in Wien wurde im Rahmen des Projekts untersucht, ob die schichtweise abgelagerten Höhlensedimente und die darin verteilten Knochen datiert werden können. Grundlage dafür ist die Nähe zum vulkanischen Eruptionszentrum zwischen Kos und Nisyros, die bewirkt hat, daß auf dem nichtvulkanischen Tilos vulkanische Eruptionsprodukte gefunden wurden. Es wird angenommen, daß starke Regenfälle dieses locker abgelagerte Material mitgerissen und in die Höhle gespült haben, wo es in einer ungestörten Schichtfolge vorliegt. Das Profil des Sediments zeigt immer wieder auffällige Horizonte aus Materialien, die sich von der übrigen Sedimentmatrix abheben, nämlich apatithaltige Horizonte (weiße, rundliche Konkretionen), Versturzhorizonte und eine 10 cm dicke Sinterschicht. Derartige Horizontbildungen sind typisch für einen ungestörten normal-stratigraphischen Schichtaufbau.

Der Hintergrund dieser Kooperation mit dem Naturhistorischen Museum ist folgender: Die Analyse der vulkanischen Anteile soll nicht nur deren Herkunft klären, sondern auch eine relative Datierung erlauben, da die Zeitpunkte der Haupteruptionen von Kos und Nisyros relativ gut bekannt sind [53].

In der Höhle Charkadio findet sich vulkanisches Material in einiger Distanz zum Vulkan. Es stellt sich die Frage, ob hier Auffälligkeiten bezüglich des Barium- und Strontiumgehalts der vulkanischen Partikel und des Höhlensediments zu beobachten sind. Tilos als kalksteindominierte Insel liefert einen idealen Hintergrund für diese Zwecke, da die Barium- (und Strontium-) Gehalte in mesozoischen Jura-Kalkstein vernachlässigbar sind. Darüber hinaus liegt Barium im Kalkstein in Form von schwer löslichem $BaCO_3$ (Löslichkeitsprodukt in Wasser mit pH 7: $L_{BaCO_3} = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ mol^2/l^2) oder $BaSO_4$ ($L_{BaSO_4} = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ mol^2/l^2) vor und kann somit als völlig immobil betrachtet werden.

---

[52] F. Bachmayer, N. Symeonidis, R. Seemann, H. Zapfe (1976) „Die Ausgrabungen in der Zwergelefantenhöhle „Charkadio" auf der Insel Tilos (Deodekanes, Griechenland) in den Jahren 1974 und 1975" Ann. Naturhistor. Mus. Wien 80, 113-144.

[53] J. Keller, Th. Rehren, E. Stadlbauer (1990) „Explosive Volcanism in the Hellenic Arc: a Summary and Review" In: Hardy D.A. and Renfrew A.C. (eds.) Thera and the Aegean World III, 2, 13-26.

2.5.1. Schwermineralanalyse

Bei den Ausgrabungen des Naturhistorischen Museum in der Zwergelefantenhöhle Charkadio auf Tilos wurde neben anderen Untersuchungen auch eine Schwermineralanalyse durchgeführt. Dazu wurden Proben des Höhlensediments der Schweretrennung (oder Schwebemethode) unterzogen. Darunter versteht man die Abtrennung von mineralischen Partikeln hoher Dichte, den sogenannten Schwermineralien (Dichte > 2,89) mit Hilfe von Schwereflüssigkeiten. Typische Schwereflüssigkeiten sind etwa Tetrabromethan (ρ = 2,964) oder wäßrige Natriumpolywolframat-Lösungen, $Na_6(H_2W_{12}O_{40})\cdot H_2O$ (typische Dichte der fertigen Lösung ρ = 2,80 - 2,90).
Die Schweretrennung erfolgt durch Einbringen des Sediments in die Schwereflüssigkeit, wobei die Schwerminerale zu Boden sinken und Bestandteile mit geringerer Dichte an der Oberfläche zurückbleiben.
Neben den Schwermineralien wurden im Zuge der Aufarbeitung der Höhlensedimentproben in den oberen Schichten auch vulkanische Teilchen, bimssteinartige Partikel im Durchmesser von wenigen Millimetern gefunden, die der Neutronenaktivierungsanalyse zugeführt wurden.
Die separierten Schwermineralien wurden mikroskopiert und mittels Mikrosonde chemisch analysiert. Das Ergebnis dieser Analyse [54] läßt sich wie folgt zusammenfassen:

	Schichtbezeichnung	Tiefe im Höhlensediment	Apatit	Baryt	„Bims"-Partikel
↓ Zunehmende Tiefe in der Höhle	Ti 15	-150 cm	+	+++	+
	Ti 14	-220 cm	+	+	+
	Ti 13	-280 cm	++		+
	Ti 12	-340 cm		+++	
	Sinterschicht	ca. 350 cm			
	Ti 11	-360 cm	+	++	
	Ti 10	-430 cm	++		

Tabelle 5: Ergebnisse der Schwermineralanalyse der Höhlensedimente auf Tilos und Vorkommen von vulkanischen Eruptiva (Quelle: NHM Wien).

[54] R. Seemann, Naturhistorisches Museum Wien, persönliche Kommunikation 2005, unpublizierte Daten.

Es wurde völlig überraschend kristalliner Baryt ($BaSO_4$) gefunden, der weder aus biologischer Aktivität noch aus dem Kalkstein stammen kann. Die Form der Barytkristalle war insofern besonders auffällig, als es sich um frisch gesproßte „Barytrosen" oder „Barytigel" (Durchmesser etwa 0,15 mm) handelte, wie sie charakteristischerweise bei der langsamen Kristallisation aus wäßrigen Lösungen entstehen. Der Strontiumgehalt der Barytigel wurde mittels Mikrosonde analysiert und beträgt zwischen 1 und 6,9% $SrSO_4$.

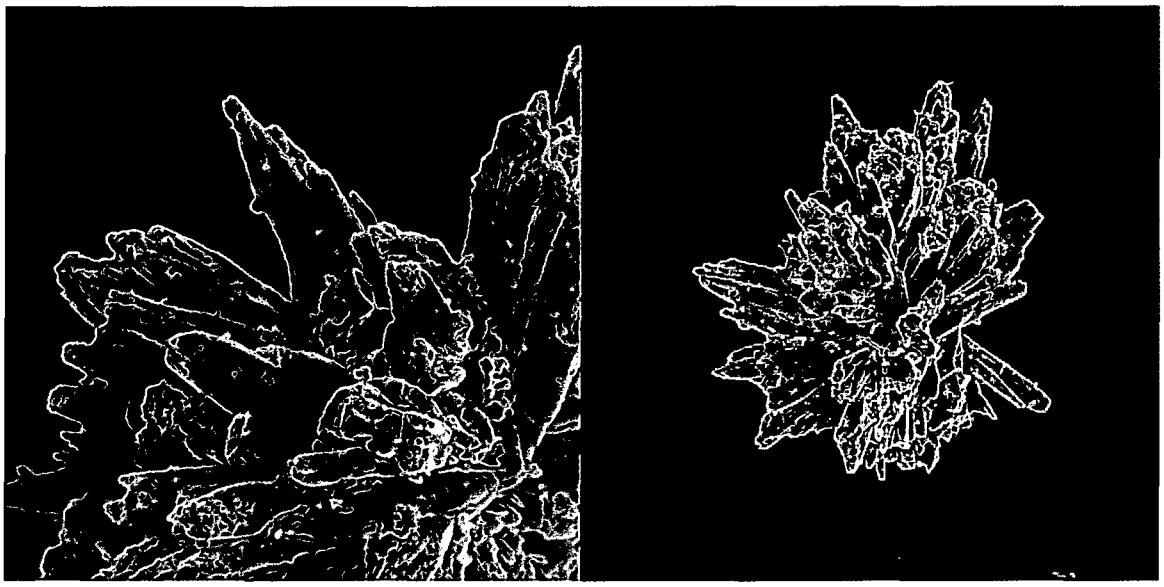


Abbildung 42: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Barytigel aus dem Höhlensediment aus Tilos. Die Bildbreite des linken Bildes beträgt 90µm, die des rechten 200µm. Quelle: Robert Seemann, Naturhistorisches Museum Wien, persönliche Mitteilung.

Diese Indizien sprechen für folgendes Szenario: Vulkanische Asche und Bimsstein werden durch die Eruption auf Tilos verfrachtet und durch schwere Regenfälle in die Höhle gespült, wo die vulkanischen Partikel sedimentieren. An den vulkanischen Eruptionsprodukten anhaftendes Bariumoxid reagiert im feuchten Ambiente des Höhlensediments zu Bariumhydroxid und geht (in einer Konkurrenzreaktion zur Adsorption an der Oberfläche des vulkanischen Glases) langsam in Lösung. Die Bariumionen bleiben allerdings nicht lange in Lösung, sondern kristallisieren mit dem allgegenwärtigen Sulfat (aus biologischer Quelle) zu $BaSO_4$ – Kristallen aus.

Da die Bildung von schwer löslichem Baryt in Konkurrenz zur Adsorption an der Glasoberfläche steht, wird das Gleichgewicht im Laufe der Zeit auf die $BaSO_4$ - Seite verschoben:

$BaSO_4 \rightleftharpoons Ba^{2+}_{(an\ Glas\ adsorbiert)}$

Ein unauffälliger Ba^{2+}-Befund der Bims-Partikel in der NAA wäre dieser Theorie zufolge nicht außergewöhnlich.

Aus diesem Grunde wurden sowohl die vom Naturhistorischen Museum zur Verfügung gestellten Sedimentproben als auch die Bimssteine aus dem Höhlensediment analysiert, wobei besonderes Augenmerk auf Ba^{2+} (und Sr^{2+}) gelegt wurde.

2.5.2. Untersuchung des Sediments und der Bims-Partikel

Alle in Tabelle 5 bezeichneten Höhlensedimentproben des 2003 vom Naturhistorischen Museum gezogenen Materials wurden mit der NAA auf die elementare Gesamtzusammensetzung hin untersucht:
Probenbezeichnungen: 10/03, 11/03, 12/03, 13/03, 14/03, 15/03
Zu diesem Zwecke wurden etwa 25 g des zur Verfügung gestellten Probenmaterials im Achatmörser durch Mahlen homogenisiert (3 µm Partikelgröße).
Die Bimsstein-Partikel wurden mikroskopiert und aufgrund ihres kleinen Durchmessers (maximal 1,5 mm) ungemahlen in die Suprasil® Quarzphiolen eingeschweißt und analysiert.

2.5.2.1. Mikroskopischer Befund

Die Mikroskopie ermöglicht zusätzliche Information zur NAA. Das Vorkommen von idiomorphen Biotit-Kristallen in Bimssteinen schließt einige Vulkane des ägäischen Raums als Quelle der Bimssteine aus, da dieser Bestandteil in dieser Form nur auf Kos und Milos zu finden ist.

Tilos 13/03 groß:
typische Bimse, Biotit bei 2 von 3, der 3. ist auch strukturell anders (der größte) und weist eine deutlich höhere Dichte auf (schwimmt nicht auf Wasser).

Tilos 13/03 klein:
4 sehr ähnliche Bimse, schlammverkrustet, 2 sichtbare Einschlüsse, 1 könnte Plättchen sein, eventuell Biotit, farblich hell/orange, fasrig.

Tilos 14/03:
5 Stück, Farbe und Struktur sehr ähnlich, in einem (größtem) keine Einschlüsse, die übrigen 4 mit Einschlüssen, vermutlich Biotit.

Tilos 15/03 (1-2 mm):
alle ähnlich, mit schwarzen Punkten/Würfeln, 2 blauschwarze Kristallite; großer Einschluß, großteils gerichtete Glasfäden.

Diese Probe wurde in Gruppen aufgeteilt:

Tilos 15a/03:
4er Gruppe, nahezu weiß (gelb), gerichtete Glasfäden aus plastischer Deformation.

Tilos 15c/03:
größter Stein, orange, schwarze Würfel an der Oberfläche, zerkratzt; großer Einschluß, eventuell Biotit.

Tilos 15/03 (2-4mm):

Tilos 15d/03:
5 Stück, einer weiß, 4 eher bräunlich. In 4er Gruppe Einschlüsse (schwarz/grün, kubisch - Pyrit?), mehrere gelb-goldene Plättchen (möglicherweise Biotit); der weiße ist den anderen ähnlich, vermutlich ein inneres Bruchstück.

2.5.2.2. Neutronenaktivierungsanalyse

Bestrahlung und Messung

Bestrahlungsdauer: 35 h 51 min im Zentralen Bestrahlungsrohr

Nach 5 Tagen Abklingzeit erfolgte die Mittelzeitmessung in Ferngeometrie (Meßdauer 1800 s), nach weiteren drei Wochen die Langzeitmessung in Nahgeometrie (Meßdauer 10 000 s).

Ergebnisse und Interpretation

Die gesammelten tabellarischen Ergebnisse können in Anhang 4 nachgelesen werden, hier seien nur die Barium und Strontium-Werte der Sedimente und der Bims-Partikel angeführt (Tab. 6 und 7).

Probenbezeichnung:	Ba^{2+}-Gehalte (mg/kg)	Sr^{2+}-Gehalte (mg/kg)	Bimspartikel in der Schicht gefunden?
Höhlensedimentproben:			
Tilos 10/03	297 ± 24	118 ± 9	
Tilos 11/03	286 ± 36	151 ± 10	
Tilos 12/03	282 ± 8	129 ± 10	
Tilos 13/03	795 ± 37	291 ± 16	✓
Tilos 14/03	715 ± 35	257 ± 17	✓
Tilos 15/03	722 ± 41	192 ± 16	✓

Tabelle 6: Ergebnisse der Ba^{2+} und Sr^{2+}-Analysen des Charkadio Höhlensediments und Vergleich, wo Bimssteinfragmente gefunden wurden. (Fehlerangabe aufgrund der Zählstatistik)

Probenbezeichnung:	Ba^{2+}-Gehalte (mg/kg)	Sr^{2+}-Gehalte (mg/kg)
Bimspartikel:		
Tilos Bims 13/03 klein	454 ± 103	*)
Tilos Bims 13/03 groß	513 ± 56	35 ± 16
Tilos Bims 14/03	356 ± 21	97 ± 13
Tilos Bims 15a/03	533 ± 59	112 ± 13
Tilos Bims 15c/03	413 ± 29	*)
Tilos Bims 15d/03	508 ± 36	64 ± 5

Tabelle 7: Ergebnisse der Ba^{2+} und Sr^{2+}-Analysen der Bimssteinfragmente des Charkadio Höhlensediments.

(Fehlerangabe aufgrund der Zählstatistik)

*) Wegen der geringen Einwaage und den Problemen bei der Analyse von Sr mittels NAA (siehe Kap. 1.4.) wurde bei diesen Bimssteinen die Nachweisgrenze von Sr nicht überschritten. Die niedrige Einwaage erklärt auch die großen Fehler bei den Analysen.

Es ist auffällig, daß die Sedimente sowohl bezüglich des Barium- als auch des Strontiumgehaltes in eine Gruppe mit hohen Konzentrationen und eine mit niedrigen Konzentrationen eingeteilt werden können. Die Bimssteinpartikel zeigen jedoch keine besonderen Auffälligkeiten für Barium und liegen im für die untersuchten Bimssteine von Nisyros und Kos „typischen" Bereich zwischen 300 und 600 ppm.

Die Barium- und Strontiummaxima im Höhlensediment fallen mit jenen Schichten zusammen, in denen Bimssteinpartikel gefunden wurden, die also von vulkanischen Produkten mit aufgebaut wurden. Da ein eindeutiger Zusammenhang zwischen vulkanischer Tätigkeit und erhöhten Ba/Sr-Gehalten besteht, die Bimsstein-Partikel aber diesbezüglich keine Auffälligkeiten zeigen, muß das Barium (und Strontium) in mobiler Form vorliegen. Vermutlich ist es

nur der Tatsache, daß $BaSO_4$ wasserunlöslich ist, zu verdanken, daß das Sediment diesen externen vulkanischen Eintrag in Form von winzigsten Baryt-Igeln „konserviert" hat.
Möglicherweise zeigt eine Reihe anderer relativ flüchtiger Elemente (z.B. Cäsium oder Rubidium) ähnliche Adsorptionseigenschaften, welche aber aufgrund der leichten Wasserlöslichkeit nicht nachvollzogen werden können.

2.6. Homogenität von Tephra

Ein wesentlicher Punkt zur Beantwortung der Frage, ob Tephra aus dem Eisbohrkern einem Vulkan zugeordnet werden kann, betrifft die Homogenität der Aschepartikel. Wie zahlreiche frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe Radiochemie am Atominstitut gezeigt haben, ist rhyolitisches Material (in Form von Bimsstein, Asche oder sogar Obsidian) geeignet, um Identifizierungen des Muttervulkans mit Hilfe eines chemischen Fingerabdrucks zuzulassen. Diese Erkenntnisse beziehen sich allerdings auf Probenmengen im 100-150 mg - Bereich. Es schien fraglich, ob es überhaupt möglich ist, eine Aussage über den chemischen Fingerabdruck eines einzelnen Glaspartikels oder einer gewissen abzählbaren Anzahl an „single shards" zu treffen.
Allein aufgrund des vulkanologischen Hintergrunds schien es fragwürdig, ob die Homogenität im Magma so weit ausgeprägt ist, daß die Spurenelementverteilung selbst in kleinsten Partikeln noch charakteristisch für eine Eruption sein kann. Bei der Ausbildung von Kristallen in der Schmelze werden die Ionen einzelner Elemente bevorzugt in den Kristall eingebaut, wodurch das unmittelbar angrenzende Magma an diesen Elementen verarmt. Dieses Magma müßte demnach Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung aufweisen, verglichen mit Magma, in dessen näherer Umgebung sich kein Kristall ausgebildet hat. Die NAA als Gesamtgesteinsanalysenmethode mittelt diese Fehler bei den typischerweise verwendeten Probenmengen jedoch sehr effizient heraus.
Der Kristallgehalt der Eruptionsprodukte beeinflusst die chemische Gesamtgesteinszusammensetzung von Tephra beträchtlich. Die spezifische Anreicherung einzelner Elemente in den Kristallen sorgt dafür, daß sich Bimssteinpulver und die reine Glasfraktion in ihrer Zusammensetzung wesentlich unterscheiden, siehe Abb. 43.

Dank der gravitativen Separation (siehe Kapitel 1.3.) ist bei Tephralagen in großer Distanz zum Vulkan mit kristallfreiem Material zu rechnen.
Es soll in der folgenden Versuchsreihe herausgefunden werden, ob sich die Zusammensetzung von Tephra ändert, wenn man das analysierte Aliquot sehr viel kleiner wählt. Die NAA kann zwar selbst in diesem Fall nur Gesamtgesteins-Analysen liefern, dennoch kann eine derartige Versuchsreihe Hinweise über die Homogenität kleiner Probenmengen geben.

2.6.1. Neutronenaktivierungsanalyse

Als Versuchsmaterial für die Durchführung dieser Studie wurde die von Petra Schmid [55] von Kristalliten separierte Glasfraktion des oberen Bimssteins von Santorini („SAT 5 Glas") gewählt, um Fehler aufgrund des schwankenden Kristallgehalts des Bimssteinpulvers auszuschließen.

Es wurden zehn Proben mit jeweils etwa 5 mg des Glaspulvers eingewogen, also nur rund 1/25 der üblichen und bewährten Probenmenge.
Zur Veranschaulichung: 160 mg feinkörniger Tephra haben ein Schüttvolumen von 64 mm^3, 5 mg jedoch nur von 2 mm^3.

2.6.1.1. Bestrahlung und Auswertung

Die Proben wurden gemeinsam mit den Standards fünf Betriebstage (32 h 54 min) im Zentralen Bestrahlungsrohr des Reaktors bestrahlt. Nach vier Tagen wurde die Mittelzeitmessung gestartet, die Meßzeit betrug in diesem Fall 3600 s (statt 1800s), um dem geringeren Probenvolumen in sinnvoller Weise gerecht zu werden. Eine Verlängerung der Messzeit um das 20-fache, was die schlechtere Zählstatistik aufgrund der verringerten Probenmenge gänzlich korrigiert hätte, hätte dazu geführt, daß bei den später gemessenen Proben die kurzlebigen Nuklide ^{42}K und $^{239}Np(U)$ schon unter die Nachweisgrenze abgeklungen wären.

[55] P. Schmid, C. Peltz, V.M.F. Hammer, E. Halwax, T. Ntaflos, P. Nagl, M. Bichler (2000) „Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INAA, XRF and EPMA" Mikrochimica Acta 133, 143-149.

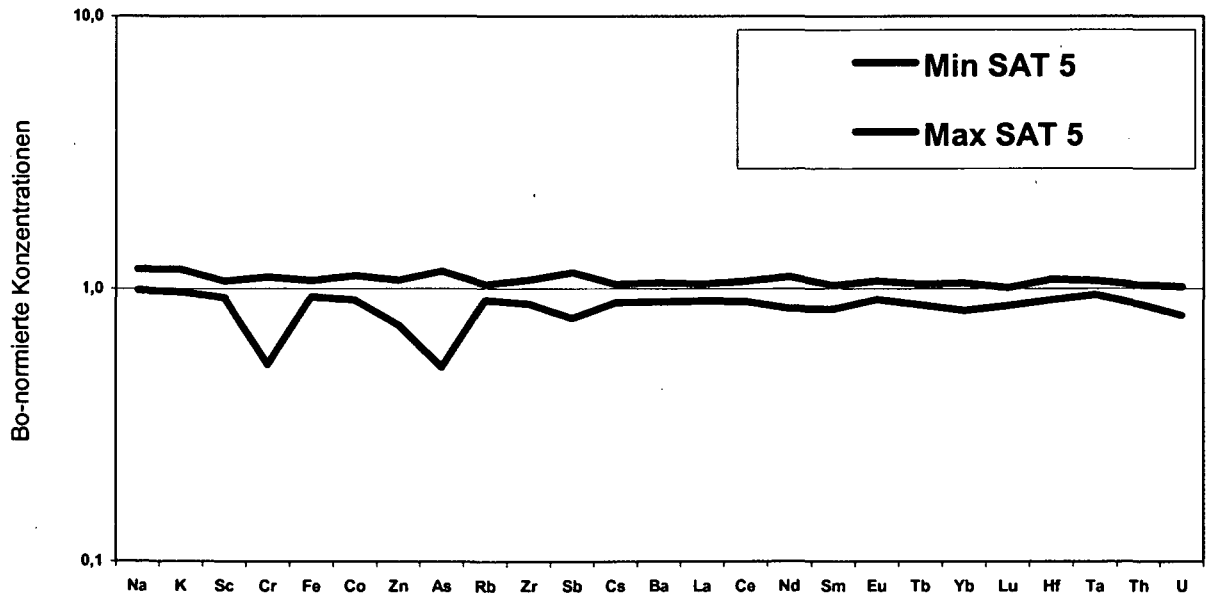
Drei Wochen später wurde die Langzeitmessung gestartet (Meßzeit 30 000 s).

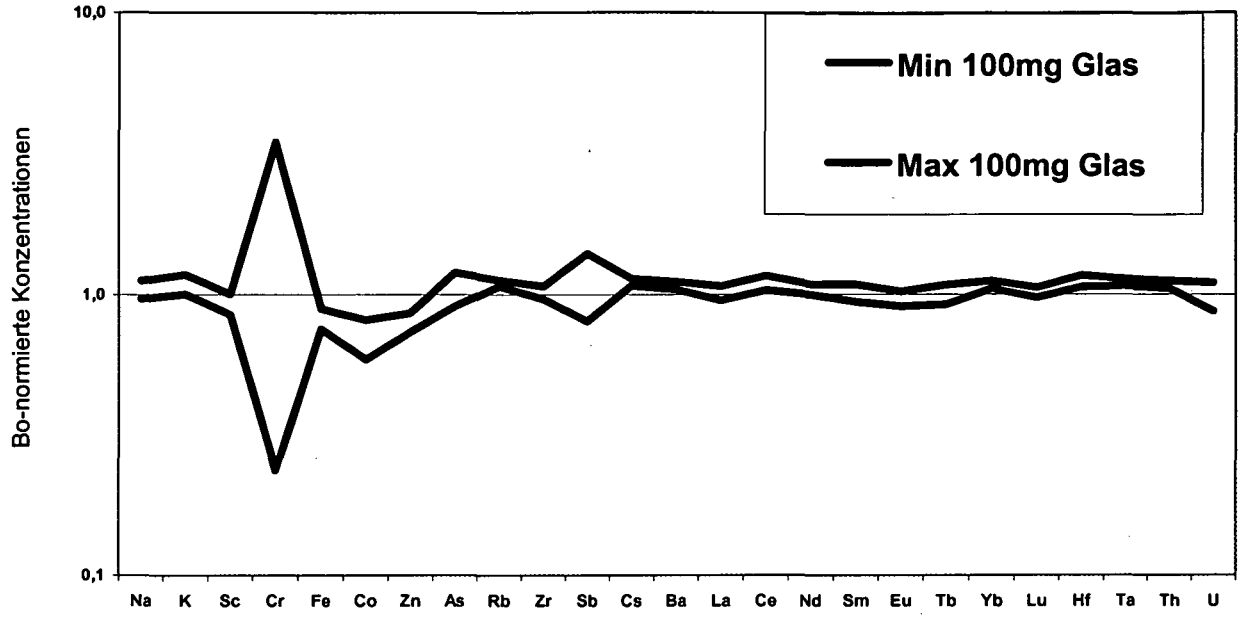
Da die beschriebene Mittelzeitmessung unzufriedenstellende Ergebnisse lieferte, wurden die Proben und die Standards etwa 3 Monate später nochmals für drei Stunden im Trockenbestrahlungsrohr aktiviert und 5 Tage später erneut gemessen.

2.6.1.2. Ergebnisse und Diskussion

Die tabellarischen Ergebnisse dieser Untersuchung finden sich in Anhang 5.

Abb. 43 enthält das vergleichende Pattern der Minima und Maxima (untere und obere Kurve des jeweiligen Farbcodes) des SAT 5 – Bimssteinpulvers, das im Zuge des Projekts bisher in der Arbeitsgruppe analysiert wurde (alle bisherigen 15 Untersuchungen), des SAT 5-Glaspulvers (100 mg Einwaage, bisher 5 Analysen) und der soeben beschriebenen 5 mg – Proben des SAT 5 – Glaspulvers (10 Proben). Die Werte sind auf die durchschnittliche Bo-Konzentration normiert, um die Skala auf zwei Größenordnungen zu reduzieren.





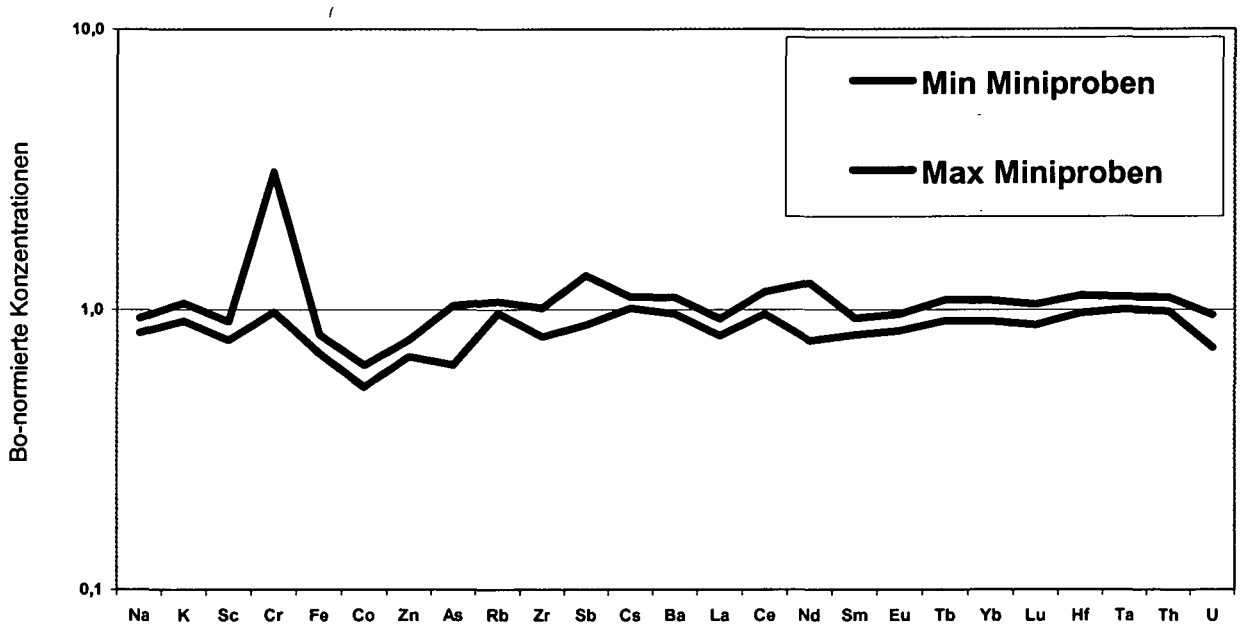


Abbildung 43: Streubereiche des Bo-Bimssteinpulvers SAT 5 (grün, rund 100 mg), der reinen SAT 5-Glasfraktion (blau, rund 100 mg) sowie den 5 mg-Glasproben (rot).

Bis auf die Neodym-Werte zeigen die 5 mg – Glas – Proben kein auffälliges Streuverhalten verglichen mit den 100 mg – Glas – Proben. Es muß an dieser Stelle festgehalten werden, daß die NAA von Nd nicht besonders empfindlich ist und diese Streuung mit Sicherheit nicht auf eine etwaige Inhomogenität des Glases in bezug auf die Nd-Gehalte zurückzuführen ist, sondern auf Fehler

bei der Zählstatistik bei der Gamma-Messung. Ebenfalls sind die leicht streuenden Arsen-Werte aus petrologischer Sicht als nicht besonders repräsentativ anzusehen, da Arsen bevorzugt in kristallinen Sulfiden zu finden und somit anfällig für „Nugget-Effekte" ist. Arsen ist in Gesteinsproben also nicht a priori homogen verteilt.
Die Ergebnisse beweisen, daß vulkanisches Glas bis in den 5 mg-Bereich ausreichend homogen ist, um das Prinzip des chemischen Fingerabdrucks anwenden zu können. Außerdem zeigen die hier präsentierten Ergebnisse, daß die NAA selbst bei derartig kleinen Tephra-Probenmengen zuverlässige Ergebnisse liefert, die eine Identifikation des Muttervulkans dieser Tephra zulassen.

2.6.2. Vergleich mit anderen Analysenmethoden

Im Bereich unter 5 mg würde die NAA zunehmend an Zuverlässigkeit verlieren, nicht zuletzt wegen des immer größer werdenden Fehlers bei der Einwaage. Einzelne Glaspartikel können nur mit single shard – Analysenmethoden, SIMS, LA-ICP-MS und EPMA (Electron probe microanalysis), untersucht werden. Tabelle 8 zeigt eine vergleichende Übersicht typischer Probenvolumina und –massen für die einzelnen Analysenmethoden.

Analysen-methode:	NAA klassisch	NAA (untere Nachweis-grenze)	LA-ICP-MS	SIMS	EPMA
Typ. Probenmasse	~ 160 mg	5 mg	0,3 µg	0,3 ng	1 pg
Typ. Probenvolumen	64 mm^3	2 mm^3	10^{-4} mm^3	10^{-7} mm^3	10^{-9} mm^3

Tabelle 8: Vergleichende Übersicht über typische Probenvolumina und –gewichte für Single Shard und Gesamtgesteinsanalysenmethoden.

Um die Verläßlichkeit der Single Shard Analysis-Methoden abschätzen zu können, müssen die Ergebnisse der einzelnen Analysen betrachtet werden (Abb. 44).

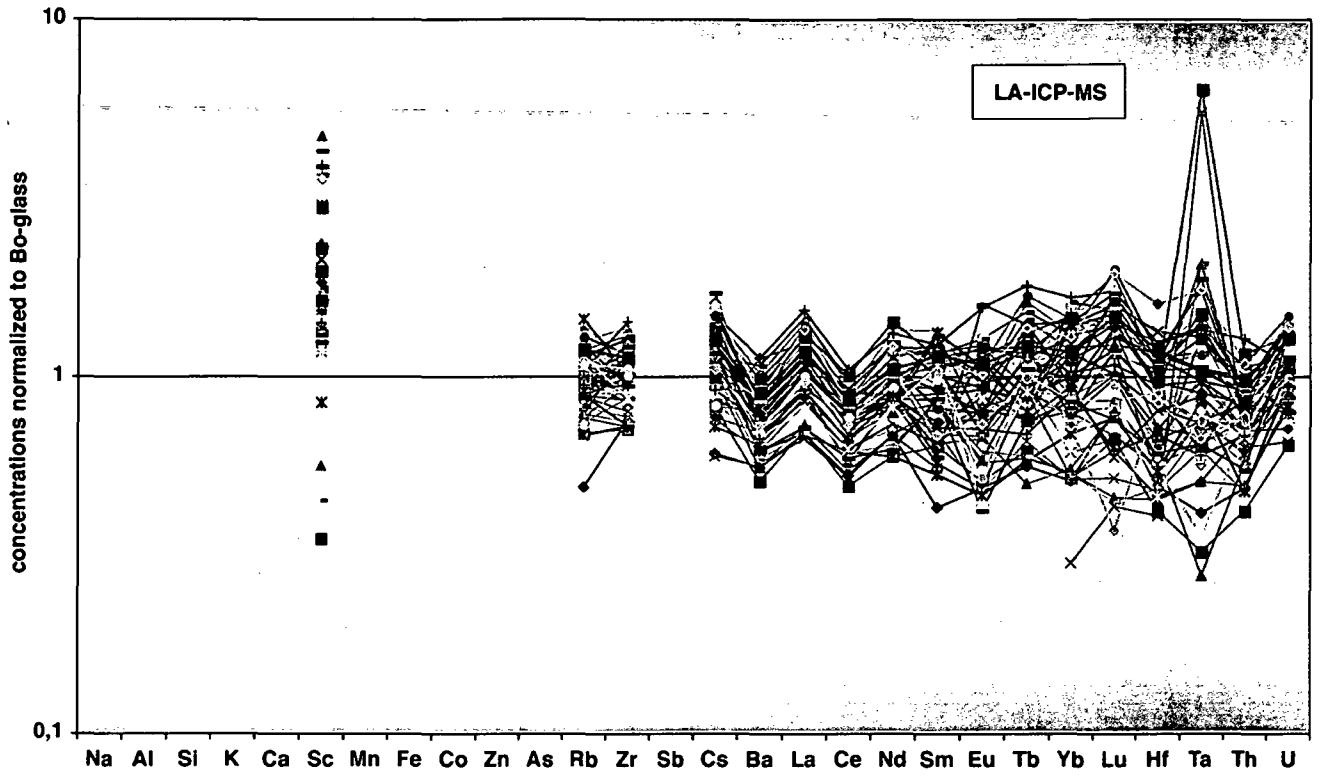


Abbildung 44: Streubereich von 56 Single Shard Analysen der minoischen Eruption auf Santorini mittels LA-ICP-MS von Nicholas Pearce (persönliche Mitteilung). Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften.)

Erst die Bildung eines Mittelwertes führt zu einem Ergebnis, das weitgehend gute Übereinstimmung mit den NAA-Ergebnissen zeigt, siehe Abb 45:

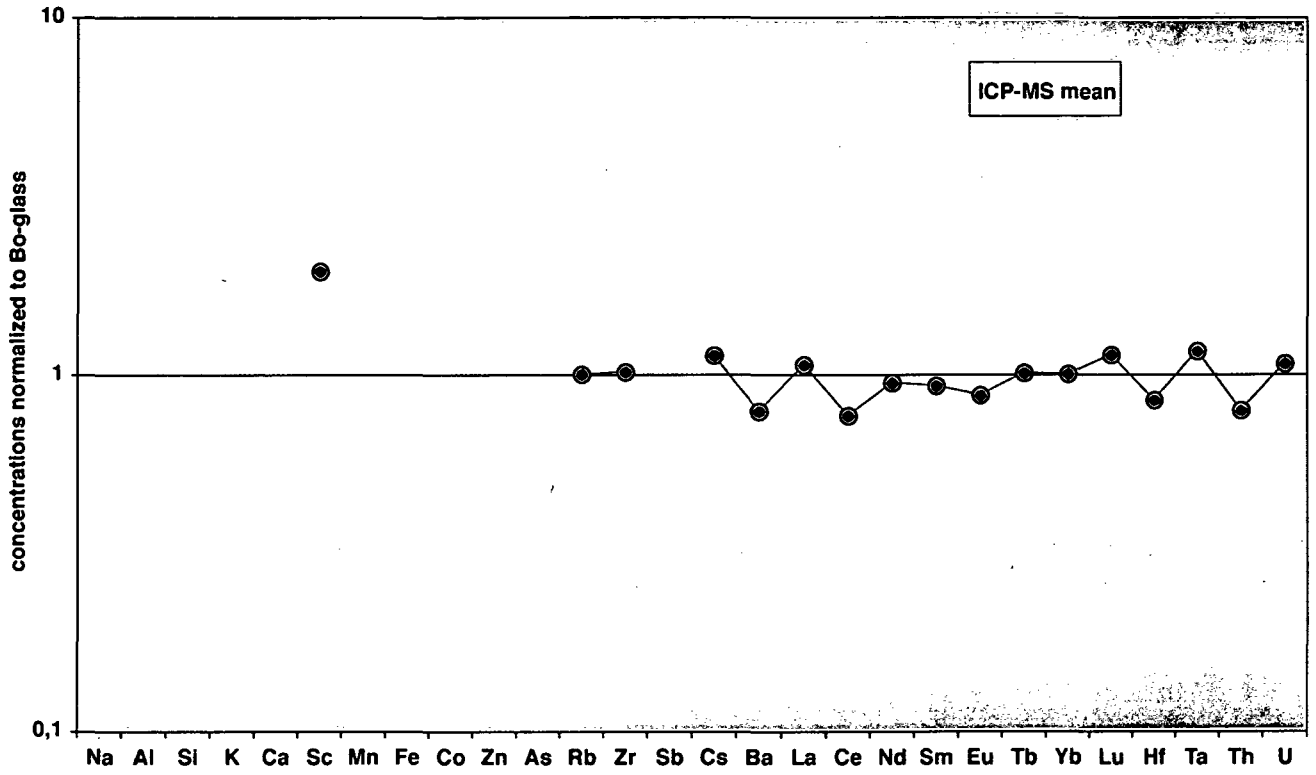


Abbildung 45: Mittelwert der 56 Single Shard Analysen der minoischen Eruption auf Santorini mittels LA-ICP-MS von Nicholas Pearce (persönliche Mitteilung). Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften.

Die beträchtliche Streuung der einzelnen Analysen kann entweder durch Inhomogenitäten auf der Ebene der einzelnen vulkanischen Glaspartikel oder durch analytische Fehler erklärt werden.

Welcher der beiden Fälle auch zutrifft, es muß festgehalten werden, daß erst die Analyse von mehreren Dutzend single shards zu einem zuverlässigen Ergebnis führt. Einzelne Analysen lassen für sich betrachtet jedoch keine Identifizierung der Tephra mittels chemischen Fingerabdrucks zu.

3. Schlußfolgerungen

Die Untersuchung von Tephra aus See- oder Eisbohrkernen ist ein wichtiges Instrument zur Datierung von prähistorischen Eruptionen.
Es konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, daß die NAA ein geeignetes Mittel ist, um Proben bis 5 mg einwandfrei zuzuordnen.

Für die Zuordnung einzelner Glaspartikel muß auf single shard Analysenmethoden zurückgegriffen werden. Die Verwendung einer derartigen Methode wird jedoch von folgenden Faktoren eingeschränkt:

1.) Anzahl der Partikel: Die Streuung der Analysenwerte bei der Verwendung von LA-ICP-MS und SIMS schließt eine sichere Identifikation des Muttervulkans ohne entsprechende Partikel-Stückzahl aus. Die Arbeiten von Pearce zeigen, daß die Analyse von weniger als etwa 50 Partikeln (das entspricht etwa 16 µg Probenmaterial) wenig zielführend ist.

2.) Adsorptionen an der Oberfläche: Single shard Analysen sind aufgrund ihres Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen besonders anfällig für Verunreinigungen der Oberfläche durch Fremdionen.
Wie gezeigt werden konnte, ist vulkanisches Glas in der Lage, Ionen an der Oberfläche zu adsorbieren. In erster Linie betrifft das Kationen, die in Ionenaustauschreaktionen an die Silikatmatrix gebunden werden. Das ausgetauschte Kation ist vermutlich ein Alkalimetallion.
Speziell bei Eisbohrkernen muß mit Verunreinigungen an der Oberfläche gerechnet werden, die auf derartigen Adsorptionen zurückzuführen sind. In einer Umgebung aus permanentem Eis ist die Ionenmobilität stark eingeschränkt, während im nassen Ambiente eines Seesediments konkurrierende Reaktionen zur Adsorption an der Silikatmatrix auftreten können.
Abweichende Barium und Strontiumwerte müssen unter dem Gesichtspunkt betrachtet werden, daß sie durch oberflächliche Adsorptionen verfälscht wurden.

Der Verfasser der vorliegenden Arbeit kann sich Claus U. Hammer anschließen, der zum Abschluß des Workshops „Ashes and Ice" vom 8.-10. Juli 2004 in Wien meinte, eine vielversprechende Lösung des Datierungsproblems der Minoischen Eruption von Santorini wäre die weitere Untersuchung von stratigraphisch geeigneten und gut datierten Seesedimenten. Insbesondere türkische Seen des anatolischen Hochlands fallen in diese Kategorie. Ein Bohrkern eines Sees mit jahreszeitlich bedingten, abzählbaren Schwankungen in der sedimentologischen Zusammensetzung seiner Ablagerungen würde auch vermutlich ausreichend Material liefern, um die fragliche Tephra-Schicht mittels NAA zu analysieren. Die NAA ist nach wie vor die geeignetste Methode für die Gesamtgesteinsanalyse einer repräsentativen Probe, nicht zuletzt weil sie weniger anfällig für oberflächliche Verunreinigungen ist. Die vorliegende Arbeit liefert den nötigen chemischen Hintergrund zur Interpretation der Ergebnisse solcher Analysen für ein derartiges Vorhaben.

Literatur

E. Anders, M. Grevesse (1989) „Abundances of the elements: Meteoritic and solar" Geochim. Cosmochim. Acta 53, 197-214.

N.R. Andersen, D.N. Hume (1968) „Determination of Strontium and Barium in Sea Water" Anal. Chim. Acta 40, 207-220.

J. de Ans, Lax, „Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale" 4. Aufl. Band 3, heraugegeben von R. Blachnik, Springer Verlag, Berlin 1998.

F. Bachmayer, N. Symeonidis, R. Seemann, H. Zapfe (1976) „Die Ausgrabungen in der Zwergelefantenhöhle „Charkadio" auf der Insel Tilos (Deodekanes, Griechenland) in den Jahren 1974 und 1975" Ann. Naturhistor. Mus. Wien 80, 113-144.

M. Bichler, H. Egger, A. Preisinger, D. Ritter, P. Stastny (1997) „NAA of the "Minoan pumice" at Thera and comparison to alluvial pumice deposits in the Eastern Mediterranean region" J. Radioanal. Nucl. Chem. 226, 7-14.

M. Bichler „Radiochemie" Skriptum zur Vorlesung, Atominstitut der österreichischen Universitäten, TU Wien, 1. Aufl., Eigenverlag, Wien 2004.

M. Bichler, C. Peltz, S. Saminger, M. Exler (2002) „Aegean tephra - an analytical approach to a controversy about chronology" Egypt and the Levant 12, 55-70.

M. Bietak (2004) „Book review: Manning, W.: A Test of Time" Biblioteca Orientalis LXI N° 1-2.

M. Bietak, D. Kleinsgütl (2000) „The Synchronization of Civilizations in the Eastern Mediterrenean in the 2nd Millenium BC" Proceedings of the First International Congress on the Archaeology of the Ancient Near East, Rome May 18th-23rd 1998.

H.B. Clausen, C.U. Hammer, C.S. Hvidberg, D. Dahl-Jensen, J.P. Steffensen (1997) „A comparison of the volcanic records over the past 4000 years from the Greenland Ice Core Project and Dye 3 Greenland ice cores" J. Geophys. Res. 102, 26707-26723.

Der Große ÖAMTC Welt Atlas, IGDA Officine Grafiche Novara, Novara 1984.

T.H. Druitt, L. Edwards, R.M. Mellors, D.M. Pyle, R.S.J. Sparks, M. Lanphere, M. Davies, B. Barriero „Santorini Volcano" The Geological Society, London 1999.

W.J. Eastwood, N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins (1998) „Recognition of Santorini (Minoan) Tephra in Lake Sediments from Gölhisar Gölü, Southwest Turkey by Laser Ablytion ICP-MS" J. Arch. Sci. 25, 677-687.

W.J. Eastwood, N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins, H.F. Lamb, N. Roberts (1999) „Geochemistry of Santorini Tephra in Lake Sediments from Southwest Turkey" Glob. Plan. Change 21, 17-29.

W. L. Friedrich „Fire in the Sea" Cambridge University Press 2000.

B. Gunnarsson, B.D. Marsh, H.P. Taylor (1998) „Generation of Icelandic rhyolites: silicic lavas from the Torfajökull central volcano" J. Volc. Geotherm. Res. 83, 1-45.

C.U. Hammer, H.B. Clausen, W.L. Friedrich H. Tauber (1987) „The Minoan eruption of Santorini in Greece dated to 1645 BC?" Nature 328, 517-519.

C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, H.B. Clausen (2001) „Recent Ice core analyses strengthen the arguments for a mid 17th century BC eruption of Thera" Abstract EUROconference SCIEM 2000, Haindorf 2.-6.5.2001.

C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2003) „Thera eruption date 1645 BC confirmed by new ice core data?" Proceedings EUROconference SCIEM 2000, 87-94.

J.A. Hedvall, J. Heuberger (1923) „Säureplatzwechsel in festen Phasen. II." Z. Anorg. Ch. 128, 1-14.

G. Hevesy, H. Levi (1936) „Action of slow neutrons on rare earth elements", Nature 137, 185.

G.A. Hulett, L.H. Duschek (1904) „Chlor in dem mittelst Chlorbaryum niedergeschlagenen Baryumsulfat" Z. Anorg. Ch. 40, 196-217.

C. Keller „Radiochemie" Reihe: Studienbücher Chemie, Brühlsche Universitätsdruckerei, 2. Aufl., Gießen 1981.

J. Keller, Th. Rehren, E. Stadlbauer (1990) „Explosive Volcanism in the Hellenic Arc: a Summary and Review" In: Hardy D.A. and Renfrew A.C. (eds.) Thera and the Aegean World III, 2, 13-26.

K.H. Lieser „Nuclear and Radiochemistry" Wiley VCH, 2nd ed., Weinheim 2001.

D.R. Lide (ed.) „Handbook of Chemistry and Physics" CRC Press, 84th ed, Boca Raton 2004.

S. W. Manning „A test of time" Oxbow Books, Oxford 1999.

N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, W.T. Perkins, S.J. Preece (2004) „The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems" Appl. Geochem. 19, 289-322.

N.J.G. Pearce, J.A. Westgate, S.J. Preece, W.J. Eastwood, W.T. Perkins (2004) „Identification of Aniakchak (Alaska) tephra in Greenland ice core challenges the 1645 BC date for Minoan eruption of Santorini" Geochem. Geophys. Geosyst. 5 (3), Q03005, doi: 10.1029/2003GC000672.

C. Peltz (1999) Vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse zur geochemischen Charakterisierung quartärer Bimssteine aus dem Ägäischen Raum. Dissertation, TU Wien.

C. Peltz, P. Schmid, M. Bichler (1999) „INAA of Aegean pumices for the classification of archeological findings" J. Radioanal. Nucl. Chem. 242, 361-377.

G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, W. Seelmann-Eggebert, „Karlsruher Nuklidkarte" Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 6. Aufl. 1995, korrigierter Nachdruck 1998.

S. Saminger „Charakterisierung vulkanischer Glasaschen mittels vergleichender Neutronenaktivierungsanalyse und Elektronenstrahlmikrosondenanalyse" Diplomarbeit, TU Wien 2000.

S. Saminger, C. Peltz, M. Bichler (2000) „South Aegean volcanic glass - separation and analysis by INAA and EPMA" J. Radioanal. Nucl. Chem. 245, 375-383.

P. Schmid „Separation und vergleichende Neutronenaktivierungsanalyse kristallitfreier Glasfraktionen aus natürlichen Bimssteinvorkommen" Diplomarbeit, TU Wien 1999.

P. Schmid, C. Peltz, V.M.F. Hammer, E. Halwax, T. Ntaflos, P. Nagl, M. Bichler (2000) „Separation and Analysis of Theran Volcanic Glass by INAA, XRF and EPMA" Mikrochimica Acta 133, 143-149.

H.-U. Schmincke „Vulkanismus", Wissenschaftliche Buchgesellschaft, 2. Aufl., Darmstadt 2000.

E. Tiede, E. Birnbräuer (1914) „Spezielle Arbeitsmethoden zur Erzeugung hoher Temperaturen im Vakuum und das Verhalten einiger Metalle, Oxyde und Carbide bei denselben" Z. Anorg. Ch. 87, 129-168.

C.J. Vitaliano, S.R. Taylor, M.D. Norman, M.T. McCulloch, I.A. Nicholls (1990) „Ash Layers of the Thera volcanic Series: Stratigraphy, Petrology, and Geochemistry" in: D.A. Hardy, J. Keller, V.P. Galanopoulos, N.C. Flemming, T.H. Druitt (eds.), Thera and the Aegean World III, 53-78, Vol. 2, London 1990.

G.P. Westphal (1982) „Real-time correction of counting losses in nuclear pulse spectroscopy" J. Radioanal. Nucl. Chem. 70, 387-410.

G.P. Westphal, G.R. Cadek, N. Kero, T. Sauter, P.C. Thorwartl (1995) „Digital implementation of the preloaded filter pulse processor" J. Radioanal. Nucl. Chem. 193, 81-88.

H. Williams, A.R. McBirney „Volcanology" Freeman, Cooper and Company, San Francisco 1979.

D. Wolff-Boenisch, S.R. Gislason, E.H. Oelkers, C.V. Putnis (2004) „The dissolution rates of natural glasses as a function of their composition at pH 4 and 10.6, and temperatures from 25 to 74°C" Geochim. Cosmochim. Acta 68, 4843-4858.

G.A. Zielinski, P.A. Mayewski, L.D. Meeker, S. Withlow, M.S. Twickler, M. Morrison, D.A. Meese, A.J. Gow, R.B. Alley (1994) „Record of volcanism since 7000 B.C. from the GISP2 Greenland ice core and implications for the volcano-climate system", Science 264, 948-952.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Beispiel für einen Bimsstein. Dieser wurde in der archäologischen Ausgrabung von Tel Megadim (Israel) gefunden und konnte mittels „chemischen Fingerabdrucks" dem Mt. Pelato auf Lipari (Italien) zugeordnet werden. 5
Abbildung 2: Vulkanische Glaspartikel. Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften. 7
Abbildung 3: Säuresignale in den drei Eisbohrkernen DYE 3 (Südgrönland), GRIP (Zentralgrönland) und NorthGRIP (315 km Nordwestlich von GRIP). Quelle: C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001) Proceedings of the SCIEM2000 – EuroConference, Haindorf. 10
Abbildung 4: Pattern von ausgewählten Elementen von vulkanischen Partikeln des Dye 3 – Eisbohrkerns, verglichen mit der Durchschnittskonzentration der oberen Kruste, der Gesamtgesteinszusammensetzung des minoischen Bimssteins, sowie der Zusammensetzung der Glasfraktion des BO. Quelle: C.U. Hammer, G. Kurat, P. Hoppe, W. Grum, H.B. Clausen (2001) Proceedings of the SCIEM2000 – EuroConference, Haindorf. 14
Abbildung 5: Darstellung der von Hammer et al. verwendeten Daten, normiert auf die Ergebnisse der SIMS-Analyse des BO-1 Glas. Die Strontium-Werte der INAA von BO-1 sind Ergebnisse der vorliegenden Arbeit. Alle anderen Werte stammen von Hammer et al. (Fußnote 20) bzw. den darin zitierten Stellen. 15
Abbildung 6: Energiespektrum der β^- - und β^+ - Teilchen von ^{64}Cu. Quelle: K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley VCH, Berlin 2001. 21
Abbildung 7: Zerfallsschema von ^{46}Sc, inkl. Beta und Gammaenergien in MeV. Quelle: K.H. Lieser, Nuclear and Radiochemistry, 2nd ed. Wiley VCH, Berlin 2001. 23
Abbildung 8: Thermogravimetrie-Diagramm von BaO. Die Erläuterungen finden sich im nachfolgenden Text. 36
Abbildung 9: Relative Adsorption der einzelnen Ionen geordnet nach Wertigkeiten. 52
Abbildung 10: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Antimon, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswertes und des Bo-Maximalwertes. 53
Abbildung 11: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Arsenat, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswertes und des Bo-Maximalwertes. 54
Abbildung 12: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Barium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 54
Abbildung 13: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cäsium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 55
Abbildung 14: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 56
Abbildung 15: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer IV, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 57
Abbildung 16: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Chrom III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 57
Abbildung 17: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Dichromat, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 58

Abbildung 18: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Cer IV, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 59
Abbildung 19: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen II, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 59
Abbildung 20: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen III, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 60
Abbildung 21: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Eisen III in Salpetersäure, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 60
Abbildung 22: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Europium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 61
Abbildung 23: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Kalium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 61
Abbildung 24: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Lanthan, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 62
Abbildung 25: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Lutetium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 63
Abbildung 26: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Natrium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 64
Abbildung 27: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Neodym, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 65
Abbildung 28: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Rubidium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 65
Abbildung 29: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Samarium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 66
Abbildung 30: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Strontium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 67
Abbildung 31: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Terbium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 68
Abbildung 32: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Thorium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 68
Abbildung 33: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Uran, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 69
Abbildung 34: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Ytterbium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 69
Abbildung 35: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Zink, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 70
Abbildung 36: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Zirconium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 70

Abbildung 37: Graphische Darstellung des Ausmaßes der Adsorption von Hafnium, verglichen mit dem Bo-Durchschnittswert und dem Bo-Maximalwert. 71
Abbildung 38: Pattern der beiden Tephraproben aus dem Gölhisar Gölü (logarithmische Skalierung), einer Glasprobe von Santorini sowie die typischen natürlichen Schwankungsbereiche der Elementkonzentrationen des oberen Bimssteins von Santorini. 73
Abbildung 39: Redoxreaktion von Ascorbinsäure 75
Abbildung 40: Zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse der Ätzversuche, normiert auf die Bo-Durchschnittskonzentration. 82
Abbildung 41: Die Inselgruppe der Dodekanes mit Tilos. Quelle: Der Große ÖAMTC Welt Atlas, IGDA Officine Grafiche Novara, Novara 1984. 85
Abbildung 42: Elektronenmikroskopische Aufnahme der Barytigel aus dem Höhlensediment aus Tilos. Die Bildbreite des linken Bildes beträgt 90µm, die des rechten 200µm. Quelle: Robert Seemann, Naturhistorisches Museum Wien, persönliche Mitteilung. 88
Abbildung 43: Streubereiche des Bo-Bimssteinpulvers SAT 5 (grün, rund 100 mg), der reinen SAT 5-Glasfraktion (blau, rund 100 mg) sowie den 5 mg-Glasproben (rot) 96
Abbildung 44: Streubereich von 56 Single Shard Analysen der minoischen Eruption auf Santorini mittels LA-ICP-MS von Nicholas Pearce (persönliche Mitteilung). Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften.) 98
Abbildung 45: Mittelwert der 56 Single Shard Analysen der minoischen Eruption auf Santorini mittels LA-ICP-MS von Nicholas Pearce (persönliche Mitteilung). Quelle: M. Bichler, „Thera Ashes" (2005) Evaluationsvortrag, Akademie der Wissenschaften. 99

Anhang 1

Ergebnisse der Adsorptionsversuche.

Alle Ergebnisse in mg/kg, ausgenommen Na, K und Fe in %.
Die Fehlerangabe bezieht sich auf den Fehler der Zählstatistik (±1σ).

Adsorbierte Ionen	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err.%	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
Ba^{2+}	145,1	3,69	0,11	2,65	7,25	8,45	0,17	3	7,25	2,13	0,40	3,70	1,41	55	1,05	3	2,60	104	0,76	61	7,39	255	4,93	0,32	3,57	2,8	0,75
Ce^{3+}	134,2	3,50	0,14	2,63	10,71	8,41	0,18	3	7,10	2,12	0,20	3,75	1,43	56	1,07	3	3,07	102	0,44	64	8,00	250	2,46	0,28	10,61	2,8	2,21
Ce^{4+}	129,7	3,40	0,14	2,32	6,92	8,14	0,18	3	7,94	2,07	0,41	3,70	1,52	53	1,14	3	3,04	102	0,83	58	9,27	239	5,76	0,26	4,38	12,5	0,61
Co^{2+}	111,1	3,43	0,12	2,61	5,52	8,21	0,23	4	8,16	2,09	0,56	147,3	0,19	51	1,86	3	2,99	104	3,34	52	12,44	260	9,81	0,31	14,72	2,9	1,00
Cr^{3+}	125,1	3,88	0,12	2,63	1,90	8,59	0,19	105	0,38	2,18	0,43	3,75	0,74	55	1,18	3	3,00	106	0,84	57	9,62	251	6,75	33,6	0,56	2,9	2,50
Cs^{+}	113,0	3,71	0,15	2,74	7,04	8,28	0,21	n.d.	n.d.	2,02	0,51	5,71	0,90	53	1,44	3	3,89	105	2,38	n.d.	n.d.	260	3,37	0,34	12,58	472,2	0,07
Eu^{2+}	125,7	3,28	0,14	2,58	2,27	8,05	0,18	3	14,25	2,02	0,32	4,67	3,64	n.d.	n.d.	3	4,21	102	1,21	n.d.	n.d.	2134	0,66	0,24	5,51	2,9	1,23
Fe^{2+}	124,3	3,56	0,14	2,72	6,66	8,51	0,19	4	5,37	2,17	0,42	3,74	0,71	58	1,09	3	3,25	104	0,84	61	8,21	259	5,68	0,24	13,68	2,8	2,37
Fe^{3+}	120,6	2,37	0,16	1,68	2,60	5,69	0,24	7	3,88	8,03	0,20	2,79	0,91	37	1,70	2	3,87	70	1,28	n.d.	n.d.	170	3,98	7,78	1,25	1,9	4,14
Fe^{3+} in HNO_3	102,1	2,66	0,17	1,96	9,26	6,25	0,25	6	4,74	6,53	0,24	3,01	0,91	45	1,54	2	4,13	76	1,25	33	15,00	184	9,96	0,19	5,85	2,1	1,17
$K_2Cr_2O_7$	115,8	3,44	0,13	2,58	7,06	8,61	0,19	4	6,07	2,18	0,43	4,05	0,70	57	1,15	3	3,51	105	0,87	53	9,76	261	6,50	0,27	4,50	2,9	2,42
K_2S	107,4	3,01	0,15	2,19	7,67	7,52	0,22	5	4,21	1,90	0,46	3,48	0,78	50	1,27	3	3,55	92	0,92	65	8,73	209	3,04	0,24	14,62	2,6	0,91
La^{3+}	128,3	3,20	0,17	2,42	3,06	7,82	0,19	3	7,73	1,98	0,47	3,56	0,70	52	1,13	3	3,46	101	0,88	66	7,49	246	5,65	0,24	13,02	2,7	0,79
Lu^{3+}	129,5	2,90	0,16	2,20	2,76	7,59	0,19	n.d.	n.d.	1,86	0,43	3,24	1,59	48	1,18	3	3,69	97	0,86	51	8,98	227	3,32	0,24	4,64	2,7	2,28
$Na(HSO_3)_2$	129,1	3,48	0,12	2,48	2,07	8,28	0,18	3	7,52	2,08	0,42	3,71	1,46	54	1,11	3	3,36	120	0,76	87	7,03	241	2,55	0,26	12,69	3,0	0,75
Na_2HAsO_4	143,3	3,48	0,15	2,68	7,44	8,39	0,17	3	8,29	2,13	0,40	3,79	1,36	58	1,01	5	2,14	103	0,81	63	7,91	251	5,15	0,36	8,43	4,5	1,47

Adsorbierte Ionen	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err.%	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
Nd^{3+} & Tb^{3+}	147,0	3,59	0,13	2,47	2,37	8,48	0,19	4	8,63	2,14	0,45	3,78	0,77	456	0,35	3	3,51	103	0,97	n.d.	n.d.	313	3,34	0,30	12,20	2,8	4,28
Rb^{+}	105,3	3,32	0,14	2,60	10,69	8,19	0,20	3	9,29	2,06	0,39	3,69	1,62	53	1,24	3	3,24	695	0,40	65	8,64	252	2,89	0,25	13,71	2,7	2,47
Sb^{3+}	128,8	3,08	0,12	2,42	1,94	7,56	0,21	2	12,71	1,92	0,45	3,40	0,87	53	1,30	3	3,20	92	0,93	n.d.	n.d.	209	6,82	131,9	0,28	2,6	3,04
Sm^{3+}	95,9	3,04	0,18	2,49	8,20	7,84	0,23	2	9,62	2,00	0,50	3,62	1,72	51	1,33	2	4,23	103	0,97	66	9,21	244	6,80	0,27	15,24	2,8	2,63
Sr^{2+}	112,0	3,56	0,12	2,66	1,83	8,48	0,19	3	7,89	2,08	0,16	3,64	1,52	56	1,18	3	3,24	107	0,34	292	2,23	263	6,07	0,34	11,44	2,9	2,60
Th^{4+}	139,9	3,35	0,14	2,32	8,24	7,76	0,19	3	8,13	1,94	0,16	3,44	1,51	53	1,09	3	3,02	100	0,34	58	8,40	284	2,13	0,26	4,27	2,7	2,27
UO_2^{2+}	126,7	3,25	0,16	2,35	2,71	8,21	0,18	3	6,69	2,06	0,17	3,56	0,73	55	1,12	3	3,24	105	0,35	51	9,70	910	0,87	0,45	8,54	2,9	2,43
Yb^{3+}	124,2	3,33	0,16	2,55	2,48	8,04	0,19	3	7,27	2,02	0,45	3,47	0,74	53	1,16	3	3,03	102	0,88	69	7,45	259	2,47	0,26	4,54	2,8	2,46
Zn^{2+}	123,9	3,42	0,12	2,62	6,14	8,52	0,18	4	6,42	2,15	0,41	3,77	1,50	55	1,13	3	3,04	103	0,80	55	8,90	258	2,47	0,67	6,21	2,8	0,81
Zr^{4+}	106,6	3,45	0,14	2,48	6,53	8,56	0,20	4	6,43	2,22	0,43	4,68	0,68	56	1,20	3	3,32	102	0,87	57	10,18	573	3,04	0,24	5,22	2,8	0,88

Adsorbierte Ionen	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
Ba^{2+}	998	0,73	32,0	0,56	60,6	0,34	22	8,12	5,98	0,14	1,004	1,71	0,89	0,97	4,84	0,84	0,742	1,74	7,74	0,35	0,79	2,12	18,7	0,17	6,01	0,97
Ce^{3+}	601	1,26	30,2	0,61	267,0	0,14	25	8,85	5,69	0,16	0,995	1,83	0,95	0,96	4,75	0,91	0,713	2,26	7,81	0,37	0,79	2,80	18,3	0,19	5,68	1,03
Ce^{4+}	529	1,43	29,1	0,62	1006	0,07	18	10,64	5,66	0,16	0,932	1,85	0,84	1,10	4,67	0,97	0,694	2,32	7,34	0,39	0,79	2,21	17,9	0,19	5,66	1,04
Co^{2+}	544	1,56	29,4	0,66	59,9	0,41	32	8,69	5,64	0,16	0,948	2,49	0,91	1,31	4,74	1,09	0,636	2,55	7,51	0,43	0,79	1,37	18,7	0,20	5,73	1,15
Cr^{3+}	559	1,36	30,8	0,62	61,3	0,38	36	6,96	5,76	0,16	0,973	2,71	0,89	1,07	4,66	1,01	0,778	2,04	7,79	0,39	0,81	3,50	18,8	0,19	5,66	1,17
Cs^{+}	537	2,82	31,6	0,66	55,6	0,63	26	21,20	5,94	0,17	1,247	1,07	0,83	1,30	1,49	11,20	0,652	5,08	7,43	0,59	0,89	1,32	18,6	0,26	5,95	1,33
Eu^{2+}	564	2,12	28,9	0,64	59,4	0,66	77	5,93	6,31	0,16	115,3	0,14	1,19	1,23	4,63	2,01	3,422	2,68	7,84	0,52	0,83	2,06	17,9	0,25	5,16	1,32
Fe^{2+}	525	1,42	30,7	0,62	59,3	0,38	23	9,13	5,68	0,16	0,975	1,96	0,87	1,10	4,70	0,94	0,768	2,08	7,61	0,39	0,79	2,58	18,4	0,19	5,65	1,09
Fe^{3+}	396	1,93	20,8	0,78	40,7	0,54	16	13,91	4,02	0,21	0,650	2,70	0,59	1,66	3,17	1,50	0,536	3,21	5,20	0,52	0,54	1,48	12,6	0,24	4,09	1,37
Fe^{3+} in HNO_3	424	1,99	22,0	0,84	41,5	0,56	13	15,66	4,42	0,21	0,672	2,65	0,64	1,64	3,52	1,44	0,574	3,15	5,57	0,54	0,60	1,44	14,0	0,25	4,37	1,36
$K_2Cr_2O_7$	545	1,42	29,6	0,66	60,5	0,38	21	10,80	5,69	0,17	1,034	1,96	0,95	1,04	4,87	0,95	0,742	2,18	7,78	0,39	0,81	2,20	18,7	0,20	5,58	1,11
K_2S	489	1,53	26,1	0,73	53,3	0,43	21	11,08	4,92	0,19	0,878	2,01	0,78	1,25	4,29	1,06	0,696	2,32	6,81	0,44	0,73	2,66	16,8	0,21	4,88	1,25
La^{3+}	531	1,45	215,9	0,19	55,4	0,39	23	9,70	5,42	0,18	0,903	1,95	0,95	0,97	4,56	0,95	0,692	2,45	7,07	0,40	0,78	2,13	17,7	0,19	5,11	1,37
Lu^{3+}	514	1,43	24,6	0,74	52,0	0,53	23	8,64	4,62	0,46	0,864	2,01	0,78	1,14	4,78	1,27	435,3	0,03	6,89	0,40	0,76	2,36	16,0	0,22	2,81	4,09
$Na(HSO_3)_2$	528	1,34	29,9	0,63	59,3	0,36	18	10,07	5,74	0,15	0,960	1,84	0,89	1,05	4,84	0,88	0,738	1,98	7,56	0,38	0,80	2,20	18,6	0,18	5,69	1,04
Na_2HAsO_4	524	1,41	30,1	0,60	58,5	0,36	23	9,14	5,68	0,16	0,980	1,77	0,87	1,01	4,64	0,90	0,751	2,25	7,53	0,37	0,80	2,08	18,3	0,18	5,66	0,99
Nd^{3+} & Tb^{3+}	584	2,07	30,1	0,59	69,3	0,22	21	15,88	5,43	0,16	0,946	1,94	90,31	0,10	4,80	1,51	1,073	3,12	7,61	0,47	0,81	1,10	18,6	0,20	5,94	1,13
Rb^{+}	539	1,44	28,8	0,69	58,3	0,41	16	12,11	5,62	0,17	0,933	2,00	0,85	1,22	4,72	1,00	0,726	2,13	7,42	0,43	0,83	2,39	18,5	0,20	5,58	1,16
Sb^{3+}	491	1,64	26,5	0,66	51,5	0,44	36	6,99	5,11	0,18	0,909	1,42	0,78	1,20	3,41	1,50	0,691	2,50	6,80	0,44	0,74	4,61	16,9	0,21	4,88	1,48
Sm^{3+}	519	1,64	26,3	0,79	53,4	0,45	25	9,92	220,3	0,03	0,905	2,19	0,84	1,26	4,41	1,12	0,693	2,66	7,00	0,46	0,79	2,43	17,5	0,22	4,73	1,43
Sr^{2+}	548	1,35	30,7	0,63	61,3	0,38	24	8,46	5,94	0,16	0,998	2,02	0,94	1,05	5,02	0,92	0,792	1,86	7,84	0,39	0,78	2,33	19,0	0,19	5,66	1,13

Adsorbierte Ionen	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
Th^{4+}	522	1,40	29,0	0,63	109,1	0,46	18	10,60	6,47	0,16	0,920	1,82	0,84	1,04	4,10	1,82	0,693	3,55	7,15	0,38	0,79	2,24	671,2	0,03	5,25	1,34
UO_2^{2+}	1577	0,64	32,9	0,59	93,0	0,28	48	4,45	7,20	0,16	0,955	2,04	0,89	1,07	4,83	0,94	0,830	2,19	7,62	0,38	0,81	2,58	18,7	0,19	135,8	0,13
Yb^{3+}	535	1,47	28,3	0,69	53,6	0,41	19	11,19	4,95	0,19	2,176	1,12	0,91	1,03	49,04	0,18	0,907	1,99	7,30	0,40	0,81	2,19	18,2	0,19	5,45	1,05
Zn^{2+}	554	1,30	29,5	0,63	59,4	0,37	25	9,14	5,60	0,16	0,971	1,91	0,95	1,00	4,81	0,91	0,793	1,89	7,75	0,38	0,80	2,61	18,6	0,19	5,57	1,08
Zr^{4+}	531	1,48	28,8	0,69	55,0	0,42	21	9,58	5,44	0,17	0,940	2,04	0,84	1,20	4,68	1,05	0,752	2,16	17,64	0,25	0,80	2,47	18,3	0,21	5,53	1,18

Anhang 2

Analysenergebnisse der Tephra-Proben aus dem Göhisar Gölü-See.

Alle Ergebnisse in mg/kg, ausgenommen Na, K und Fe in %.
Die Fehlerangabe bezieht sich auf den Fehler der Zählstatistik (±1σ).

Proben-name	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err. %	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %	Ba	err. %
GHB-3#1	55,9	3,28	0,17	2,43	6,95	8,12	0,12	7	1,89	1,82	0,22	3,18	1,02	55	0,71	3	6,26	117	0,37	143	4,01	266	1,41	0,42	5,75	3,2	1,31	600	0,63
GHB-3#2	48,4	3,72	0,17	2,86	6,49	8,57	0,12	4	3,67	1,94	0,11	3,03	1,15	60	0,73	3	4,72	121	0,20	299	5,86	284	3,12	0,29	7,13	3,3	1,41	624	0,70

	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
GHB-3#1	30,3	1,08	68,3	0,21	26	4,02	6,70	0,56	0,935	1,33	1,06	0,56	5,48	0,48	0,844	0,75	8,27	0,22	0,91	1,22	21,5	0,10	5,18	1,75
GHB-3#2	33,7	1,13	73,0	0,22	27	4,34	6,60	0,61	1,023	1,36	1,09	0,59	5,63	0,51	0,872	0,84	9,01	0,23	0,91	1,50	22,2	0,11	5,49	1,87

Anhang 3

Ergebnisse der Ätzversuche.

Alle Ergebnisse in mg/kg, ausgenommen Na, K und Fe in %.
Die Fehlerangabe bezieht sich auf den Fehler der Zählstatistik (±1σ).

Verwendete Chemikalie	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err. %	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
AcOH 20%	123,3	3,94	0,13	3,10	6,83	9,78	0,10	3	4,32	2,45	0,21	4,04	0,88	75	0,52	2	3,50	118	0,44	65	4,20	281	1,33	0,28	10,70	3,2	1,17
AcOH 40%	145,6	3,80	0,12	2,69	7,95	8,91	0,09	3	3,46	2,26	0,13	3,77	0,75	62	0,53	2	3,17	104	0,29	57	4,19	256	1,28	1,35	2,08	2,9	1,21
Ascorbin-säure	113,1	3,54	0,11	2,80	5,71	8,49	0,19	4	6,08	2,15	0,16	3,80	1,51	55	1,18	3	3,05	103	0,34	62	9,10	239	6,35	0,29	24,65	2,8	2,56
H_2O 100°C	111,1	3,82	0,13	2,94	5,33	8,33	0,11	4	3,29	2,04	0,09	3,36	0,91	55	0,65	2	5,15	102	0,19	52	5,11	246	1,47	0,30	7,80	2,7	1,68
H_2O 30°C	113,6	3,82	0,12	2,69	6,70	9,65	0,10	4	3,56	2,43	0,22	4,06	0,84	65	0,59	3	5,38	115	0,45	62	4,30	285	1,35	0,32	2,47	3,1	1,44
H_2O_2	108,6	3,64	0,11	2,71	5,56	8,73	0,19	3	8,97	2,21	0,43	3,83	0,75	58	1,17	3	2,97	108	0,82	71	7,81	257	2,65	0,25	4,92	2,9	2,44
H_2SO_4 0,5M	128,8	3,71	0,13	2,66	6,70	9,22	0,10	4	3,47	2,32	0,16	3,80	0,80	66	0,55	3	4,88	114	0,34	58	4,39	281	1,27	0,29	9,52	3,0	0,42
H_2SO_4 2M	127,5	3,81	0,13	2,77	1,74	9,42	0,10	3	4,27	2,36	0,13	3,84	0,75	63	0,57	3	4,56	115	0,28	63	4,15	288	2,77	0,28	2,59	3,1	1,39
H_3PO_4 1M	136,7	3,55	0,13	2,52	1,85	9,40	0,10	4	3,49	2,38	0,16	3,91	0,78	71	0,51	2	3,57	115	0,33	64	3,99	276	2,86	0,39	4,79	3,1	1,36
H_3PO_4 3M	116,6	3,24	0,15	2,32	7,58	7,83	0,11	4	2,95	1,94	0,24	3,19	0,84	57	0,62	2	3,49	104	0,47	73	3,56	236	1,45	0,41	5,27	2,8	1,29
HCl 0,5M	127,0	3,90	0,12	2,83	1,70	9,67	0,10	3	3,58	2,42	0,21	3,96	0,77	67	0,55	3	5,69	116	0,42	60	4,50	285	1,27	0,31	7,23	3,1	1,35
HCl 2M	118,0	3,25	0,14	2,41	6,85	7,85	0,11	3	3,88	1,99	0,23	3,32	0,91	54	0,63	2	5,20	103	0,46	51	4,85	245	1,39	0,25	9,64	2,8	1,27
HF 1%	117,1	3,66	0,15	2,74	1,98	8,86	0,10	4	2,98	2,26	0,09	3,82	0,39	62	0,60	2	6,77	104	0,20	58	4,61	266	3,37	0,27	7,90	2,9	1,30
HF 1M	130,3	3,63	0,14	2,71	7,54	9,68	0,10	4	3,42	2,50	0,20	4,18	0,75	66	0,55	2	3,57	110	0,44	97	2,98	280	1,28	0,28	8,37	3,0	1,37
HF Glas 1%	110,8	3,71	0,15	3,05	1,94	7,57	0,12	4	3,05	1,74	0,26	2,17	1,29	56	0,64	3	3,08	117	0,46	35	6,70	282	3,11	0,41	2,00	3,2	1,11

Verwendete Chemikalie	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err. %	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
HF Glas 1M	126,4	3,46	0,15	2,93	6,80	7,82	0,11	5	2,70	1,83	0,24	2,26	0,98	63	0,55	2	6,01	117	0,44	43	5,53	297	1,15	0,30	6,63	3,2	1,05
HNO_3 0,5M	123,0	3,81	0,12	2,94	6,29	9,33	0,10	3	4,44	2,35	0,16	3,87	0,81	60	0,60	3	5,44	114	0,34	64	4,34	282	3,18	0,28	7,89	3,1	1,34
HNO_3 2M	105,6	3,63	0,14	2,68	1,81	8,52	0,11	3	4,90	2,15	0,24	3,53	0,89	88	0,50	3	5,29	107	0,48	58	4,83	245	1,52	0,27	9,00	2,9	1,40
NaOH	126,3	3,30	0,11	2,34	5,66	8,34	0,18	3	8,19	2,12	0,42	3,76	0,70	55	1,12	3	2,85	105	0,80	64	8,03	271	5,59	0,25	16,44	2,8	0,80
NH_3	108,6	3,31	0,13	2,51	5,98	8,23	0,20	3	7,62	2,06	0,45	3,67	1,57	56	1,20	3	3,07	101	0,88	61	9,01	231	2,88	0,26	13,24	2,8	2,34
SAT 5	112,9	3,46	0,16	2,41	2,36	8,13	0,11	2	6,40	2,08	0,24	3,58	0,86	52	0,67	3	5,56	102	0,51	61	4,57	241	1,49	0,24	9,08	2,8	1,27
SAT 5 Glas	134,3	3,50	0,15	2,90	7,59	7,30	0,11	2	5,74	1,67	0,10	2,21	0,97	51	0,61	3	6,32	119	0,17	56	4,20	270	1,19	0,30	6,96	3,2	1,05

Verwendete Chemikalie	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
AcOH 20%	585	0,77	33,2	0,62	71,6	0,19	25	5,31	6,39	0,41	1,139	1,01	1,03	0,52	5,45	0,46	0,894	1,15	8,90	0,20	0,88	1,18	21,5	0,10	5,92	1,07
AcOH 40%	531	0,74	32,5	0,61	63,0	0,19	25	4,79	6,06	0,39	1,023	0,94	0,94	0,51	4,84	0,46	0,804	1,09	7,98	0,19	0,80	1,15	19,2	0,10	5,59	1,03
Ascorbinsäure	517	1,38	30,2	0,65	58,8	0,39	24	8,59	5,57	0,16	0,958	2,02	0,84	1,18	4,79	0,95	0,753	1,92	7,71	0,39	0,78	2,48	18,4	0,20	5,57	1,16
H2O 100°C	507	0,77	32,4	0,68	60,1	0,21	25	4,68	6,05	0,43	1,002	1,06	0,90	0,58	4,63	0,52	0,759	1,05	7,58	0,22	0,77	1,36	18,3	0,11	5,66	1,18
H2O 30°C	591	0,71	32,6	0,68	71,0	0,19	29	4,52	6,16	0,43	1,153	1,02	1,02	0,55	5,41	0,48	0,872	0,98	8,73	0,20	0,87	1,35	21,0	0,10	5,64	1,17
H2O2	551	1,33	31,2	0,66	63,3	0,37	28	8,28	5,98	0,16	1,047	1,97	0,99	1,03	5,14	0,91	0,803	1,79	7,94	0,39	0,82	2,49	19,4	0,19	6,03	1,11
H2SO4 0,5M	570	0,72	31,4	0,62	65,9	0,19	24	5,00	5,98	0,42	1,053	1,05	0,97	0,53	5,19	0,46	0,854	1,04	8,44	0,20	0,86	1,18	20,6	0,10	5,58	1,09
H2SO4 2M	584	0,71	32,1	0,65	69,8	0,18	27	4,53	5,99	0,41	1,074	1,04	1,00	0,52	5,36	0,45	0,875	1,00	8,73	0,19	0,87	1,24	21,4	0,10	5,67	1,09
H3PO4 1M	578	0,71	29,7	0,67	67,6	0,18	27	4,65	5,54	0,43	1,070	0,96	0,98	0,51	5,32	0,44	0,899	1,01	8,62	0,19	0,88	1,13	21,3	0,09	5,38	1,07
H3PO4 3M	525	0,78	27,5	0,75	55,2	0,22	22	5,68	5,55	0,43	0,873	1,14	0,88	0,58	4,62	0,51	0,752	1,18	7,31	0,22	0,79	1,48	18,7	0,11	5,28	1,15
HCl 0,5M	580	0,71	32,5	0,62	69,3	0,19	27	4,66	6,14	0,40	1,104	0,97	0,98	0,54	5,39	0,45	0,873	1,00	8,85	0,19	0,89	1,16	21,3	0,10	5,76	1,08
HCl 2M	517	0,75	27,4	0,74	54,3	0,22	21	5,45	5,54	0,44	0,857	1,12	0,87	0,57	4,58	0,50	0,762	1,07	7,21	0,22	0,80	1,23	18,5	0,11	5,05	1,19
HF 1%	551	0,82	31,7	0,69	64,1	0,21	26	5,58	6,11	0,42	1,020	1,11	0,95	0,56	4,98	0,50	0,785	1,29	8,58	0,21	0,82	1,19	19,5	0,11	5,70	1,12
HF 1M	590	0,76	32,1	0,63	69,7	0,19	28	5,07	6,15	0,41	1,139	0,99	1,03	0,51	5,48	0,48	0,908	1,18	28,65	0,10	0,88	1,20	21,4	0,10	5,63	1,07
HF Glas 1%	592	0,77	34,3	0,67	68,6	0,20	28	4,96	6,51	0,42	0,934	1,08	0,99	0,53	5,29	0,48	0,835	1,25	9,45	0,20	0,85	1,34	21,5	0,10	6,24	1,06
HF Glas 1M	627	0,70	33,4	0,65	73,0	0,18	31	4,23	6,42	0,39	0,993	1,03	1,04	0,49	5,65	0,43	0,904	1,12	9,20	0,19	0,92	1,09	22,8	0,09	6,04	1,00
HNO3 0,5M	577	0,71	31,7	0,68	66,8	0,19	23	5,09	5,97	0,43	1,055	1,06	0,98	0,54	5,19	0,47	0,842	1,00	8,58	0,20	0,86	1,31	20,8	0,10	5,81	1,09
HNO3 2M	531	0,78	30,3	0,69	59,4	0,22	23	5,43	5,80	0,46	0,961	1,16	0,89	0,61	4,83	0,52	0,787	1,09	7,82	0,22	0,81	1,32	19,3	0,11	5,97	3,68

Verwendete Chemikalie	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
NaOH	530	1,30	28,7	0,63	59,5	0,36	23	8,61	5,54	0,15	0,972	1,81	0,90	1,05	4,81	0,89	0,748	1,78	7,50	0,38	0,82	2,35	18,6	0,18	4,83	0,59
NH3	526	1,38	29,0	0,66	58,2	0,40	23	9,15	5,38	0,17	0,981	2,13	0,88	1,14	4,75	0,98	0,695	2,01	7,54	0,41	0,81	2,36	18,2	0,20	5,32	1,23
SAT5	521	0,88	29,9	0,71	59,1	0,22	25	5,91	5,81	0,44	0,950	1,14	0,90	0,59	4,71	0,53	0,758	1,46	7,37	0,23	0,79	0,62	18,4	0,11	5,48	1,15
SAT5 Glas	588	0,72	32,4	0,62	66,8	0,19	28	4,77	6,41	0,39	0,912	1,05	0,97	0,50	5,27	0,44	0,831	1,19	8,37	0,19	0,87	1,09	21,4	0,10	6,20	0,95

Anhang 4

Ergebnisse der Analysen des Höhlensediments auf Tilos und der dort gefundenen Bimspartikel.

Alle Ergebnisse in mg/kg, ausgenommen Na, K und Fe in %.
Die Fehlerangabe bezieht sich auf den Fehler der Zählstatistik (±1σ).

Probenname	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err. %	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
Tilos 10/03	198,2	0,41	0,37	2,06	4,60	13,39	0,11	60	0,46	2,64	0,32	15,04	0,53	188	0,44	9	1,90	79	0,85	118	7,65	138	4,41	0,74	5,59	4,6	1,38
Tilos 11/03	109,3	0,38	0,48	1,71	6,08	10,37	0,17	54	0,65	2,18	0,46	12,68	0,78	327	0,44	9	2,19	61	1,32	151	6,50	113	6,54	0,68	6,74	3,6	2,53
Tilos 12/03	121,6	0,35	0,50	1,69	2,13	11,13	0,16	56	2,16	2,31	0,43	12,74	0,72	307	0,43	8	2,12	67	1,18	129	7,60	112	6,26	0,59	2,78	3,9	0,62
Tilos 13/03	152,0	1,16	0,23	2,31	6,81	12,79	0,13	79	0,43	3,49	0,31	22,02	0,44	266	0,42	7	1,80	77	3,51	291	5,36	164	4,29	0,65	6,22	3,6	2,24
Tilos 14/03	113,5	0,92	0,31	2,48	1,92	13,11	0,15	87	5,92	3,47	0,35	18,52	0,32	276	0,47	7	2,23	84	3,39	257	6,70	160	26,18	0,72	9,13	3,9	0,68
Tilos 15/03	111,7	1,06	0,29	2,81	1,85	12,85	0,16	86	0,48	3,50	0,36	18,54	0,32	209	0,56	9	2,27	81	12,42	192	8,26	181	18,17	0,73	2,63	3,8	0,69
TiBims 13/03 klein	7,5	1,62	0,83	4,06	5,75	2,91	0,76	8	30,62	7,00	3,44	0,61	9,19	16	12,25	5	5,67	121	7,15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,9	7,26
TiBims 13/03 groß	18,0	1,67	0,53	4,72	11,77	3,61	0,63	10	8,23	1,15	1,50	2,07	2,55	51	2,92	6	8,34	122	4,74	35	45,26	106	11,37	0,57	8,27	4,6	1,25
TiBims 14/03	10,1	1,11	0,94	3,70	5,22	2,85	1,15	5	17,48	0,51	3,78	0,98	5,36	60	3,50	5	11,64	98	2,77	97	13,04	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,8	8,96
TiBims 15a/03	8,8	2,21	0,71	3,55	6,44	1,88	1,43	n.d.	n.d.	0,41	4,34	0,41	10,11	25	6,25	4	6,63	105	3,94	112	11,72	n.d.	n.d.	0,58	9,94	3,8	4,44
TiBims 15c/03	5,9	1,35	1,22	5,51	15,28	2,56	1,64	n.d.	n.d.	0,53	2,15	0,51	11,03	29	6,82	6	6,04	124	3,18	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4,9	2,06
TiBims 15d/03	48,3	2,01	0,33	4,471	2,42	2,64	0,44	5	5,29	0,82	1,14	0,89	2,41	31	2,29	6	3,79	126	2,64	64	8,55	100	6,49	0,56	4,22	4,8	1,87

	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
Tilos 10/03	297	8,19	53,9	0,27	60,1	1,29	38	5,32	11,07	0,18	2,396	0,82	1,74	2,40	4,63	0,87	0,693	2,54	2,89	2,69	0,78	2,55	9,2	0,70	1,40	2,20
Tilos 11/03	286	12,52	41,7	0,41	49,1	1,85	41	22,74	7,96	0,35	1,856	1,27	1,32	4,79	3,51	1,52	0,544	17,71	2,46	3,46	0,62	1,35	7,3	1,19	1,41	2,87
Tilos 12/03	282	2,86	43,8	0,38	52,3	1,76	35	25,09	8,81	0,30	1,988	0,64	1,43	0,97	3,79	5,20	0,552	18,39	2,71	0,83	0,69	1,19	7,8	1,01	1,30	2,92
Tilos 13/03	795	4,65	37,6	0,41	64,4	1,42	31	21,53	6,19	0,33	1,590	0,65	1,00	1,25	3,35	6,23	0,454	4,55	4,24	2,12	0,93	2,81	9,4	0,81	1,52	2,52
Tilos 14/03	715	4,86	42,6	0,43	65,9	1,42	32	27,21	7,31	0,33	1,763	1,36	1,13	4,77	3,61	6,36	0,426	5,68	4,40	2,62	0,97	2,91	9,5	0,97	1,53	2,81
Tilos 15/03	722	5,72	42,2	0,45	66,9	1,52	39	27,09	7,10	0,36	1,700	1,41	1,10	5,61	3,26	1,59	0,486	5,02	4,51	0,62	0,96	2,55	9,7	0,90	1,53	2,86
TiBims 13/03 klein	446	22,62	20,5	2,91	34,6	2,10	n.d.	n.d.	2,32	0,99	0,275	21,39	0,30	25,37	1,51	26,23	n.d.	n.d.	1,93	12,71	1,89	6,04	15,0	2,36	4,34	13,69
TiBims 13/03 groß	504	10,96	24,8	1,63	44,2	3,13	n.d.	n.d.	2,46	1,67	0,344	4,19	0,26	7,34	1,57	5,25	n.d.	n.d.	2,82	5,65	1,97	1,70	15,7	1,21	4,43	2,63
TiBims 14/03	350	5,76	31,9	1,71	37,9	1,71	n.d.	n.d.	3,92	1,88	0,753	7,39	0,54	5,01	2,28	27,09	n.d.	n.d.	1,53	19,30	1,40	6,25	11,9	1,71	4,29	9,57
TiBims 15a/03	523	11,08	19,1	1,41	31,1	6,48	n.d.	n.d.	1,92	2,65	0,345	6,16	0,25	28,33	1,12	9,18	n.d.	n.d.	1,78	3,17	1,49	6,29	12,1	0,91	3,56	4,57
TiBims 15c/03	405	6,91	22,9	2,94	39,6	7,33	n.d.	n.d.	2,35	1,79	0,267	9,25	0,31	10,32	1,87	7,88	n.d.	n.d.	2,60	9,04	1,75	3,21	15,0	1,01	5,13	3,97
TiBims 15d/03	498	6,99	41,6	0,73	66,9	1,47	14	15,68	3,04	0,88	0,334	5,50	0,36	11,02	1,83	2,59	0,268	8,17	2,84	2,50	1,82	1,92	20,4	0,54	4,85	1,55

Anhang 5

Ergebnisse der Analysen der 5 mg SAT 5-Miniproben.

Alle Ergebnisse in mg/kg, ausgenommen Na, K und Fe in %.
Die Fehlerangabe bezieht sich auf den Fehler der Zählstatistik (±1σ).

Proben-name	Proben-einwaage (mg)	Na	err. %	K	err. %	Sc	err. %	Cr	err. %	Fe	err. %	Co	err. %	Zn	err. %	As	err. %	Rb	err. %	Sr	err. %	Zr	err. %	Sb	err. %	Cs	err. %
Fünf 1	5,7	2,98	0,22	2,40	4,75	7,01	0,32	3	8,76	1,60	0,79	2,28	1,55	50	1,99	2	18,36	109	2,96	n.d.	n.d.	291	3,35	0,33	21,67	3,1	4,24
Fünf 2	4,3	3,14	0,24	2,54	2,77	7,77	0,37	n.d.	n.d.	1,78	0,87	2,41	1,74	54	2,23	2	11,39	115	2,81	n.d.	n.d.	293	3,96	0,38	25,20	3,2	1,32
Fünf 3	5,3	3,06	0,23	2,40	2,66	6,87	0,35	3	9,35	1,56	0,84	2,23	1,63	50	2,04	2	9,27	109	3,04	n.d.	n.d.	267	14,13	0,26	8,48	3,0	4,22
Fünf 4	5,2	2,96	0,24	2,42	8,84	6,82	0,35	n.d.	n.d.	1,56	0,80	2,16	1,68	47	2,17	3	14,30	106	1,24	n.d.	n.d.	250	3,96	0,36	9,12	3,0	1,24
Fünf 5	5,5	2,81	0,26	2,29	2,84	6,66	0,35	2	14,23	1,52	0,84	2,08	3,79	49	2,04	2	8,38	107	1,22	n.d.	n.d.	284	14,49	0,34	6,93	2,9	1,22
Fünf 6	5,3	2,78	0,27	2,36	10,50	6,73	0,36	4	41,65	1,53	0,80	2,18	1,66	50	2,09	3	18,05	105	1,26	n.d.	n.d.	241	4,07	0,34	7,05	3,0	3,87
Fünf 7	3,7	3,05	0,31	2,21	13,93	7,12	0,42	2	53,28	1,62	0,97	2,29	5,02	50	2,51	2	16,31	105	1,54	n.d.	n.d.	277	15,99	0,34	8,54	3,0	4,87
Fünf 8	5,0	3,03	0,28	2,44	10,27	7,02	0,36	3	44,28	1,60	0,89	2,33	1,65	47	2,27	2	18,70	107	3,84	n.d.	n.d.	268	14,59	0,35	7,13	3,0	2,30
Fünf 9	3,7	3,14	0,32	2,56	13,77	7,11	0,42	6	6,41	1,63	1,05	2,49	1,84	52	2,42	3	10,48	114	1,46	n.d.	n.d.	231	20,01	0,39	7,75	3,0	1,46
Fünf 10	4,2	2,95	0,31	2,26	13,08	7,35	0,36	n.d.	n.d.	1,67	0,92	2,31	1,81	52	2,27	3	17,74	111	1,42	n.d.	n.d.	283	4,09	0,39	28,37	3,1	4,06
SAT5	142,8	3,28	0,06	2,41	2,88	8,22	0,06	2	3,52	2,11	0,14	3,82	0,53	54	0,39	3	3,65	103	0,27	n.d.	n.d.	257	3,48	0,26	1,66	2,8	0,90
SAT5 Glas	100,9	3,22	0,07	2,59	0,90	7,33	0,07	2	3,60	1,67	0,19	2,33	0,77	51	0,47	3	4,18	115	0,83	n.d.	n.d.	283	0,84	0,28	8,37	3,1	0,81

	Ba	err. %	La	err. %	Ce	err. %	Nd	err. %	Sm	err. %	Eu	err. %	Tb	err. %	Yb	err. %	Lu	err. %	Hf	err. %	Ta	err. %	Th	err. %	U	err. %
Fünf 1	570	7,64	27,8	1,87	63,3	1,81	24	11,14	5,52	1,58	0,891	3,89	0,96	1,84	4,73	5,73	0,763	2,46	7,99	1,72	0,85	4,94	19,9	0,64	4,49	4,98
Fünf 2	623	6,82	29,3	2,19	72,9	2,30	n.d.	9,39	5,50	0,57	0,966	8,69	1,03	2,04	5,47	1,53	0,832	2,76	8,69	1,70	0,89	1,96	22,1	0,68	5,20	5,25
Fünf 3	557	7,03	28,9	1,92	61,6	1,80	32	33,65	5,68	0,49	0,863	1,75	0,98	9,00	4,60	1,57	0,751	2,72	7,84	1,63	0,82	5,16	19,6	0,67	5,03	19,62
Fünf 4	545	2,46	27,7	2,01	63,4	1,85	n.d.	59,80	5,40	1,62	0,877	1,74	1,04	6,90	4,78	1,51	0,771	2,71	7,69	1,68	0,81	1,89	19,9	0,63	5,29	4,53
Fünf 5	573	1,89	26,2	1,92	60,6	2,18	20	14,47	5,32	1,41	0,844	4,11	0,99	1,80	4,91	5,66	0,731	9,41	7,53	1,71	0,83	4,54	19,7	0,60	5,65	11,35
Fünf 6	554	9,32	25,6	0,87	63,2	0,59	26	11,75	5,02	1,61	0,867	4,36	1,00	1,82	4,95	1,47	0,765	2,89	7,82	1,54	0,84	4,82	20,0	0,69	4,32	5,05
Fünf 7	546	2,55	28,9	2,40	64,7	2,51	n.d.	n.d.	5,41	1,79	0,891	5,67	0,92	2,37	4,77	1,89	0,806	3,52	8,05	2,93	0,84	5,93	20,0	0,90	4,98	5,37
Fünf 8	543	2,20	28,6	2,13	65,0	2,14	23	14,22	5,39	1,54	0,880	4,25	0,99	6,46	4,92	1,55	0,865	10,84	8,04	0,64	0,85	1,88	20,2	0,68	5,37	4,40
Fünf 9	582	7,98	29,0	2,15	64,6	2,38	n.d.	49,66	5,76	1,61	0,914	4,50	1,10	2,07	4,93	1,85	0,773	3,92	7,88	2,08	0,85	5,90	20,0	0,84	5,29	15,49
Fünf 10	567	28,48	27,8	0,94	69,2	2,04	24	15,45	5,24	1,85	0,939	4,29	1,04	7,31	5,00	7,09	0,846	3,39	8,40	1,85	0,85	6,15	21,1	0,68	4,52	5,65
SAT5	546	1,94	28,6	0,38	59,4	0,37	27	2,88	5,75	0,29	0,968	0,67	0,96	0,40	4,82	0,31	0,749	0,79	7,42	0,36	0,81	0,92	18,6	0,14	4,76	0,91
SAT5 Glas	586	3,04	30,1	0,44	65,8	0,42	26	3,37	5,80	0,37	0,926	0,73	1,02	1,96	5,28	0,33	0,808	0,87	8,33	0,38	0,87	0,94	20,9	0,16	5,14	1,02

Lebenslauf von Georg Steinhauser

Persönliche Daten:

Name:	Mag. rer. nat. Georg Steinhauser
Geburtsdatum, -ort:	12.01.1979, Wien
Anschrift:	1190 Wien, Silbergasse 59d/8

Bildungsweg:

1989-1997	AHS: Schottengymnasium der Benediktiner in Wien Reifeprüfung am 20.06.1997
Okt.1998 - Jän.2003	Studium der Chemie an der Universität Wien (9 Semester) Abschluß des Studiums am 23.01.2003 mit Auszeichnung
2003-2005	Doktoratsstudium der technischen Wissenschaften an der TU Wien (Atominstitut der Österreichischen Universitäten, Abt. f. Radiochemie)

Auszeichnungen und Tätigkeiten:

1997	3. Preis bei der Österreichischen Chemieolympiade (Wienwettbewerb)
1997	„Max-Perutz-Sonderpreis für die beste biochemische Arbeit des Jahres 1997" für die Fachbereichsarbeit „Die chemische Evolution"
1997/98	Grundwehrdienst beim Österreichischen Bundesheer. Verwendung als „Militärisch-wissenschaftlicher Experte" (MilwEx). Verfassen einer umfangreichen Arbeit aus dem Bereich der industriellen Chemie für den österreichischen Katastrophenschutz.
2001	„Genius 2001" - Forschungspreis für die beste Studentenarbeit mit dem Titel „Optimierung des Solvay-Prozesses"
2001-2003	Tutor am Institut für Anorganische Chemie
2003	3. Preis beim österreichweiten Wettbewerb „Innovation Lab 2003" für die Diplomarbeit und das Projekt „Ökologische Optimierung des Solvay-Prozesses"
Seit Sept. 2003	Anstellung als Projektmitarbeiter bei Prof. Bichler am Atominstitut
Seit 2004	Vorstandsmitglied der Österreichischen Gesellschaft für Umwelt- und Radiochemie (ASER)

Besondere Kenntnisse:

1998	Ausbildung zum Sprengtechniker an der Universität für Bodenkultur
2001	Sonderausbildung für Unterwassersprengungen
2002	Sonderausbildung für Groß- und Tiefbohrlochsprengungen
2002	Ausbildung zum Pyrotechniker für die Klassen III und IV
2000, 2001	Grund- und Fortgeschrittenenkurs für Glasblasen an der Technischen Universität Wien

Fremdsprachenkenntnisse:

Englisch	fließend (5 Aufenthalte in den USA, Großbritannien und Irland)
Spanisch	sehr gute Kenntnisse (insgesamt 10 Aufenthalte in Spanien und der Karibik, davon sechs Mal als Aufsichtsperson der Spanischgruppe des Schottengymnasiums)
Russisch	gute Kenntnisse (Rußlandaufenthalte, Reifeprüfungsfach)
Portugiesisch	Grundkenntnisse
Französisch	Grundkenntnisse